Entwicklung eines thermodynamischen Modells für Zink, Blei und Cadmium in salinaren Lösungen

GRS - 219

Gesellschaft für Anlagen-
und Reaktorsicherheit
(GRS) mbH

Entwicklung eines thermodynamischen Modells für Zink, Blei und Cadmium in salinaren Lösungen

Sven Hagemann

Januar 2013

Anmerkung:

Die diesem Bericht zugrunde liegenden Arbeiten wurden mit Mitteln des Bundesministeriums für Bildung und Forschung (BMBF) unter dem Förderkennzeichen 02 C 0710 gefördert.

Die Arbeiten wurden von der Gesellschaft für Anlagen- und Reaktorsicherheit (GRS) mbH durchgeführt.

Die Verantwortung für den Inhalt dieser Veröffentlichung liegt alleine bei dem Autor.

GRS - 219
ISBN 3-931995-89-5

Keywords:
Datenbasis, Modellierung, Schwermetalle, Thermodynamik

Inhalt

1 Einleitung 1

1.1 Hintergrund und Zielsetzung 1

1.2 Thermodynamische Datenbasis für geochemische Modellrechnungen in salinaren Lösungen 2

1.3 Vorgehensweise 3

2 Isopiestische Untersuchung zink- und cadmiumhaltiger Lösungen 5

2.1 Experimentelle Grundlagen 5

2.2 Herstellung und Charakterisierung von Stammlösungen 6

2.2.1 $ZnCl_2$-Stammlösung 6

2.2.1.1 Herstellung 6

2.2.1.2 Chemische Analyse (Chlorid-Bestimmung) 7

2.2.1.3 Chemische Analyse (Zink-Bestimmung) 9

2.2.2 NaCl- und KCl-Stammlösungen 11

2.2.2.1 Herstellung 11

2.2.2.2 Chemische Analyse (gravimetrisch) 12

2.2.2.3 Berechnungen 12

2.2.3 $MgCl_2$- und $CaCl_2$-Stammlösungen 13

2.2.3.1 Herstellung 13

2.2.3.2 Chemische Analyse 14

2.2.4 $ZnSO_4$-Stammlösung 14

2.2.4.1 Herstellung 14

2.2.4.2 Chemische Analyse (gravimetrisch) 15

2.2.5 $MgSO_4$-Stammlösung 15

2.2.5.1 Herstellung 15

2.2.5.2 Chemische Analyse (gravimetrisch) 15

2.3 Vorbereitung der Ansätze für isopiestischen Messungen 15

2.3.1 Vorbereitung der Proben für die erste Messung 15

2.3.2 Herstellung der Lösungen für die Folgemessungen 17

2.4 Herstellung der camiumhaltigen Stammlösungen 19

2.4.1 $CdCl_2$-Stammlösung 19
2.4.2 $CdSO_4$-Stammlösung 20
2.4.3 Weitere Stammlösungen ($MgCl_2$, $CaCl_2$, NaCl, KCl, $MgSO_4$) 20
2.4.4 Umrechnung von Konzentrationen in Wasseraktivitäten 21
2.5 Wasseraktivität zinkhaltiger Systeme 21
2.5.1 Das System $ZnCl_2 – H_2O$ 21
2.5.2 Das System $ZnSO_4 – H_2O$ 24
2.5.3 Das System $ZnCl_2 – ZnSO_4 – H_2O$ 25
2.5.4 Das System $ZnCl_2 – NaCl – H_2O$ 27
2.5.5 Das System $ZnCl_2 – KCl – H_2O$ 31
2.5.6 Das System $ZnCl_2 – MgCl_2 – H_2O$ 35
2.5.7 Das System $ZnCl_2 – CaCl_2 – H_2O$ 38
2.5.8 Das quaternäre System $Zn,Na \mid Cl,SO_4 – H_2O$ 40
2.5.9 Das quaternäre System $Zn,K \mid Cl,SO_4 – H_2O$ 44
2.5.10 Das quaternäre System $Zn,Mg \mid Cl,SO_4 – H_2O$ 49
2.6 Cadmiumhaltige Systeme 54
2.6.1 Das System $CdCl_2 – H2O$ 54
2.6.2 Das System $CdSO_4 – H_2O$ 56
2.6.3 Das System $CdSO_4 – CdCl_2 – H_2O$ 57
2.6.4 Das System $CdCl_2 – MgCl_2 – H_2O$ 60
2.6.5 Das System $CdCl_2 – CaCl_2 – H_2O$ 62
2.6.6 Das quaternäre System $Cd,Na \mid Cl,SO_4 – H_2O$ 64
2.6.7 Das quaternäre System $Cd,K \mid Cl,SO_4 – H_2O$ 69
2.6.8 Das quaternäre System $Cd,Mg \mid Cl,SO_4 – H_2O$ 73

3 Ramanspektroskopische Untersuchung zink- und cadmiumchloridhaltiger Lösungen 79
3.1 Übersicht 79
3.2 Grundlagen der Raman-Spektroskopie 79
3.3 Beschreibung der eingesetzten Messtechnik und der Messwertaufbereitung 80
3.3.1 Eingesetzte Messtechnik und Messbedingungen 80

3.3.2 Messungen am Spektrometer T64000 82
3.3.3 Einfluss von apparativ bedingten Wellenzahlverschiebungen des depolarisierten gegenüber dem polarisierten Spektrum auf die Bestimmung des isotropen Spektrums 87
3.4 Erste Messungen zur Prüfung der spektroskopischen Trennung von Chlorokomplexen 94
3.4.1 Herstellen von Lösungen und Durchführung der Messungen 94
3.4.1.1 Herstellung der Lösungen: $Zn(ClO_4)_2$ Lösungen mit steigenden Mengen an LiCl 94
3.4.1.2 Herstellung der Lösungen: $Cd(ClO_4)_2$ Lösungen mit steigenden Mengen an LiCl 94
3.4.1.3 Durchführung der Messungen 95
3.4.2 Ergebnisse der Messungen in LiCl-Lösungen 95
3.4.3 Untersuchung der Untergrundbanden von Chlorid und Wasser 97
3.4.3.1 Herstellung der Lösungen: LiCl-Lösungen mit $NaClO_4$ als internem Standard 97
3.4.3.2 Raman-Spektren der LiCl Lösungen und Ergebnisse 97
3.5 Untersuchung der Raman-Spektren von Zink in Lösungen von NaCl, KCl, $MgCl_2$, und $CaCl_2$ 98
3.5.1 Messungen im System $Zn(ClO_4)_2 - NaCl - H_2O$ 98
3.5.2 Messungen im System $Zn(NO_3)_2 - KCl - H_2O$ 99
3.5.3 Messungen im System $Zn(ClO_4)_2 - MgCl_2 - H_2O$ 99
3.5.4 Messungen im System $Zn(ClO_4)_2 - CaCl_2 - H_2O$ 100
3.6 Raman-Spektren von Cadmium in Lösungen von NaCl, $MgCl_2$, $CaCl_2$ und KCl 101
3.6.1 Messungen im System $Cd(ClO_4)_2 - NaCl\text{-}H_2$ 101
3.6.2 Messungen im System $Cd(ClO_4)_2 - MgCl_2 - H_2O$ 102
3.6.3 Messungen im System $Cd(ClO_4)_2 - CaCl_2 - H_2O$ 103
3.6.4 Messungen im System $Cd(ClO_4)_2 - KCl - H_2O$ 104

4 Faktoranalytische Trennung überlagerter Spektren 105
4.1 Einleitung 105
4.2 Mathematische Behandlung spektrometrischer Messungen 106

4.3 Bestimmung der Anzahl der spektroskopisch aktiven Spezies 107
4.4 Transformation der abstrakten Eigenvektoren in physikalisch sinnvolle Spektrenvektoren: Evolving Factor Analysis (EFA) 111

5 Faktoranalytische Trennung der Spektren bleichloridhaltiger Lösungen 117
5.1 Frühere UV-Spektroskopische Untersuchungen von bleichloridhaltigen Lösungen 117
5.2 Faktoranalytische Spektrentrennung 120
5.2.1 Erste Auswertung: Bestimmung der Anzahl der Bleichlorospezies 120
5.2.2 Zusätzliches Strukturisomer (A) 123
5.2.3 Ein Komplex $[PbCl_5]^{3-}$ oder $[PbCl_6]^{4-}$ (B) 125
5.2.4 Veränderliche Banden (C) 126

6 Faktoranalytische Trennung der Ramanspektren cadmium- und zinkchloridhaltiger Lösungen 129
6.1 Cadmiumchloridhaltige Lösungen und die Bildung von Cadmiumchlorokomplexen 129
6.2 Ramanspektroskopische Quantifizierung der Komplexbildung 130
6.3 Faktoranalytische Auswertung der Ramanspektren von zinkchloridhaltigen Lösungen 134
6.3.1 Bisheriger Kenntnisstand 134
6.3.2 Frühere Ramanspektroskopische Messungen 135
6.3.3 Eigene Messungen: Anzahl der Faktoren und Zuordnung der Spektren 137
6.3.4 Lage und Form der Raman-Spektren von $[Zn(H_2O)_6]^{2+}$ und Zinkchlorokomplexen 138
6.3.5 Zinkspeziation in LiCl- und NaCl-Lösungen 139
6.3.6 Zinkspeziation in $CaCl_2$-Lösungen 141
6.3.7 Zinkspeziation in $MgCl_2$-, und KCl-Lösungen 143

7 Thermodynamisches Modell für Cadmium in salinaren Lösungen. 145
7.1 Entwicklung eines Parametersatzes für Cadmium unter Berücksichtigung der Komplexbildung 145
7.1.1 Berücksichtigung der Komplexbildung 145

7.1.2 Ergebnisse der Raman-Messungen und Speziationsmodell 145
7.2 Entwicklung eines Parametersatzes für Cadmium ohne Berücksichtigung der Komplexbildung 149
7.3 Notwendige Elektrodenpotentiale zur Auswertung potentiometrischer Untersuchungen 150
7.3.1 Die Chlorid-Elektroden Hg_2^{2+} | Hg_2Cl_2 | Hg und AgCl | Ag 150
7.3.2 Die Sulfat-Elektroden Hg_2^{2+} | Hg_2SO_4 | Hg und Pb^{2+} | $PbSO_4$ | Pb(Hg, 2-Phasen 150
7.3.3 Die Cadmium-Amalgam-Elektrode 151
7.4 Das binäre System $CdCl_2 – H_2O$ 154
7.4.1 Dampfdruckmessungen 154
7.4.2 Potentiometrische Messungen 155
7.4.3 Löslichkeit von $2CdCl_2 \cdot 5H_2O$ 156
7.5 Das binäre System $CdSO_4 – H_2O$ 158
7.5.1 Dampfdruckmessungen 158
7.5.2 Potentiometrische Messungen 159
7.5.3 Gesättigte Cadmiumsulfatlösung 161
7.6 Das binäre System $Cd(ClO_4)_2 – H_2O$ 161
7.6.1 Gesättigte Cadmiumperchloratlösung 162
7.6.2 Das binäre System $Cd(NO_3)_2 – H_2O$ 163
7.7 Das System $CdCl_2 – CdSO_4 – H_2O$ 164
7.8 Das System $CdCl_2 – NaCl – H_2O$ 165
7.9 Das System $CdCl_2 – KCl – H_2O$ 167
7.10 Das System $CdCl_2 – MgCl_2 – H_2O$ 168
7.11 Das System $CdCl_2 – CaCl_2 – H_2O$ 169
7.12 Das System $CdCl_2 – LiCl\text{-}H_2O$ 170
7.13 Das System $CdSO_4 – Na_2SO_4 – H_2O$ 171
7.14 Das System $CdSO_4 – K_2SO_4 – H_2O$ 172
7.15 Das System $CdSO_4 – MgSO_4 – H_2O$ 174
7.16 Das System $CdSO_4 – CaSO_4 – H_2O$ 174
7.17 Systeme mit Chlorid und Sulfat 176
7.18 Die Systeme $NaClO_4 – H_2O$ und $LiClO_4 – H_2O$ 178

7.19 Das System $NaCl - NaClO_4 - H_2O$ ... 182
7.20 Ergebnisübersicht ... 182

8 Thermodynamisches Modell für Zink in salinaren Lösungen ... 185
8.1 Das binäre System $ZnCl_2 - H_2O$ ... 185
8.1.1 Dampfdruckmessungen ... 185
8.1.2 Potentiometrische Messungen ... 186
8.1.3 Auswertung ... 187
8.1.4 Festphasen ... 189
8.2 Das binäre System $ZnSO_4 - H_2O$ ... 190
8.2.1 Dampfdruckmessungen ... 190
8.2.2 Potentiometrische Messungen ... 191
8.2.3 Auswertung ... 192
8.2.4 Festphasen ... 194
8.3 Das binäre System $Zn(ClO_4)_2 - H_2O$ ... 195
8.4 Das binäre System $Zn(NO_3)_2 - H_2O$ ... 196
8.5 Das System $ZnCl_2 - ZnSO_4 - H_2O$ ... 197
8.6 Das System $ZnCl_2 - NaCl - H_2O$ ... 199
8.7 Das System $ZnCl_2 - KCl - H_2O$ ... 201
8.8 Das System $ZnCl_2 - MgCl_2 - H_2O$ ... 203
8.9 Das System $ZnCl_2 - CaCl_2 - H_2O$ ... 204
8.10 Das System $ZnSO_4 - Na_2SO_4 - H_2O$ ... 206
8.11 Das System $ZnSO_4 - K_2SO_4 - H_2O$ ... 207
8.12 Das System $ZnSO_4 - MgSO_4 - H_2O$ ... 210
8.13 Das System $ZnSO_4 - CaSO_4 - H_2O$ ... 211
8.14 Weitere Verbindungen ... 213
8.15 Ergebnisübersicht ... 213

9 Thermodynamische Eigenschaften von Verbindungen des Cadmiums ... 215
9.1 Bildung von Hydroxokomplexen ... 215
9.1.1 Übersicht und Vorgehensweise ... 215
9.1.2 Die Bildung des Hydroxokomplexes $[CdOH]^+$ ... 216

9.1.3 Die Hydroxide und Oxide des Cadmiums 218
9.1.4 Löslichkeitskonstante für gealtertes Cadmiumhydroxid, [β-$Cd(OH)_2$ inaktiv] 219
9.1.5 Der Komplex $[Cd(OH)_2]^0$ 222
9.1.6 Der Komplex $[Cd(OH)_4]^{2-}$ und das System NaOH-$Cd(OH)_2$-H_2O 225
9.1.7 Das System KOH-$Cd(OH)_2$-H_2O 230
9.1.8 Das System $Cd(OH)_2$-$Ca(OH)_2$-H_2O 232
9.2 Verbindungen mit Carbonat 232
9.2.1 Cadmiumcarbonat (Otavit) 232
9.2.2 Cadmiumcarbonatokomplexe: Übersicht 234
9.2.3 Der Cadmiumhydrogencarbonatokomplex $[CdHCO_3]^+$ 235
9.2.4 Die Cadmiumcarbonatokomplexe $[CdCO_3]^0$ und $[Cd(CO_3)_2]^{2-}$ 236
9.2.5 Hydroxocarbonatokomplexe 240
9.2.6 Weitere neutrale Cadmiumcarbonate 240
9.2.7 Basische Cadmiumcarbonate 241
9.3 Verbindungen mit Chlorid 241
9.3.1 Hydroxochlorokomplexe 241
9.3.2 Basische Chloride 242
9.4 Verbindungen mit Sulfat 245
9.4.1 Sulfatokomplexe 245
9.4.2 Basische Cadmiumsulfate 245
9.4.3 Phasenfolge 247
9.4.4 Löslichkeitsuntersuchungen 248
9.4.5 Weitere Verbindungen 250
9.5 Ergebnisübersicht 250

10 Thermodynamische Eigenschaften von Verbindungen des Zinks ... 253
10.1 Die Hydroxokomplexe des Zinks 253
10.1.1 Übersicht und Vorgehensweise 253
10.1.2 Art und Anzahl der Hydroxokomplexe des Zinks 253
10.1.2.1 Struktur 255
10.1.2.2 Kinetische Effekte 255

10.1.3 Die verschiedenen Modifikationen des Zinkoxids und des Zinkhydroxids 255
10.1.4 Die Löslichkeit des Zinkhydroxids ε-$Zn(OH)_2$ (Wülfingit) 258
10.1.5 Die Löslichkeit von Zinkit (ZnO) 259
10.1.6 Die Löslichkeit weiterer Zinkhydroxide 262
10.1.7 Das System NaOH – ZnO/$Zn(OH)_2$ – H_2O 264
10.1.8 Das System KOH – ZnO/$Zn(OH)_2$ – H_2O und die Bestimmung der Komplexbildungskonstante für $[Zn(OH)_4]^{2-}$ 267
10.1.9 Die Komplexbildungskonstanten für die Komplexe $[ZnOH]^+$, $[Zn(OH)_2]^0$ und $[Zn(OH)_3]^-$ 271
10.1.10 Mehrkernige Hydroxokomplexe 277
10.1.11 Calciumzinkat 278
10.2 Chloridische Systeme 281
10.2.1 Basische Zinkchloride – Übersicht 281
10.2.2 Simonkolleit – $4Zn(OH)_2 \cdot ZnCl_2 \cdot H_2O$ 283
10.3 Sulfatische Systeme 284
10.3.1 Sulfatokomplexe 284
10.3.2 Basische Zinksulfate- Übersicht 285
10.3.3 Die Verbindung $3Zn(OH)_2 \cdot ZnSO_4 \cdot 4H_2O$ 285
10.3.4 Die Verbindung $4Zn(OH)_2 \cdot ZnSO_4 \cdot 3H_2O$ 286
10.4 Basische Zinkchloridsulfate 288
10.5 Carbonatische Systeme 289
10.5.1 Zinkcarbonat – Smithsonit 289
10.5.2 Weitere neutrale und saure Zinkcarbonate 291
10.5.3 Basische Carbonate 292
10.5.3.1 Hydrozinkit 292
10.5.3.2 Wassergehalt und Dimorphismus 293
10.5.3.3 Stabilität 294
10.5.3.4 Basische Zinkcarbonate mit gegenüber Hydrozinkit erhöhtem Carbonatanteil 295
10.5.3.5 Basische Zinkcarbonate mit gegenüber Hydrozinkit erhöhtem Hydroxidanteil 296

10.5.4 Carbonato- und Hydrogencarbonatokomplexe ... 298
10.6 Ergebnisübersicht ... 303

11 Thermodynamische Eigenschaften von Verbindungen des Bleis ... 305
11.1 Bildung von Hydroxokomplexen, Oxiden und Hydroxiden ... 305
11.1.1 Vorgehensweise ... 305
11.1.2 Art und Anzahl der Hydroxokomplexe des Bleis ... 305
11.1.3 Rechenweg zur Bestimmung der Komplexbildungskonstanten ... 307
11.1.4 Einkernige Komplexe in basischen Lösungen ... 308
11.1.5 Die Komplexe $[PbOH]^+$, $[Pb(OH)_2]^0$ und $[Pb(OH)_3]$ ... 310
11.1.6 Bleioxide und –Hydroxide ... 314
11.1.7 Die Löslichkeit der Bleioxide Lithargit und Massicot sowie von „Bleihydroxid“ in NaOH- und KOH-Lösungen und die Bestimmung der Komplexbildungskonstanten log $\beta_{1,3}$ ... 315
11.1.8 Die Komplexe $[Pb_2OH]^{3+}$ $[Pb_3(OH)_4]^{2+}$, $[Pb_3(OH)_5]^+$, $[Pb_4(OH)_4]^{4+}$ und $[Pb_6(OH)_8]^{4+}$ ... 321
11.1.9 Plumbite ... 321
11.1.10 Hydroxochlorokomplexe ... 321
11.1.11 Basische Chloride bei 25 °C Stabile Phasen: Übersicht ... 323
11.1.12 Laurionit Pb(OH)Cl ... 325
11.1.13 Blixit und Mereheadit – $3\,PbO{\cdot}PbCl_2{\cdot}x\,H_2O$ ... 327
11.1.14 $6\,PbO{\cdot}PbCl_2{\cdot}2\,H_2O$ ... 329
11.1.15 Weitere basische Bleichloride ... 330
11.2 Sulfatische Systeme ... 331
11.2.1 Basische Bleisulfate: Übersicht ... 331
11.2.2 $PbO{\cdot}PbSO_4$ (Lanarkit) und $3\,PbO{\cdot}PbSO_4{\cdot}H_2O$ ... 332
11.3 Bleicarbonat und Bleicarbonatokomplexe ... 334
11.3.1 Carbonato- und Carbonatohydroxokomplexe ... 334
11.3.2 Hydrogencarbonatokomplexe ... 338
11.3.3 Weitere neutrale Bleicarbonate ... 340
11.3.4 Basische Carbonate: Übersicht ... 341
11.3.5 Hydrocerussit ... 343
11.3.6 Plumbonacrit und $3PbCO_3{\cdot}2Pb(OH)_2$ ... 347

11.3.7 Weitere basische Bleicarbonate 349
11.3.8 Chlorocarbonate 351
11.3.9 Sulfatocarbonate 353
11.4 Ergebnisübersicht 354

12 Hilfsdaten 357
12.1 SIT-Parameter 357
12.2 Kohlensäuregleichgewicht und Autoprotolysekonstante der Kohlensäure und des Wassers in verschiedenen Medien 359
12.3 Bestimmung der Dichte von Salzlösungen 361
12.4 Korrekturterme zur Umrechnung von gemessenem pH in $-\log c_H$ bei verschiedenen Hintergrundsalzkonzentrationen [mol/kg] 362

13 Zusammenfassung 365

Literatur 369

Abbildungsverzeichnis 447

Tabellenverzeichnis 455

A Anhang: Zusätzliche Tabellen 467

A.1 Experimentell abgeleitete Blei-Speziation (6-Spezies-Modell) 467

A.2 Zusammensetzung der ramanspektroskopisch untersuchten Lösungen 471

1 Einleitung

1.1 Hintergrund und Zielsetzung

Die Einwirkung von Wässern auf oberirdische und untertägige Abfalldeponien bzw. andere Alt- und Umweltlasten wie Bergbaurückstandshalden u. ä. kann eine Mobilisierung von Schwermetallen und anderen Schadstoffen verursachen. Als Folge kann es zu einer Gefährdung von Grund- und Trinkwasserressourcen kommen. Zur Abschätzung des Risikopotentials ist eine möglichst genaue Kenntnis der beim Wasserzutritt ablaufenden physikalischen und chemischen Prozesse notwendig. Hierzu bedarf es nicht nur qualitativer Erfahrungen über Reaktions- und Transportphänomene, sondern vielmehr qualitativ hochwertiger und durch Experimente und qualifizierte Abschätzungen abgesicherte Daten, die eine quantitative Prognose der Schadstoffmobilisierung erlauben. Ein umfassendes Systemverständnis bildet in Verbindung mit einem belastbaren Prognosemodell auch das Instrumentarium, mit dem Strategien zur Minimierung bzw. Vermeidung solcher Freisetzungen entwickelt bzw. optimiert werden können.

Zu den gut mobilisierbaren Schwermetallen gehören Zink, Cadmium und Blei, die zum Teil in recht hohen Konzentrationen in Abfällen enthalten sind (BRASSER 1991) und in vielen Altlasten auftreten. Dabei können sich durch Auslaugung Lösungskonzentrationen einstellen, die oberhalb von verschiedenen Grenz- bzw. Richtwerten liegen.

Für schwach mineralisierte Lösungen mit Ionenstärken $I < 0{,}5$ mol/kg sind eine Reihe von geochemischen Prognosemodellen vorhanden, die für viele anorganische Schadstoffe bereits erfolgreich eingesetzt worden sind. Für höher konzentrierte Lösungen ist das Instrumentarium für eine geochemische Modellierung der ablaufenden Prozesse dagegen noch nicht so weit entwickelt, was im Wesentlichen auf die noch nicht vollständige Datenbasis für zink-, cadmium- und bleihaltige Lösungen hoher Ionenstärken zurückzuführen ist. Die Datenbasis weist insbesondere Lücken im neutralen und basischen pH-Bereich sowie bei der Berücksichtigung von Komplexen mit den Anionen salzhaltiger Lösungen auf.

Ziel des Vorhabens ist die Schaffung einer breit anwendbaren Datenbasis für die geochemische Modellierung von zink-, cadmium- und bleihaltigen Lösungen niedriger bis hoher Ionenstärke bei 25 °C auf der Grundlage der bereits geschaffenen Datenbasis, die bisher nur für den schwach sauren Bereich geeignet ist. Dazu werden Literaturdaten ausgewertet und fehlende Daten durch experimentelle Untersuchungen ermittelt.

Die Datenbasis soll für geologisch beeinflusste schadstoffhaltige Lösungen im pH-Bereich zwischen 2 und 12 verwendbar sein und die Speziation der Metallionen in Lösung, insbesondere ihre ausgeprägte Neigung zur Bildung von Chloro- und Hydroxokomplexen berücksichtigen. Die Löslichkeitskonstanten von Mineralphasen mit den Anionen Chlorid, Sulfat, Hydroxid und Carbonat wird auf der Grundlage einer kritischen Auswertung von Literatur- und Labordaten ermittelt. Mit diesem Vorhaben wird ein vielseitig einsetzbares Handwerkszeug zur geochemischen Modellierung von schadstoffbelasteten Fluiden geogenen Ursprungs geschaffen, das die Möglichkeit bietet, gegebenenfalls Abhilfemaßnahmen für Emissionsereignisse zu entwickeln bzw. zu optimieren.

1.2 Thermodynamische Datenbasis für geochemische Modellrechnungen in salinaren Lösungen

Geochemische Modellrechnungen auf der Grundlage der Gleichgewichts-Thermodynamik werden seit vielen Jahren erfolgreich zur Interpretation und Simulation von Zuständen und Prozessen in aquatischen Systemen angewandt (GRENTHE und PUIG-DOMENECH 1997). Mit ihrer Hilfe lässt sich z. B. klären, in welcher Speziationsform Wasserinhaltsstoffe vorliegen, ob thermodynamisch eine Fällung oder Auflösung bestimmter Minerale möglich ist oder wie sich die Wasserzusammensetzung beim Kontakt mit einer Festphase verändert.

Dazu müssen die thermodynamischen Aktivitäten aller beteiligten Reaktionspartner berechnet werden. Die Aktivität einer Spezies errechnet sich aus dem Produkt der jeweiligen Spezieskonzentration und des Aktivitätskoeffizienten. Dieser ist ein Korrekturfaktor, der die Abweichung vom idealen Verhalten einer Lösung beschreibt, und hängt seinerseits von der Lösungszusammensetzung ab. Ionische Lösungen weichen aufgrund der elektrostatischen Wechselwirkungen der Ionen stark vom idealen Verhalten ab. Während für verdünnte Lösungen verschiedene allgemeine und einfache Berechnungsmethoden auf der Basis der Gesamtionenstärke existieren (einfache und erweiterte Debye-Hückel-Ansätze), empfiehlt sich für Ionenstärken $I > 0{,}5$ mol/kg der Einsatz von Modellen auf der Basis spezifischer Wechselwirkungen zwischen den Lösungsbestandteilen. Für konzentrierte Salzlösungen besonders gut geeignet ist der in den 1970er Jahren von Pitzer und Mitarbeitern entwickelte Satz halbempirischer Formeln zur Berechnung der Aktivitäten der Lösungsbestandteile (eine gute zusammenfassende Darstellung findet sich in PITZER, 1991). Sie enthalten neben einem allge-

meinen Debye-Hückel-Term eine Reihe aus Messdaten ableitbarer empirischer Parameter, die sogenannten Pitzer-Koeffizienten.

Als Ausgangsbasis für alle weiteren Überlegungen dient die Datenbasis von HARVIE et al. (1984), mit der sich die chemischen Verhältnisse und physikalischen Eigenschaften von Lösungs-/Feststoffgleichgewichten des praktisch alle wesentlichen Grund- und Oberflächenwässer abdeckenden Systems H – Na – K – Mg – Ca – HCO_3 – CO_3 – Cl – SO_4 – OH – H_2O bei 25 °C mit großer Zuverlässigkeit beschreiben lassen.

Diese Datenbasis wurde bereits um Löslichkeitskonstanten und Pitzer-Ionenwechselwirkungskoeffizienten für neutrale bis saure zink-, cadmium- und bleihaltige Lösungen erweitert (HERBERT und MÖNIG 1996; HAGEMANN 1999; HERBERT et al. 1999). Trotz bedeutender Fortschritte zeigten sich auch Grenzen. In Übereinstimmung mit früheren Arbeiten (ANSTISS und PITZER 1991) zeigte sich, dass die Beschreibung der thermodynamischen Eigenschaften des Zinks wie auch des Cadmiums in chloridischen Lösungen ohne explizite Berücksichtigung von Komplexen nur sehr eingeschränkt möglich ist. Zwar konnten FILIPPOV et al. (1987, 1991) am Beispiel des Systems Na, Cd || Cl, SO_4 – H_2O zeigen, wie durch eine Erweiterung der Pitzer-Gleichungen auf die explizite Berücksichtigung von Chlorokomplexen verzichtet werden kann; nach Aussagen des Koautoren Herrn Rumjancev (priv. Mittl.) war aber schon eine Übertragung auf das analoge System K, Cd || Cl, SO_4-H_2O nur sehr eingeschränkt möglich.

1.3 Vorgehensweise

Das im vorherigen Abschnitt genannte übergeordnete Ziel der Schaffung einer breit anwendbaren Datenbasis lässt sich folgendermaßen strukturieren:

1. Entwicklung einer Datenbasis für neutrale bis saure salinare Lösungen, die Zink, Cadmium und Blei enthalten. Hierbei gilt zunächst die Annahme, dass die Bildung von Chloro- und Sulfatokomplexen nicht explizit zu berücksichtigen ist. Für Blei lagen dank HAGEMANN (1999) bereits alle notwendigen Daten vor. Für Zink und Cadmium wurden in HERBERT und MÖNIG (1996) konkrete Datenlücken identifiziert. Hierbei handelt es sich um die physikalisch-chemischen Eigenschaften ternärer chloridhaltiger Lösungssysteme, deren Kenntnis zur Bestimmung ternärer Wechselwirkungsparameter notwendig ist. Die bisherigen Auswertungen hatten gezeigt, dass Löslichkeitsversuche wegen der extrem hohen Löslichkeit von $ZnCl_2$ und $CdCl_2$ nicht zielführend sind, da sich hieraus keine Schlüsse für umweltrelevanten

ungesättigte Lösungen ableiten lassen. Die Untersuchung ungesättigter Lösungen lässt sich vorteilhaft mit isopiestischen Messungen bewerkstelligen. In geeigneten Fällen mit Zink- und Cadmiumsulfaten erfolgten auch Löslichkeitsversuche.

2. Untersuchung der Komplexbildung von Zink, Blei und Cadmium mit Chlorid. Zu Bleichlorokomplexen lag hier bereits von HAGEMANN (1999) eine genaue Untersuchung vor. Es sollte geprüft werden, ob durch die Anwendung fortgeschrittener mathematisch-statistischer Verfahren auf UV-Messungen eine Verbesserung der Beschreibung der Chlorokomplexbildung möglich ist. Chlorokomplexe von Zink und Cadmium lassen sich hingegen besser mit Hilfe der Raman-Spektroskopie untersuchen. Die bisher in der Literatur veröffentlichten Daten waren für eine tiefergehende Auswertung nicht hinreichend. Hierauf aufbauend und in Kombination mit den unter Punkt 1 gesammelten Messdaten sollte dann versucht werden einen Parametersatz für die Wechselwirkung der Chlorokomplexe mit den Kationen des hexären ozeanischen Systems zu entwickeln

3. Erstellung einer konsistenten thermodynamischen Datenbasis für Verbindung von Zink, Blei und Cadmium mit Oxid, Hydroxid, Carbonat, sowie basische Chloride, Sulfate und Carbonate. Alle festen Verbindungen dieses Typs sind schwer löslich, lassen sich also bereits in verdünnten Lösungen untersuchen, in der die Anwendung des Pitzer-Formalismus i. A. noch nicht nötig ist. Aus diesem Grunde wird nur – und das auch nur in beschränktem Maße – auf die Ergebnisse aus Punkt 1 zurückgegriffen.

2 Isopiestische Untersuchung zink- und cadmiumhaltiger Lösungen

2.1 Experimentelle Grundlagen

Das Ziel isopiestischer Messungen ist die Bestimmung der Wasseraktivität einer oder einer Reihe von Lösungen. Das experimentelle Grundprinzip besteht darin, dass in einem geschlossenen Behältnis (z. B. einem Edelstahl-Topf) zwei oder mehr wässrige Lösungen in getrennten kleineren Gefäßen dadurch in ein thermodynamisches Gleichgewicht gebracht werden können, indem sie untereinander so lange Wasser über die Atmosphäre austauschen, bis der Wasserdampf-Partialdruck über allen Lösungen und damit deren Wasseraktivität in allen Gefäßen gleich ist. Ist die Wasseraktivität einer Lösung bekannt oder berechenbar, so gilt dieser Wert für alle anderen Lösungen ebenfalls.

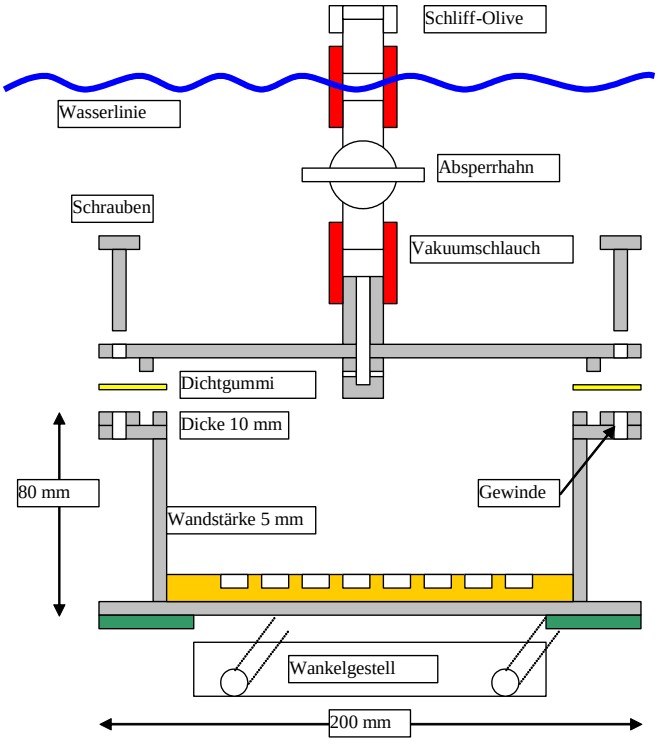


Abb. 2.1 Aufbau eines isopiestischen Topfes

Für die isopiestischen Messungen in dieser Arbeit wurde ein durch einen Deckel verschließbarer Stahltopf verwendet (Abb. 2.1), der mit Hilfe eines Wasserbades auf 25,0 °C temperiert wurde. Er enthielt mehrere lösungsgefüllte Tiegel aus Tantal, wel-

che einerseits sehr korrosionsresistent auch gegenüber stark salzhaltigen Lösungen, andererseits ausreichend gut wärmeleitendsind. Zur Beschleunigung der Gleichgewichtseinstellung wird der gesamte Topf dauerhaft geschwenkt.

Die Auswertung des Versuches erfolgt ausschließlich über Wägungen. Ist die Zusammensetzung der eingesetzten Lösungen genau bekannt, so lässt sich die Zusammensetzung der am Versuchsende erhaltenen Lösungen durch Bestimmung der Gewichtsdifferenz (durch Wasserverlust oder -zunahme) leicht und genau bestimmen. Die Wasseraktivität wird durch den Einsatz von Referenzlösungen ermittelt. Für diese (NaCl, KCl, $CaCl_2$ oder H_2SO_4) liegen bereits sehr genaue Messdaten vor. Ist die Konzentration der Referenzlösung bei Versuchsende bekannt, lässt sich ihre Wasseraktivität berechnen. Wenn alle Lösungen im osmotischen Gleichgewicht sind, so entspricht die Wasseraktivität aller anderen Lösungen eben diesem Wert.

Die isopiestischen Versuche wurden in Zusammenarbeit mit dem Chemischen Institut der Universität St. Petersburg (Russland) von Herrn Rumjancev durchgeführt. Experimentelle Details insbesondere zum Ansetzen der verwendeten Stammlösungen und detaillierte Beschreibungen der Wägeprozeduren finden sich im Anhang (Kap. A Anhang: Zusätzliche Tabellen, S. 467 ff.).

2.2 Herstellung und Charakterisierung von Stammlösungen

2.2.1 $ZnCl_2$-Stammlösung

2.2.1.1 Herstellung

Als Ausgangssubstanzen wurden folgende Verbindungen eingesetzt:

- ZnO (suprapur, Merck)
- HCl (“special purity”), 10 % und 36 % wäßrige Lösung
- H_2O (bidest.)

Die Herstellung erfolgte angelehnt die Methode von RARD und MILLER (1984). Ein leichter Überschuß von ZnO (etwa 100 g) wurde mit 10 % HCl (etwa 800 ml) für einige Stunden bei etwa 60 °C behandelt und die entstandene Lösung filtriert. Die Zugabe

von 10 – 20 ml Wasser führte zu einer intensiven Ausfällung weißer Zinkhydroxy- und oxychloride. 36%ige HCl wurde tropfenweise unter fortdauerndem Rühren hinzugefügt, bis die Lösung keinen Niederschlag mehr zeigte. Die Lösung wurde darauf in einem offenen Becherglas auf 80 – 90 °C erhitzt, bis sie auf etwa die Hälfte des ursprünglichen Volumens eingedampft war (ca. 400 ml). Die Lösung wurde durch Zugabe von Wasser auf das alte Volumen verdünnt. Diese Prozedur (Wasserzugabe, Niederschlagstest, Ansäuern, Eindampfen, Rückverdünnen) wurde so lange wiederholt (etwa 20-mal) bis keine Niederschlagsbildung oder Trübung mehr zu beobachten war. Für diesen Vorgang wurden etwa zwei Wochen benötigt. Die Ausbeute waren etwa 700 ml einer 20%igen $ZnCl_2$-Lösung. Die Lösung war absolut klar, selbst nach einer Lagerzeit von mehr als einem Jahr und ergab selbst dann keine Trübung bei Wasserzugabe. Es hat sich gezeigt, dass die Herstellung kleinerer Stammlösungsmengen nicht praktikabel ist.

2.2.1.2 Chemische Analyse (Chlorid-Bestimmung)

Die Chlorid-Analyse erfolgte in Anlehnung an WILLIAMS (1979). Hierzu wurden folgenden Substanzen eingesetzt: $AgNO_3$ (p. a.) als 5%ige wäßrige Lösung, sowie HNO_3 (suprapure) als 35%ige und and 0,01%ige wäßrige Lösung.

Vorgehensweise:

1. Fünf Proben der Stammlösung werden in jeweils ein Wägegläschen gegeben. Der Chloridgehalt jeder Probe soll etwa 70 – 200 mg betragen.

2. Die Wägegläschen werden mit einem Deckel verschlossen und sofort gewogen. Es wird das Gewicht und die Masse der eingewogenen Lösung berechnet.

3. Die Proben werden quantitativ in Bechergläser überführt. 3 ml HNO_3 (35) und 100 – 150 ml Wasser (bidest.) werden hinzugefügt. Die gleiche HNO_3- und Wassermenge wird in ein getrenntes Becherglas zur Bestimmung desBlindwertes gegeben.

4. Ein geringer Überschuß an $AgNO_3$-Lösung wird bei Raumtemperatur langsam zu jedem Ansatz. Ab diesem Zeitpunkt ist jeder direkte Lichtkontakt des Ansatzes zu vermeiden (siehe auch: „Besondere Anmerkungen“).

5. Jeder Ansatz wird auf 90 – 95 °C erhitzt und 2 – 3 Minuten gerührt (bis zur vollständigen Coagluation des Niederschlages). Nach dieser Behandlung lässt man die

Lösungen abkühlen und nicht weniger als 1 – 2 Stunden an einem dunklen Ort stehen.

6. Die Niederschläge werden mit kalter 0,01 % HNO_3 gewaschen, dekantiert und über vorher gewogene Glasfritten filtriert. Der in die Fritten überführte Niederschlag wird so lange mit wäßriger, kalter 0,01 % HNO_3 gewaschen, bis das Filtrat keine positive Reaktion auf Ag^+ mehr zeigt (mit HCl).

7. Die Fritten werden jeweils 3 – 5 Stunden bei 95 – 98 °C und dann bei 130 – 180 °C getrocknet.

8. Anschließend lässt man die Fritten in einem Exsiccator abkühlen und wiegt anschließend. Aus den Ergebnissen werden das Gewicht und die Masse der AgCl berechnet (Als Dichte des festen AgCl wird 5,56 $g \cdot cm^{-3}$ angenommen).

Die Berechnung der Konzentration der $ZnCl_2$-Stammlösung erfolgte nach folgender Formel:

$$C_{ZnCl2} = 100 \cdot (136{,}296 / (2 \cdot 143{,}323)) \cdot (M_{AgCl} - M_{blank}) / M_{smp} \qquad (2.1)$$

M_{AgCl}	Masse des AgCl-Niederschlags
M_{blank}	Masse des Niederschlags im Blindversuch
M_{smp}	Masse der Stammlösungs-Probe
136,296	Molmassen von $ZnCl_2$
143,323	Molmassen von AgCl;
2	stöchimoetrischer Koeffizient von Cl in $ZnCl_2$.

Bemerkungen

1. Jedes Wägegläschen sollte einen dicht schließenden Deckel besitzen. Das Gläschen muss unmittelbar nach der Probenzugabe geschlossen werden (Vorgehensweise, Punkt 1). Die Vernachlässigung dieser Regel kann schwerwiegende Fehler verursachen.

2. Zur Umwandlung von Gewichte in Massen (Punkt 2) wird die Lösungsdichte benötigt. Diese ist entweder direkt zu bestimmen (z. B. über das Probenvolumen) oder aus geeigneten Tabellenwerken zu entnehmen (z. B. NOVOTNÝ und SÖHNEL, 1988).

3. Ab dem Zeitpunkt der der Niederschlagsbildung (Punkt 6) sollten alle Operation unter abgedunkelten Bedingungen vorgenommen werden. Tagelslicht und besonders Sonnenlicht muss absolut ausgeschlossen werden. Es wird sehr empfohlen

die Arbeiten in weichem weißem Licht durchzuführen (nicht aber im Licht von Leuchtstofflampen). Die Vernachlässigung dieser Regelist eine häufige Ursache schwerwiegender Fehler

4. Beim Überführen des Niederschlages in die Fritte (Punkt 6) sollte darauf geachtet werden, dass keine Niederschlagsreste (z. B. als Film) im Becherglas zurückbleiben. Falls doch vorhanden, müssen diese abgelöst und in die Fritte überführt werden

5. Vor ihrem Einsatz müssen die Fritte gewaschen, getrocknet und und unter den gleichen Bedingungen gewogen werden wie später nach Überführung des Niederschlags (Punkt 7 und 8).

6. Wegen der möglichen Kolloidbildung des AgCl-Niederschlags, sollte der Niederschlag mit kalter 0.01 % HNO_3 ausgewaschen werden. Das einfache abschließende Auswaschen mit kaltem Wasser ist erlaubt.

7. Nach der Trocknung sollte der AgCl-Niederschlag rein weiß mit einem allenfalls sehr schwachen violetten Ton sein. Falls der Niederschlag eine violette oder graue Tönung aufweist, ist die Analyse zu wiederholen.

2.2.1.3 Chemische Analyse (Zink-Bestimmung)

Folgende Chemikalien wurden eingesetzt:

- $(NH_4)_2HPO_4$ (p. a., 25 g auf 250 ml Wasser, sowie als 1 %-Lösung)
- NH_4OH (p. a., als 5 % wäßrige Lösung)
- Ethanol (p. a., als 50 Vol % wässrige Lösung)
- Methylrot (Säure-Base-Indikator, als 0,1 % Lösung in 60 % Ethanol)
- Phenolphthalein (Säure-Base-Indikator, als 0.1 % Lösung in 60 % Ethanol)

Durchführung

1. Fünf Proben der Stammlösung werden in fünf eingewogenen Wägegläschen gegeben. Der Zinkgehalt jeder Lösung sollte etwa 100 mg betragen.

2. Die Gläschen werden verschlossen und gewogen. Gewicht und Masse werden berechnet.

3. Die Proben werden quantitativ in Bechergläser überführt. Destilliertes Wasser (etwa 150 ml) werden zusammen mit 2 – 3 Tropfen Methylrot-Lösung hinzugefügt. Wäßrige Ammoniaklösung wird tropfenweise hinzugegeben (es fällt ein weißer Niederschlag), bis die rosa Frabe der Lösung nach gelb umschlägt (pH 6,2 – 6,8, siehe Anmerkungen). Dieselbe Prozedur wird auch an einem Becherglas mit Wasser, Indikator aber ohne Probe (Blindversuch) durchgeführt.

4. Jede Lösung wird fast bis zum Siedepunkt erhitzt und 30 ml frische $(NH_4)_2HPO_4$-Lösung werden langsam hinzugegeben. Nach etwa habstündigem Erhitzen bei 90 – 95 °C und mehrmaligem Rühren geht der Niederschlag in eine kristalline Form über und sammelt sich am Becherboden. Die Lösung sollte dabei gelb bleiben, nicht erneut rosa werden.

5. Die Bechergläser werden für 3 – 4 Stunden bei Raumtemperatur stehen gelassen.

6. Die Niederschläge werden mit 1 % wäßriger $(NH_4)_2HPO_4$-Lösung gewaschen und dekantiert. Anschließend wird der Niederschlag durch eingewogene Glas-Fritten abgesaugt und erneut mit 1 % wäßriger $(NH_4)_2HPO_4$-Lösung, bis es keine Reaktion mehr auf Chlorid gibt (mit HNO_3 + $AgNO_3$). Der Niederschlag wird abschließend einige male mit wäßrigem Ethanol gewaschen, um überschüssiges $(NH_4)_2HPO_4$- zu entfernen.

7. Die Fritten werden zunächst bei 95 – 98 °C und dann bei 150 °C für 3 – 5 Stunden getrocknet

8. Die Fritten werden im Exsikkator bei Wägetemperatur getrocknet. Das Gewicht und die Massen von $ZnNH_4PO_4$ werden bestimmt. Die Dichte von $ZnNH_4PO_4$ ist 3,75 $g \cdot cm^{-3}$.

Die Konzentration der Stammlösung c_{ZnCl2}, wird über folgende Formel erhalten:

$$C_{ZnCl2} = 100 \cdot (136{,}296 / 178{,}3986) \cdot (M_{ZnNH4PO4} - M_{blank}) / M_{smp} \qquad (2.2)$$

wobei $M_{ZnNH4PO4}$ die Masse des $ZnNH_4PO_4$-Niederschlages ist, M_{blank} ist die Masse des Niederschlages im Blindtest, M_{smp} ist die Masse der Probe der Stammlösung; 136.296 und 178.3986 sind die Molekularmassen von $ZnCl_2$ und $ZnNH_4PO_4$.

Besondere Bemerkungen

1. Die Wägegläschen sollten eine dichte Verschlusskappe haben und möglichst sofort nach der Probenahme geschlossen werden. Eine Nichtberücksichtigung dieser Regel kann erhebliche Fehler hervorrufen.

2. Um die Gewichte in Massen umzurechnen (Prozedur Punkt 2), werden die Lösungsdichten benötigt. Hierzu werden entweder die Probevolumina oder tabellierte Dichtewerte benötigt (z. B. aus der Arbeit NOVOTNÝ und SÖHNEL, 1988).

3. Der pH der Lösungen (Prozedur Punkt 3) sollte bei der Fällung kontrolliert werden. Die Löslichkeit des Niederschlages $ZnNH_4PO_4$ ist nur bei diesem Start-pH vernachlässigbar.

4. Nur frische $(NH_4)_2HPO_4$-Lösungen sollten verwendet werden (Prozedur – Punkt 4). Ihre Eignung wird auf folgende Weise geprüft: Zugabe weniger Tropfen Phenolphthalein-Lösung zur $(NH_4)_2HPO_4$-Lösung sollte eine sehr schwache rosa Färbung ergeben. Wenn die Färbung fehlt, sollte verdünnte wässrige NH_4OH-Lösung zugegeben warden bis die Färbung auftritt. Eine Lösung mit intensiver Färbung kann nicht verwendet werden.

5. Vor dem Waschen des Niedrschlages sollten die porösen Glasfilter ausgewaschen, getrocknet und unter den gleichen Umständen gewogen werden wie später mit Niederschlag gefüllt (Prozedur Punkt 7 und 8).

6. Statt den Niederschlag direkt zu wiegen, kann dieser auch bei 1000 °C zu $Zn_2P_2O_7$ calciniert und anschließend gewogen werden.

Das Verfahren ist beschrieben bei KOLTHOFF et al. (1969).

Die Konzentration der Stammlösung betrug $20{,}175 \pm 0{,}008$ Massen-% Chlorid und $20{,}178 \pm 0{,}008$ Massen-% Zink. Die durchschnittliche Konzentration betrug damit $20{,}177 \pm 0{,}008$ Massen-%.

2.2.2 NaCl- und KCl-Stammlösungen

2.2.2.1 Herstellung

Folgende Chemikalien wurden eingesetzt:

- NaCl (“special purity”, russisch)
- KCl (suprapur, Merck)
- H_2O (bidest.)

Etwa 10 g NaCl oder KCl wurden zu etwa 90 ml H_2O gegeben, gerührt und dann filitriert. Etwa 100 g der farblosen Lösung wurden für jedes Salz erhalten.

2.2.2.2 Chemische Analyse (gravimetrisch)

Prozedur

1. Mehrere Proben der Lösung werden in vorher eingewogene Wägegläschen gegeben. Der Gehalt an NaCl oder KCl sollte in jeder Probe etwa 150 – 400 mg betragen bei nicht mehr als 2 – 3 ml eingewogener Stammlösung
2. Die Gläschen werrden verschlossen und sofort gewogen. Gewicht und Masse werden berechnet.
3. Nach Trocknung bei 95 – 98 °C wurden die Gläschen bei 150 – 250 °C für nicht weniger als 2 – 3 Stunden erwärmt.
4. Die Wägegläschen warden im Exsikkator abgekühlt und dann gewogen. Gewicht und Masse des Salzes werden bestimmt. Die Dichten von NaCl und KCl sind 2,165 g cm^{-3} bzw. 1,985 g cm^{-3}.

2.2.2.3 Berechnungen

Die Konzentration der Salzlösung C_{MeCl} wird berechnet nach:

$$C_{MeCl} = 100 \cdot M_{salt} / M_{smp}, \qquad (2.3)$$

wobei M_{salt} die Masse des Salzes nach der Trocknung und M_{smp} die Masse der Lösungsprobe ist.

Bemerkungen

1. Vor der Probenahme (Prozedur Punkt 1) sollten die leeren Wägegläschen ebenso erwärmt und abgekühlt werden wie später mit Probe (Prozedur Punkt 3).

2. Jedes Wägegläschen sollte einen dicht schließenden Deckel besitzen. Das Gläschen muss unmittelbar nach der Probenzugabe geschlossen werden (Prozedur, Punkt 1). Die Vernachlässigung dieser Regel kann schwerwiegende Fehler verursachen.

3. Es sollten keine Lösungsmengen von mehr als 2 – 3 ml eingewogen und getrocknet werden (Prozedur, Punkt 1), da sonst Salz aus dem Glas „kriechen“ kann.

4. Zur Umwandlung von Gewichte in Massen (Punkt 2) wird die Lösungsdichte benötigt. Diese ist entweder direkt zu bestimmen (z. B. über das Probenvolumen) oder aus geeigneten Tabellenwerken zu entnehmen (z. B. NOVOTNÝ und SÖHNEL, 1988).

5. Man sollte nicht versuchen, die Lösungen schnell bei erhöhter Temperatur zu trocknen (Prozedur Punkt 3), da es sonst zum Verspritzen von Lösung kommen kann.

Die letztlich erhaltenen Lösungskonzentrationen betrugen:

- NaCl-Lösung 1 $9{,}0663 \pm 0{,}0037$ Massen-%
- NaCl-Lösung 2 $9{,}0512 \pm 0{,}0025$ Massen-%
- KCl-Lösung $10{,}595 \pm 0{,}004$ Massen-%.

2.2.3 $MgCl_2$- und $CaCl_2$-Stammlösungen

2.2.3.1 Herstellung

Folgende Chemikalien wurden eingesetzt:

- $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ (p. a., Merck)
- $CaCl_2 \cdot 4H_2O$ (suprapur, Merck)
- H_2O (bidest.)

Etwa 18,7 g $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ oder etwa 16,3 g $CaCl_2 \cdot 4H_2O$ wurden zu etwa 81 ml H_2O bzw. 84 ml H_2O unter ständigem Rühren gegeben. Die Lösung wurde filtriert. Etwa 100 ml klarer Lösung wurden für jedes Salz erhalten.

2.2.3.2 Chemische Analyse

Die chemische Analyse erfolgte über den Cl-Gehalt entsprechend der unter $ZnCl_2$ beschriebenen Methode.

Die Konzentration an $MgCl_2$ oder $CaCl_2$ in der Stammlösung (C_{MgCl2} bzw. C_{CaCl2}) wird folgendermaßen berechnet:

$$C_{MgCl2} = 100 \cdot (95{,}211 / (2 \cdot 143{,}323)) \cdot (M_{AgCl} - M_{blank}) / M_{smp}, \quad (2.4)$$

$$C_{CaCl2} = 100 \cdot (110{,}984 / (2 \cdot 143{,}323)) \cdot (M_{AgCl} - M_{blank}) / M_{smp}, \quad (2.5)$$

wobei M_{AgCl} die Masse des AgCl-Niederschlages, M_{blank} die Masse des Niederschlages beim Blindversuch, M_{smp} die Masse der Stammlösung und 95,211, 110,984 und 143,323 die Molekularmassen von $MgCl_2$, $CaCl_2$ und AgCl sind. 2 ist der stöchiometrische Koeffizient von Cl in $MeCl_2$.

Für die Stammlösungen wurden folgende Konzentrationen erhalten:

$MgCl_2$-Lösung:	$8{,}7427 \pm 0{,}0033$ Massen-%
$CaCl_2$-Lösung:	$9{,}9365 \pm 0{,}0033$ Massen-%

2.2.4 $ZnSO_4$-Stammlösung

2.2.4.1 Herstellung

Folgende Chemikalien wurden eingesetzt:

- $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ (p. a., Merck)
- H_2O (bidest.)

Die Einzelheiten der Herstellung sind identisch mit den Vorschriften zu $MgCl_2$ and $CaCl_2$.

2.2.4.2 Chemische Analyse (gravimetrisch)

Die Einzelheiten der Analyse entsprechen denen der NaCl- und KCl-Lösungen (s. o.), abgesehen von Punkt 3:

3. Nach Trocknung bei 95 – 98 °C wurden die Wägefläschchen bei 420 – 440 °C für nicht weniger als 3 – 4 Stunden erhitzt.

Die Dichte des trockenen wasserfreien Zinksulfats ist 3,74 $g \cdot cm^{-3}$.

Die Zusammensetzung der Stammlösung beträgt 24,554 ± 0,007 Gew.-%.

2.2.5 $MgSO_4$-Stammlösung

2.2.5.1 Herstellung

Folgende Chemikalien wurden eingesetzt:

- $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ (GR for analysis, Merck)
- H_2O (twice distilled)

Die Einzelheiten der Herstellung entsprechen denen der $ZnSO_4$-Stammlösung (s. o.).

2.2.5.2 Chemische Analyse (gravimetrisch)

Die Einzelheiten der Analyse entsprechen denen der $ZnSO_4$-Lösung. Die Dichte des festen wasserfreien $MgSO_4$ beträgt 2,66 $g \cdot cm^{-3}$. Die Konzentration der Stammlösung beträgt 18,864 ± 0,003 Gew.-%.

2.3 Vorbereitung der Ansätze für isopiestischen Messungen

2.3.1 Vorbereitung der Proben für die erste Messung

1. Die Lösungsmengen, die zur Herstellung einer Serie von Probelösungen notwendig sind, werden auf der Basis vorhandener Daten zur Wasseraktivität und der Konzentrationen der Stammlösungen berechnet. Hierbei wird angenommen, dass die Isoaktivitätslinien in ternären Systemen linear sind.

2. Die notwendige Anzahl der Tiegel wird gewaschen und getrocknet, und mit einem Deckel verschlossen. Diese werden entweder in Luft oder in einem Exsikkator über Wasser aufbewahrt.

3. Jeder Tiegel wird gewogen.

4. Die berechnete Menge der Referenzlösung (NaCl oder KCl) wird in zwei oder drei Tiegel vorgelegt und die Tiegel sofort gewogen (Referenzlösungen).

5. Die berechneten Mengen der Stammlösungen ($CdCl_2$, Metallchlorid, Metallsulfat) werden in zwei oder drei Tiegel vorgelegt und sofort gewogen. Diese Tiegel sind nicht zwingend notwendig, aber zum Vergleich der Daten mit anderen binären Messdaten sehr hilfreich (Tiegel mit binären Lösungen).

6. Die berechneten Mengen der Metallchlorid- oder Metallsulfat-Stammlösungen werden in die Tiegel gegeben und sofort gewogen. Die berechneten Mengen an Cadmium- oder Zinklösungen werden in die gleichen Tiegel gegeben und diese erneut gewogen (Tiegel mit ternären Lösungen).

7. Falls notwendig, wird Wasser in die Tiegel gegeben.

8. Die Tiegel werden ohne Deckel in den isopiestischen Topf gestellt. Der Topf wird evakuiert bis zu einem Restdruck von 22 – 25 mm Hg und der Topf in einen Thermostat gestellt.

9. Wichte und Massen der Stammlösungen und ihr Salzgehalt werden berechnet.

Berechnungen

Der Masse der gelösten Salze je Tiegel (m_{Salz1} und m_{Salz2}) wird mit folgenden Formeln berechnet:

$$m_{Salz1} = m_{SS_Salz1} \cdot c_{Salz1} / 100 \quad \text{and} \quad m_{Salz2} = {}^{m}{}_{SS_Salz2} \cdot c_{Salz2} / 100 \qquad (2.6)$$

Wobei m_{SS_Salz1} or m_{SS_Salz2} die Masse der hinzugefügten Stammlösung der jeweiligen Salzes und c_{Salz1} or c_{Salz2} die Massenkonzentrationen dieser Salz in ihren Stammlösungen sind.

Besondere Bemerkungen

1. Bei der Berechnung der Tiegelansätze (Punkt 1 oben) sollte die Gesamtmasse oder das Gesamtvolumen der Probe innerhalb von 0,5 – 2,0 g (oder ml) liegen.

2. Wenn eine mechanische Waage verwendet wird, sollten die Proben entsprechend ihrer Gesamtmasse sortiert und dann gewogen werden (Punkt 2 oben). Dies beschleunigt den Wägevorgang und vermeidet Fehler durch Verdunstung.

3. Die Lösungen sollten unmittelbar nach dem Wägen mit einem Deckel verschlossen werden. Eine Abweichung von dieser Regel ist eine Quelle ernsthafter Probleme (Punkte 4 – 6 oben)

4. Die benötigten Lösungsmengen sollten volumetrisch abgemessen werden (Punkte 4 – 6 oben). Es ist besser einen Volumenfehler zu vernachlässigen, dafür aber die Herstellung der Lösungen zu beschleunigen. Das Einwiegen sollte so sorgfältig wie möglich erfolgen.

5. Die Herstellung der Lösungen darf nicht unterbrochen werden, bis alle Tiegel im Topf im isopiestischen Topf sind.

6. Nach der Zugabe von Wasser ist ein Einwiegen nicht notwendig (Punkt 6 oben).

7. Das Entfernen der Luft aus dem isopiestischen sollte langsam erfolgen, um Sieden der Lösung und Verspritzen zu vermeiden (Punkt 7 oben). Im Falle recht konzentrierter Lösungen kann der Dampfdruck 20 – 22 mm Hg betragen.

2.3.2 Herstellung der Lösungen für die Folgemessungen

Folgemessungen sind Messungen mit gleichen Tiegeln aber mit nachträglicher Zugabe von Wasser. Hierdurch werden für einen ganzen Topf Lösungen geringerer Konzentration erreicht. Durch Evakuieren und damit Entzug von Wasser können hingegen Lösungen höherer Konzentration erreicht werden.

1. Nach Erreichen des isopiestischen Gleichgewichtes wird der Topf aus dem Thermostat genommen und mit einem Tuch getrocknet. Dann wird langsam Luft in den Topf gelassen und der Topf geöffnet.

2. Alle Tiegel werden so schnell wie möglich mit Deckeln verschlossen.

3. Die verschlossenen Tiegel werden bei Raumtemperatur in der Nähe der Waage aufbewahrt und nach Ablauf der minimalen Zeit für die thermische Equiblibrierung gewogen (z. B. 10 – 20 Minuten). Wenn vollkommen dichte Deckel verwendet werden, sollte sie für 2 – 5 Sekunden vor dem Wägen kurz geöffnent werden.

4. Wichte und Masse werden für jede Lösung bestimmt und dann die Massenkonzentration berechnent.

5. Um Folgepunkte oder Wasseraktivitätslinien für konzentrierte Lösungen zu erhalten werden die offenen Tiegel für eine vorbestimmte Zeit in einen Vakuum-Exsikkator mit Trocknungsmittel gestellt.

6. Um Folgepunkte oder Wasseraktivitätslinien für verdünnte Lösungen zu erhalten wird eine berechnete Menge Wasser in die Tiegel gegeben.

7. Die Tiegel werden ohne Deckel in den isopiestischen Topf gestellt. Der Topf wird evakuiert bis zu einem Restdruck von 22 – 25 mm Hg und der Topf in einen Thermostat gestellt

Berechnungen

Die Massenkonzentrationen der Salze in den Tiegeln, c_{Salz} werden durch folgend Formel berechnet:

$$c_{Salz} = 100 \cdot m_{Salz} / m_{Lösung} \qquad (2.7)$$

wobei $m_{Lösung}$ die Masse der Lösung nach Erreichen des iospiestischen Gleichgewichts ist und m_{Salz} die Masse des Salzes je Tiegel ist (entsprechend des Ansatzes). Die Aktivitäten und die osmotischen Koeffizienten von Wasser in den Referenzlösungen werden aus der Literatur entnommen:

- NaCl, KCl solutions: HAMER und WU (1972)
- $CaCl_2$ solutions: STAPLES und NUTTAL (1977)

Bemerkungen

1. Es sollte auf eine gründliche Entfernung der Thermostatflüssigkeit, besonders im Bereich des Übergangs zwischen Deckel und Topf geachtet werden (Punkt 1 oben).

2. Für die Umrechung von Wichten in Masse (Punkt 4) wird die Lösungsdichte benötigt. Für binäre Lösungen kann diese aus tabellierten Werten, z. B NOVOTNÝ und SÖHNEL (1988) entnommen werden. Bei ternären Lösungen wird die Dichte aus den Dichten der beteiligten binären Lösungen interpoliert.

3. Die Zeit, die im Exsikkator benötigt wird, um den Lösungen Wasser zu entziehen wird im Vorlauf experimentell bestimmt. The Wasserverlust in unseren Experimenten ist etwa 80 mg pro Stunde je Tiegel bei $CaCl_2$ als Trockungsmittel und einem Restluftdruck von 30 mm Hg und Raumtemperatur.

2.4 Herstellung der camiumhaltigen Stammlösungen

2.4.1 $CdCl_2$-Stammlösung

Herstellung

Als Ausgangssubstanzen wurden folgende Verbindungen eingesetzt:

- $2CdCl_2 \cdot 5H_2O$, “special purity” (Russisches Produkt),
- H_2O (bidest.)

Etwa 96,5 g $2CdCl_2 \cdot 5H_2O$ wurden zu etwa 150 ml H_2O unter ständigem Rühren gegeben. Anschließend wurde die Lösung filitriert. Es wurden etwa 250 g einer klaren, farblosen Lösung erhalten. Die chemische Analyse erfolgte über den Chloridgehalt (vgl. Kapitel 2.2.1, S. 6). Die Konzentration der Cadmiumchloridlösung wurde mit folgender Formel berechnet:

$$c_{CdCl2} = 100 \cdot (183{,}316 / (2 \cdot 143{,}323)) \cdot (m_{AgCl} - m_{blank}) / m_{smp}, \qquad (2.8)$$

M_{AgCl}	Masse des AgCl-Niederschlags
M_{blank}	Masse des Niederschlags im Blindversuch
M_{smp}	Probenmasse der Stammlösung
183,316	Molekularmassen von $CdCl_2$
143,323	Molekularmassen von AgCl
2	stöchiometrischer Koeffizient von Cl in $CdCl_2$.

Die verwendete Stammlösung hatte eine Konzentration von $31{,}130 \pm 0{,}008$ Massen-%.

2.4.2 $CdSO_4$-Stammlösung

Herstellung

Als Ausgangssubstanzen für die Herstellung der Cadmiumsulfat-Stammlösungen wurden verwendet:

- $3CdSO_4 \cdot 8H_2O$ (GR for analysis, Merck)
- H_2O (bidest.)

Etwa 27,6 g $3CdSO_4 \cdot 8H_2O$ wurden zu etwa 72,5 ml H_2O (bidest.) unter konstantem Rühren gegeben. Anschließend erfolgte Filtration. Es wurden etwa 100 g einer farblosen, klaren Lösung erhalten. Die chemische Analyse war weitgehend mit Eindampf-Methode für NaCl and KCl identisch (Kapitel 2.2.2, S. 11). Bei Punkt 3 der Prozedur wurde abweichend folgendermaßen vorgegangen:

3. Nach dem Trocknen bei 95 – 98 °C wurden die Wägegläschen bei 420 – 440 °C für nicht weniger als 3 – 4 Stunden erhitzt.

Als Dichte für wasserfreies $CdSO_4$ wurde 4,69 $g \cdot cm^{-3}$ angenommen. Die Stammlösung hatte eine Konzentration von 22,389 ± 0,006 Massen-%.

2.4.3 Weitere Stammlösungen ($MgCl_2$, $CaCl_2$, NaCl, KCl, $MgSO_4$)

Die Herstellung und Analyse der $MgCl_2$- und $CaCl_2$ -Stammlösungen erfolgte entsprechend 2.2.3, (S. 13). Die verwendeten Stammlösungen hatten eine Konzentration von 8,7479 ± 0,0029 ($MgCl_2$) und 9,9141 ± 0,0014 Massen-% ($CaCl_2$).

Die Natrium- und Kaliumchloridlösungen wurden entsprechend der Prozedur in Kapitel 2.2.2, (S. 11) hergestellt. Die eingesetzten Mengen betrugen abweichend 4,6 g NaCl auf 45,5 g H_2O und 2,6 g KCl auf 47,5 ml H_2O. Hieraus folgten folgende Konzentrationen 9,0061 ± 0,0015 (NaCl) and 5,2741 ± 0,0011 Massen-% (KCl).

Die Magnesiumsulfatlösung wurde entsprechend Kapitel 2.2.5 (S. 15) hergestellt. Die eingesetzten Massen betrugen 26,1 g $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ und 73,9 ml H_2O. Die Analyse erfolgte entsprechend der Prozedur für Cadmiumsulfat. Die Stammlösung hatte eine Konzentration von 12,745 ± 0,003 Massen-%.

2.4.4 Umrechnung von Konzentrationen in Wasseraktivitäten

Die Ableitung der Wasseraktivität der Gleichgewichtslösungen erfolgt über über die Konzentration der Referenzlösungen. Für diese (NaCl, KCl, $CaCl_2$ und H_2SO_4) existieren bereits umfangreiche und kritisch ausgewertete Kompilationen für thermodynamische Daten. Darin aufgeführt sind Regressionen um für eine gegebene Zusammensetzung die Wasseraktivität ausrechnen zu können. Je nachdem, welche Lösung als Referenz für die eigenen Messungen verwendet wurde, wurden die Regressionsgleichungen aus den folgenden Publikationen verwendet:

- NaCl: CLARKE und GLEW (1985)
- KCl: ARCHER (1999)
- $CaCl_2$: RARD und CLEGG (1997)

2.5 Wasseraktivität zinkhaltiger Systeme

2.5.1 Das System $ZnCl_2 – H_2O$

Zu diesem System lagen bereits zahlreiche Messungen vor. Im Zuge der Untersuchung einiger ternärer und quaternärer Systeme konnten wir noch einige Messpunkte hinzufügen (Tab. 2.1, Tab. 2.2, Abb. 2.2). Die Übereinstimmung der Literaturwerte untereinander und mit unseren neuen Messungen ist sehr gut. Eine nähere Besprechung erfolgt unter Kapitel 8.1 (S. 185). Für die Berechnung der in allen folgenden Daten-Tabellen aufgeführten osmotischen Koeffizienten wurde vollständige Dissoziation aller Elektrolyte angenommen.

Tab. 2.1 Experimentell bestimmte Wasseraktivitäten von $ZnCl_2$-Lösungen bei 25,0 °C (RUMJANCEV) I

Konzentration $ZnCl_2$ [mol/kg]	Konzentration der Stammlösung KCl [mol/kg]	Konzentration der Stammlösung NaCl [mol/kg]	Konzentration der Stammlösung $CaCl_2$ [mol/kg]	Wasseraktivität a_w [ ]	Osmotischer Koeffizient ϕ [ ]
0,5417	0,7469			0,9761	0,8255
1,0305		1,3006		0,9564	0,7995
1,0709	1,4231			0,9547	0,8013
1,1751	1,5488	1,4644		0,9507	0,7961
1,2883		1,5828		0,9465	0,7896
1,3707			1,0249	0,9431	0,7902
1,7074	2,2007			0,9297	0,7905
1,7203		2,0541		0,9294	0,7878
1,8205	2,3439	2,1718		0,9250	0,7924
1,9388		2,2940		0,9204	0,7918
2,1882		2,5791		0,9095	0,8025
2,4630	3,1977			0,8968	0,8181
2,5125		2,9519		0,8948	0,8187
2,7066	3,5567	3,1981		0,8848	0,8367
2,9267		3,4612		0,8740	0,8513
2,9862		3,5341		0,8710	0,8559

Tab. 2.2 Experimentell bestimmte Wasseraktivitäten von $ZnCl_2$-Lösungen bei 25,0 °C (RUMJANCEV) II

Konzentration $ZnCl_2$ [mol/kg]	Konzentration der Stammlösung KCl [mol/kg]	Konzentration der Stammlösung NaCl [mol/kg]	Konzentration der Stammlösung $CaCl_2$ [mol/kg]	Wasseraktivität a_w [ ]	Osmotischer Koeffizient ϕ [ ]
3,1578	4,2482	3,7544		0,8617	0,8722
3,4647	4,7434	4,1527		0,8446	0,9019
3,7075		4,4657		0,8309	0,9248
3,7197			2,3090	0,8298	0,9281
3,8692		4,6880		0,8209	0,9436
4,0102		4,8797		0,8123	0,9592
4,3042		5,2932		0,7933	0,9954
4,6995		5,8596		0,7668	1,0455
4,8106		6,0119		0,7595	1,0578
4,8765		6,1232		0,7542	1,0704
5,8235			3,5141	0,6861	1,1970
7,9718			4,7782	0,5257	1,4926
9,8878			5,9609	0,3952	1,7373
10,6829			6,4769	0,3502	1,8173
12,0756			7,5251	0,2799	1,9508
13,2062			8,4730	0,2343	2,0331

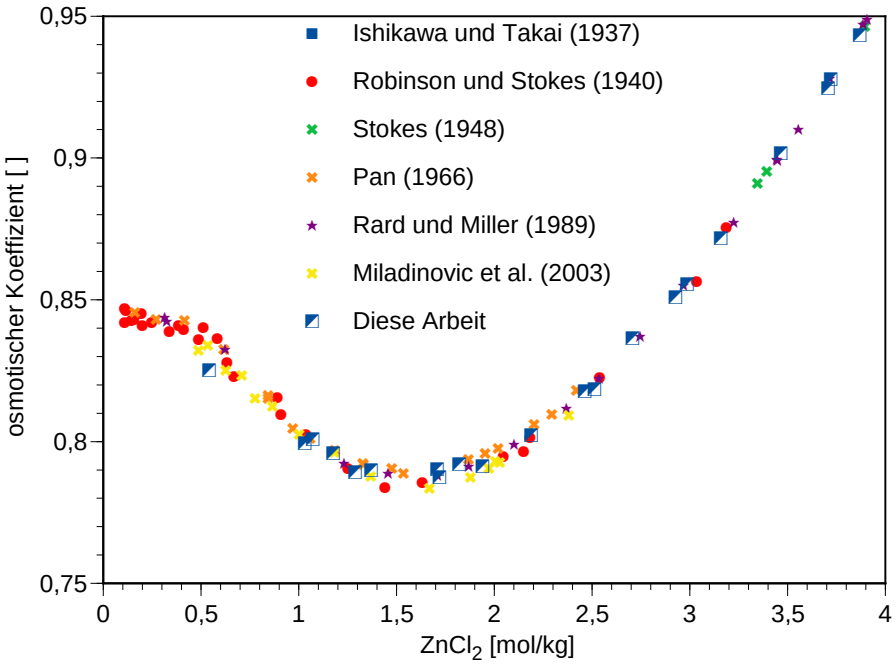


Abb. 2.2 Literaturdaten und eigene isopiestische Messungen im System $ZnCl_2$ – H_2O

2.5.2 Das System $ZnSO_4 – H_2O$

Zu diesem System lagen bereits zahlreiche Messungen vor. Im Zuge der Untersuchung einiger ternärer und quaternärer Systeme konnten wir noch einige Messpunkte hinzufügen (Tab. 2.3, Abb. 2.3). Die Übereinstimmung der Literaturwerte untereinander und mit unseren neuen Messungen ist sehr gut. Aus dem Rahmen fallen hingegen die stark streuenden Daten von TARTAR et al. (1941). Eine nähere Besprechung erfolgt unter Kapitel 8.2 (S. 190).

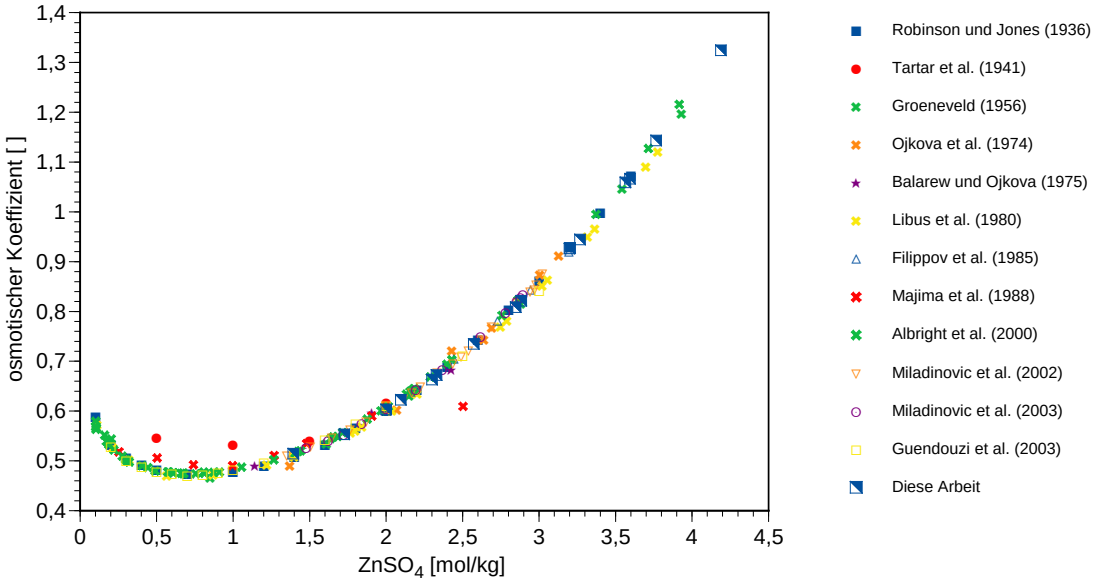


Abb. 2.3 Literaturdaten und eigene isopiestische Messungen im System $ZnSO_4 – H_2O$

Tab. 2.3 Experimentell bestimmte Wasseraktivitäten von ZnSO4-Lösungen bei 25,0 °C (RUMJANCEV)

Konzentration $ZnCl_2$ [mol/kg]	Konzentration der Stammlösung NaCl [mol/kg]	Wasseraktivität a_W [ ]	Osmotischer Koeffizient ϕ [ ]
1,3932	0,7714	0,9745	0,5144
1,7271	1,0191	0,9661	0,5535
2,0004	1,2717	0,9575	0,6032
2,0959	1,3691	0,9541	0,6228
2,3002	1,5828	0,9465	0,6634
2,3297	1,6212	0,9451	0,6722
2,5733	1,9253	0,9341	0,7350
2,8478	2,2940	0,9204	0,8086
2,8837	2,3524	0,9182	0,8218
3,1991	2,8527	0,8987	0,9263
3,2027	2,8596	0,8985	0,9279
3,2675	2,9519	0,8948	0,9444
3,5648	3,4910	0,8728	1,0594
3,5944	3,5341	0,8710	1,0665
3,7654	3,8808	0,8563	1,1432
4,1886	4,7349	0,8188	1,3245

2.5.3 Das System $ZnCl_2 – ZnSO_4 – H_2O$

Zu diesem System lagen bislang nur Löslichkeitsdaten vor. Unsere sechs Isoaktivitätskurven mit insgesamt 48 Messpunkten decken die untersättigte Zone bis 5 mol/kg $ZnCl_2$ homogen ab. In einigen Versuchen kam es aufgrund von Übersättigungen zur Ausbildung von Bodenkörpern. Entsprechende Punkte wurden nicht berücksichtigt. Die Kurven (Abb. 2.4, Tab. 2.4, Tab. 2.5) zeigen eine deutliche konkave Abweichung von der Linearität, was als Hinweis auf eine starke Veränderung des Bindungszustandes des Zinks (Chlorokomplexbildung) gedeutet werden kann.

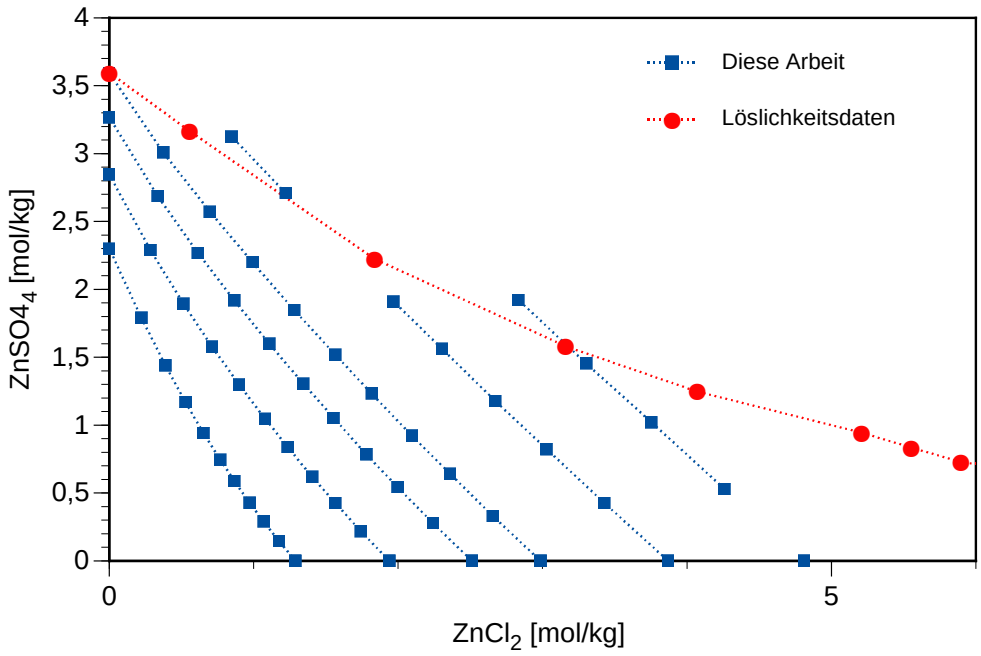


Abb. 2.4 Gemessene Isoaktivitätskurven im System $ZnCl_2$ – $ZnSO_4$ – H_2O

Tab. 2.4 Gemessene Wasseraktivitäten von Lösungen des Systems $ZnCl_2$ – $ZnSO_4$ – H_2O (I)

$ZnCl_2$ [mol/kg]	**$ZnSO_4$ [mol/kg]**	**$ZnCl_2$ [mol/kg]**	**$ZnSO_4$ [mol/kg]**	**$ZnCl_2$ [mol/kg]**	**$ZnSO_4$ [mol/kg]**
1,2878	0,0000	1,9382	0,0000	2,9857	0,0000
1,2887	0,0000	1,9394	0,0000	2,9866	0,0000
1,1750	0,1464	1,7425	0,2171	2,6559	0,3309
1,0697	0,2910	1,5658	0,4259	2,3596	0,6418
0,9719	0,4281	1,4057	0,6192	2,0954	0,9231
0,8673	0,5882	1,2362	0,8384	1,8182	1,2331
0,7683	0,7459	1,0788	1,0474	1,5647	1,5192
0,6528	0,9418	0,9000	1,2985	1,2813	1,8486
0,5280	1,1698	0,7124	1,5784	0,9927	2,1994
0,3902	1,4396	0,5136	1,8950	0,6972	2,5723
0,2233	1,7910	0,2855	2,2901	0,3750	3,0083
0,0000	2,2994	0,0000	2,8472	0,0000	3,5944
0,0000	2,3010	0,0000	2,8484		
Referenzlösungen [mol/kg]					
NaCl	1,5828	NaCl	2,2940	NaCl	3,5341
a_w	0,9465	a_w	0,9204	a_w	0,8710

Tab. 2.5 Gemessene Wasseraktivitäten von Lösungen des Systems $ZnCl_2 – ZnSO_4 – H_2O$ (II)

$ZnCl_2$ [mol/kg]	$ZnSO_4$ [mol/kg]	$ZnCl_2$ [mol/kg]	$ZnSO_4$ [mol/kg]	$ZnCl_2$ [mol/kg]	$ZnSO_4$ [mol/kg]
3,8691	0,0000	4,8098	0,0000	2,5122	0,0000
3,8694	0,0000	4,8114	0,0000	2,5127	0,0000
3,4266	0,4269	Kristallisation		2,2413	0,2793
3,0277	0,8235	4,2588	0,5306	1,9975	0,5433
2,6731	1,1776	3,7536	1,0210	1,7807	0,7844
2,3036	1,5623	3,3020	1,4546	1,5530	1,0532
1,9681	1,9109	2,8331	1,9215	1,3443	1,3052
Kristallisation				1,1087	1,5995
1,223	2,710			0,8665	1,9199
0,847	3,126			0,6147	2,2680
				0,3351	2,6884
				0,0000	3,2671
				0,0000	3,2679
Referenzlösungen [mol/kg]					
NaCl	4,6880	NaCl	6,0119	NaCl	2,9519
a_W	0,8209	a_W	0,7595	a_W	0,8948

2.5.4 Das System $ZnCl_2 – NaCl – H_2O$

Für dieses System lagen in der Literatur bislang nur Löslichkeitsdaten vor. Isopiestische Versuche wurden von POPOV (1989) vorgenommen, aber aufgrund von Qualitätszweifeln nie publiziert (vgl. Fußnote 4 f., S. 200). Die von uns neu gemessenen neun Isoaktivitätslinien decken den homogenen Lösungsbereich bis etwa 5 mol/kg $ZnCl_2$ jeweils bis zur Sättigungsgrenze von NaCl ab (Tab. 2.6 ff.). Die Isoaktivitätslinien zeigen ein stark gekrümmten konvexen Verlauf, der sich in den Randbereichen mit hohem $ZnCl_2$/NaCl-Verhältnissen fast linear ausprägt (Abb. 2.5).

Tab. 2.6 Gemessene Wasseraktivitäten von Lösungen des Systems $ZnCl_2$ – NaCl – H_2O (I)

$ZnCl_2$ [mol/kg]	NaCl [mol/kg]	$ZnCl_2$ [mol/kg]	NaCl [mol/kg]	$ZnCl_2$ [mol/kg]	NaCl [mol/kg]
0,0000	1,4641	0,0000	2,1714	0,0000	3,1972
0,0000	1,4646	0,0000	2,1723	0,0000	3,1990
0,1272	1,3232	0,1960	2,0390	0,3003	3,1231
0,2413	1,1931	0,3813	1,8848	0,6045	2,9883
0,3558	1,0576	0,5714	1,6986	0,9274	2,7566
0,4660	0,9239	0,7546	1,4962	1,2328	2,4442
0,5723	0,7920	0,9285	1,2850	1,5081	2,0872
0,6715	0,6670	1,0864	1,0792	1,7442	1,7325
0,7660	0,5455	1,2326	0,8777	1,9518	1,3899
0,8515	0,4334	1,3614	0,6929	2,1274	1,0829
0,9282	0,3319	1,4745	0,5272	2,2761	0,8138
1,0197	0,2085	1,6060	0,3285	2,4434	0,4997
1,0962	0,1060	1,7127	0,1657	2,5758	0,2491
1,1746	0,0000	1,8200	0,0000	2,7061	0,0000
1,1751	0,0000	1,8201	0,0000	2,7065	0,0000
1,1757	0,0000	1,8215	0,0000	2,7073	0,0000
Referenzlösungen [mol/kg]					
NaCl	1,4644	NaCl	2,1718	NaCl	3,1981
a_w	0,9507	a_w	0,9250	a_w	0,8848

Tab. 2.7 Gemessene Wasseraktivitäten von Lösungen des Systems $ZnCl_2$ – NaCl – H_2O (II)

$ZnCl_2$ [mol/kg]	**NaCl [mol/kg]**	**$ZnCl_2$ [mol/kg]**	**NaCl [mol/kg]**	**$ZnCl_2$ [mol/kg]**	**NaCl [mol/kg]**
0,0000	4,1512	0,0000	5,2921	0,0000	6,1210
0,0000	4,1541	0,0000	5,2943	0,0000	6,1253
0,3961	4,1202	0,5086	5,2905	0,5891	6,1272
0,8151	4,0295	1,0593	5,2368	1,2318	6,0896
1,2784	3,8001	1,6985	5,0489	1,9928	5,9236
1,7112	3,3927	2,2974	4,5550	2,7252	5,4031
2,0767	2,8741	2,7602	3,8200	3,2545	4,5042
2,3701	2,3543	3,1059	3,0852	3,6238	3,5996
2,6184	1,8647	3,3875	2,4123	3,9272	2,7967
2,8217	1,4363	3,6126	1,8388	4,1583	2,1166
2,9901	1,0691	3,7949	1,3569	4,3506	1,5556
3,1770	0,6498	3,9977	0,8176	4,5608	0,9327
3,3245	0,3215	4,1533	0,4017	4,7187	0,4564
3,4638	0,0000	4,3044	0,0000	4,8783	0,0000
3,4643	0,0000	4,3047	0,0000	4,8732	0,0000
3,4661	0,0000	4,3034	0,0000	4,8782	0,0000
Referenzlösungen [mol/kg]					
NaCl	4,1527	NaCl	5,2932	NaCl	6,1232
a_w	0,8446	a_w	0,7933	a_w	0,7542

Tab. 2.8 Gemessene Wasseraktivitäten von Lösungen des Systems $ZnCl_2$ – NaCl – H_2O (III)

$ZnCl_2$ [mol/kg]	NaCl [mol/kg]	$ZnCl_2$ [mol/kg]	NaCl [mol/kg]	$ZnCl_2$ [mol/kg]	NaCl [mol/kg]
3,5678	7,0737	0,0000	3,7557	0,0000	4,8794
4,2128	5,8304	0,0000	3,7532	0,0000	4,8801
4,6149	4,5841	0,3560	3,7031	0,4678	4,8663
4,9297	3,5106	0,7270	3,5939	0,9720	4,8052
5,1868	2,6401	1,1300	3,3589	1,5467	4,5977
5,3907	1,9275	1,5080	2,9898	2,0841	4,1321
5,6127	1,1479	1,8368	2,5421	2,5146	3,4801
5,7736	0,5584	2,1079	2,0938	2,8426	2,8236
5,9396	0,0000	2,3414	1,6674	3,1119	2,2161
5,9325	0,0000	2,5327	1,2892	3,3302	1,6951
5,9360	0,0000	2,6939	0,9632	3,5110	1,2553
		2,8750	0,5880	3,7071	0,7582
		3,0158	0,2917	3,8607	0,3734
		3,1570	0,0000	4,0089	0,0000
		3,1573	0,0000	4,0098	0,0000
		3,1589	0,0000	4,0119	0,0000
Referenzlösungen [mol/kg]					
$ZnCl_2$	5,9360	NaCl	3,7544	NaCl	4,8797
a_W	0,6773*	a_W	0,8617	a_W	0,8123

* berechnet aus dem linearen Trend der Messwerte für $ZnCl_2$ von RARD und MILLER (1989) zwischen den Konzentrationen 5,0 und 7,1

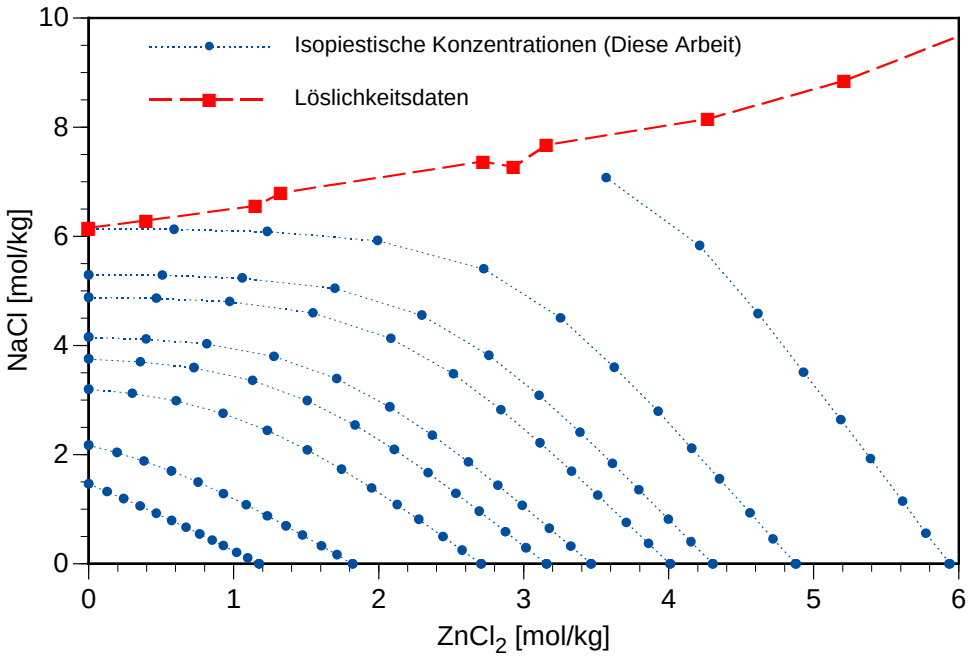


Abb. 2.5 Isopiestische Konzentrationen im System $ZnCl_2$ – NaCl – H_2O

2.5.5 Das System $ZnCl_2$ – KCl – H_2O

Zu diesem System lagen bislang nur einige direkte Dampfdruckmessungen (SARNOWSKI und ŚCIEŃSKA 1960) sowie einige leider schlecht dokumentierte isopiestische Untersuchungen vor (STOKES 1948; MAZGAJ et al. 1965). Eine nähere Diskussion der vorhandenen Daten wird im Kapitel 8.7 (S. 201) vorgenommen. Das System wurde von uns neu mit neun Isoaktivitätslinien untersucht. Gegenüber dem vorher besprochenen System $ZnCl_2$-NaCl-H_2O wiesen die Isoaktivitätslinien eine noch erheblich stärker konvexe Krümmung auf (Tab. 2.9f., Abb. 2.6). Besonders deutlich wird dies an der äußersten Linie, die bei 5 mol/kg $ZnCl_2$ beginnt. Während die Kurve im System $ZnCl_2$-NaCl-H_2O sich zur NaCl-Achse neigt (nach „innen“), spreizt die Kurve im System $ZnCl_2$ – KCl – H_2O von der KCl-Achse nach „außen“. Die Zugabe von KCl zu einer 5 mol/kg $ZnCl_2$-Lösung führt also nicht, wie es zu erwarten wäre, zu einem Absinken der Wasseraktivität durch erhöhte Ionenstärke, sondern zu einem Anstieg. Dies ist nur damit zu erklären, dass die Anzahl der freien Spezies bei Zugabe von KCl sinkt (und damit der Molenbruch des Wassers in der Lösung steigt).

Ein solches Verhalten lässt sich nur mit einer sehr ausgeprägten Komplexbildung z. B. entsprechend der folgenden Formel begründen:

$$2\ K^+ + 2\ Cl^- + Zn^{2+} \rightleftharpoons 2\ K^+ + [ZnCl_4]^{2-} \qquad (2.9)$$

Tab. 2.9 Gemessene Wasseraktivitäten von Lösungen des Systems $ZnCl_2$ – KCl – H_2O (I)

$ZnCl_2$ [mol/kg]	KCl [mol/kg]	$ZnCl_2$ [mol/kg]	KCl [mol/kg]	$ZnCl_2$ [mol/kg]	KCl [mol/kg]
1,1746	0,0000	1,8200	0,0000	2,7061	0,0000
1,1751	0,0000	1,8201	0,0000	2,7065	0,0000
1,1757	0,0000	1,8215	0,0000	2,7073	0,0000
1,1202	0,1030	1,7644	0,1623	2,6654	0,2452
1,0524	0,2221	1,6893	0,3565	2,6087	0,5505
0,9880	0,3311	1,6158	0,5414	2,5513	0,8549
0,9087	0,4606	1,5176	0,7692	2,4675	1,2507
0,8247	0,5908	1,4066	1,0076	2,3658	1,6947
0,7318	0,7277	1,2715	1,2644	2,2236	2,2112
0,6269	0,8731	1,1040	1,5374	2,0113	2,8011
0,5086	1,0251	0,8973	1,8084	1,6734	3,3725
0,3835	1,1726	0,6661	2,0366	1,2077	3,6925
0,2680	1,2988	0,4510	2,1860	0,7711	3,7374
0,1315	1,4341	0,2102	2,2931	0,3358	3,6621
0,0000	1,5492	0,0000	2,3438	0,0000	3,5558
0,0000	1,5483	0,0000	2,3440	0,0000	3,5576
Referenzlösungen [mol/kg]					
NaCl	1,4644	NaCl	2,1718	NaCl	3,1981
a_W	0,9507	aW	0,9250	aW	0,8848

Tab. 2.10 Gemessene Wasseraktivitäten von Lösungen des Systems $ZnCl_2$ – KCl – H_2O (II)

$ZnCl_2$ [mol/kg]	**KCl [mol/kg]**	**$ZnCl_2$ [mol/kg]**	**KCl [mol/kg]**	**$ZnCl_2$ [mol/kg]**	**KCl [mol/kg]**
3,4638	0,0000	4,3044	0,0000	4,8783	0,0000
3,4643	0,0000	4,3047	0,0000	4,8732	0,0000
3,4661	0,0000	4,3034	0,0000	4,8782	0,0000
3,4441	0,3168	4,3122	0,3967	4,9040	0,4511
3,4139	0,7204	4,3215	0,9119	4,9413	1,0427
3,3849	1,1342	4,3337	1,4521	4,9905	1,6721
3,3392	1,6925	4,3506	2,2051	5,0489	2,5591
3,2838	2,3523	4,3676	3,1288	5,1379	3,6805
3,1900	3,1722	4,3762	4,3517	5,2391	5,2098
3,0128	4,1958	4,3354	6,0378	5,3403	7,4372
2,5819	5,2037	3,8680	7,7956	4,8829	9,8410
1,7893	5,4710				
1,0871	5,2691				
0,4568	4,9827				
0,0000	4,7420				
0,0000	4,7448				
Referenzlösungen [mol/kg]					
NaCl	4,1527	NaCl	5,2932	NaCl	6,1232
aW	0,8446	a_w	0,7933	a_w	0,7542

Tab. 2.11 Gemessene Wasseraktivitäten von Lösungen des Systems $ZnCl_2$ – KCl – H_2O (III)

$ZnCl_2$ [mol/kg]	KCl [mol/kg]	$ZnCl_2$ [mol/kg]	KCl [mol/kg]	$ZnCl_2$ [mol/kg]	KCl [mol/kg]
5,9396	0,0000	3,1570	0,0000	4,0089	0,0000
5,9325	0,0000	3,1573	0,0000	4,0098	0,0000
5,9360	0,0000	3,1589	0,0000	4,0119	0,0000
6,0026	0,5522	3,1303	0,2879	4,0080	0,3687
6,1042	1,2881	3,0895	0,6519	4,0030	0,8447
6,2179	2,0834	3,0458	1,0206	4,0012	1,3407
6,3906	3,2392	2,9833	1,5121	3,9917	2,0233
6,6245	4,7455	2,9021	2,0789	3,9813	2,8520
6,9384	6,8996	2,7834	2,7678	3,9518	3,9298
7,3831	10,2822	2,5819	3,5957	3,8522	5,3648
7,1056	14,3206	2,1866	4,4070	3,3839	6,8200
		1,5422	4,7155	2,2596	6,9088
		0,9562	4,6346	4,0080	0,3687
		0,4063	4,4319	4,0030	0,8447
		0,0000	4,2476		
		0,0000	4,2488		
Referenzlösungen [mol/kg]					
$ZnCl_2$	5,9360	NaCl	3,7544	NaCl	4,8797
a_W	0,6773*	a_W	0,8617	a_W	0,8123

* Diese niedrigen Wasseraktivitäten ließen sich mit den eingesetzten Referenzlösungen (NaCl oder KCl nicht mehr messen). Hierfür wurde stattdessen die $ZnCl_2$-Lösung selbst herangezogen. Dies erfolgte aufgrund der Messdaten von RARD und MILLER (1989), die zwischen den Konzentrationen 5,0 und 7,1 mol/kg einen linearen Trend aufweisen.

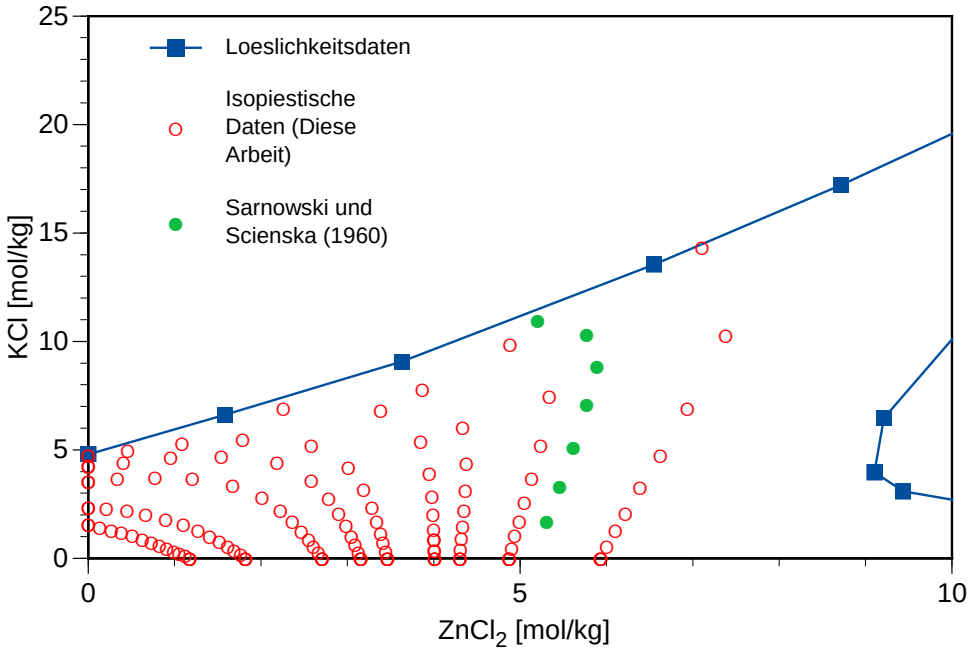


Abb. 2.6 Isopiestische Konzentrationen im System $ZnCl_2$ – KCl – H_2O

2.5.6 Das System $ZnCl_2$ – $MgCl_2$ – H_2O

Außer einigen wenigen isopiestischen Messpunkten von STOKES (1948) lagen hierzu bislang keine Informationen über untersättigte Lösungen vor. Wir untersuchten das System mit acht zusätzlichen Isoaktivitätslinien (Tab. 2.12 f.). Sie weisen wie das System zuvor eine starke Abweichung von der Linearität auf. Allerdings fällt hier eine Besonderheit auf: Während die Isoaktivitätslinien bei den Systemen mit Natrium und Kalium eine mehr oder weniger gleichmäßige Krümmung über den gesamten Verlauf aufweisen, bestehen sie hier aus zwei fast linearen Abschnitten, die mit kurzen Bögen miteinander verbunden sind (Abb. 2.7). Strukturchemisch weist das auf zwei homogene Teilsysteme hin, innerhalb derer sich die Art der beteiligten Spezies nur wenig ändert und die in der Zdanovskij-ähnliche Mischungen vorliegen. Denkbar wäre auf der zinkreichen Seite eine Mischung $ZnCl_2$ + $Mg[ZnCl_4]$ und auf der magnesiumreichen Seite $Mg[ZnCl_4]$ + $MgCl_2$. Dies könnte daher rühren, dass die möglicherweise auftretenden zweifach geladenen Spezies $[ZnCl_4]^{2-}$ und Zn^{2+} gegenüber $[ZnCl_2]^0$ oder $[ZnCl]^+$ und $[ZnCl_3]^-$ massiv stabilisiert werden (z. B. durch 2 – 2-Wechselwirkungen mit Mg^{2+}) oder durch die extrem hohe Ionenstärke (über 50), die besonders für die höherwertigen Ionen sehr niedrige Aktivitätskoeffizienten hervorruft.

Tab. 2.12 Gemessene Wasseraktivitäten von Lösungen des Systems $ZnCl_2 – MgCl_2 – H_2O$ (I)

$ZnCl_2$ [mol/kg]	**$MgCl_2$ [mol/kg]**	**$ZnCl_2$ [mol/kg]**	**$MgCl_2$ [mol/kg]**	**$ZnCl_2$ [mol/kg]**	**$MgCl_2$ [mol/kg]**	**$ZnCl_2$ [mol/kg]**	**$MgCl_2$ [mol/kg]**
0,0000	0,9781	0,0000	2,1504	0,0000	3,2390	0,0000	4,3532
0,0000	0,9775	0,0000	2,1502	0,0000	3,2383	0,0000	4,3543
0,1145	0,9181	0,2645	2,1198	0,3986	3,1950	0,5345	4,2837
0,2212	0,8577	0,5368	2,0811	0,8119	3,1478	1,0861	4,2110
0,3460	0,7815	0,8903	2,0112	1,3615	3,0755	1,8239	4,1199
0,4757	0,6952	1,2900	1,8849	2,0245	2,9583	2,7302	3,9894
0,6038	0,6052	1,6876	1,6916	2,7179	2,7244	3,7334	3,7422
0,7497	0,4981	2,1161	1,4059	3,4074	2,2638	4,6936	3,1183
0,9020	0,3810	2,5368	1,0716	4,0474	1,7097	5,5565	2,3471
1,0548	0,2596	2,9369	0,7227	4,6485	1,1439	6,3722	1,5681
1,2057	0,1366	3,3170	0,3758	5,2206	0,5914	7,1495	0,8099
1,3703	0,0000	3,7200	0,0000	5,8228	0,0000	7,9700	0,0000
1,3710	0,0000	3,7193	0,0000	5,8242	0,0000	7,9736	0,0000
Referenzlösungen [mol/kg]							
$CaCl_2$	1,0249	$CaCl_2$	2,3090	$CaCl_2$	3,5141	$CaCl_2$	4,7782
a_W	0,9431	a_W	0,8298	a_W	0,6861	a_W	0,5257

Tab. 2.13 Gemessene Wasseraktivitäten von Lösungen des Systems $ZnCl_2 – MgCl_2 – H_2O$ (II)

$ZnCl_2$ [mol/kg]	$MgCl_2$ [mol/kg]	$ZnCl_2$ [mol/kg]	$MgCl_2$ [mol/kg]	$ZnCl_2$ [mol/kg]	$MgCl_2$ [mol/kg]	$ZnCl_2$ [mol/kg]	$MgCl_2$ [mol/kg]
0,0000	5,2861	0,0000	6,1884	7,4615	4,9572	0,6894	5,5256
0,0000	5,2878	0,0000	6,1854	8,9442	3,7781	1,3993	5,4251
0,6480	5,1934	0,7578	6,0735	10,3725	2,5525	2,3494	5,3071
1,3161	5,1025	2,5870	5,8439	11,7464	1,3307	3,5279	5,1551
2,2093	4,9905	3,8929	5,6884	13,2049	0,0000	4,8780	4,8896
3,3090	4,8352	5,4089	5,4218	13,2075	0,0000	6,1925	4,1141
4,5694	4,5803	6,9032	4,5863			7,3700	3,1131
5,7797	3,8399	8,2564	3,4875			8,4826	2,0875
6,8584	2,8970	9,5401	2,3477			9,5362	1,0803
7,8800	1,9392	10,7685	1,2199			10,6814	0,0000
8,8441	1,0019	12,0739	0,0000			10,6845	0,0000
9,8920	0,0000	12,0773	0,0000				
9,8835	0,0000						
Referenzlösungen [mol/kg]							
$CaCl_2$	5,9609	$CaCl_2$	7,5251	$CaCl_2$	8,4730	$CaCl_2$	6,4769
a_W	0,3952	a_W	0,2799	a_W	0,2343	a_W	0,3502

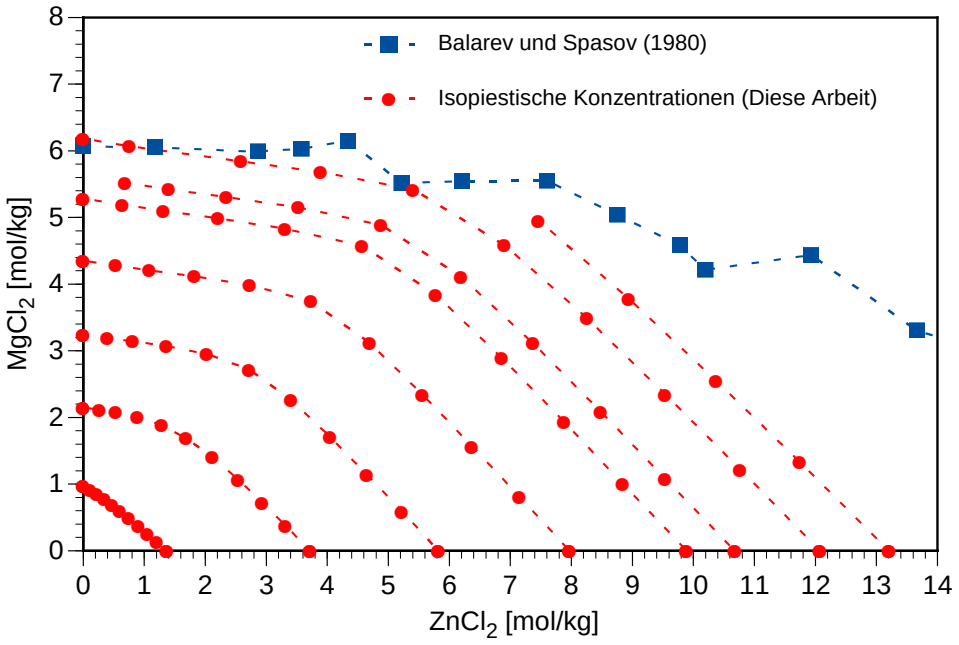


Abb. 2.7 Isopiestische Konzentrationen im System $ZnCl_2 – MgCl_2 – H_2O$

2.5.7 Das System $ZnCl_2 – CaCl_2 – H_2O$

Zu diesem System lagen bislang keine isopiestischen Untersuchungen vor. Die Isoaktivitätslinien in diesem System weichen stark von der Linearität ab (Tab. 2.14 f., Abb. 2.8). Es wird das gleich Verhalten wie im System mit $MgCl_2$ beobachtet. Eine weitere Besonderheit ist die S-förmige Ausprägung der zweitkonzentriertesten Mischungsreihe. Während in der Literatur nach innen und nach außen gebogene isopiestischen Linien zahlreich bekannt sind, ist dieses System der erste Nachweis für den Fall, dass beide Krümmungen in einer Linie vorkommen können[1].

Tab. 2.14 Gemessene Wasseraktivitäten von Lösungen des Systems $ZnCl_2 – CaCl_2 – H_2O$ (I)

$ZnCl_2$ [mol/kg]	$CaCl_2$ [mol/kg]	$ZnCl_2$ [mol/kg]	$CaCl_2$ [mol/kg]	$ZnCl_2$ [mol/kg]	$CaCl_2$ [mol/kg]	$ZnCl_2$ [mol/kg]	$CaCl_2$ [mol/kg]
1,3703	0,0000	3,7200	0,0000	5,8228	0,0000	7,9700	0,0000
1,3710	0,0000	3,7193	0,0000	5,8242	0,0000	7,9736	0,0000
1,2107	0,1450	3,3421	0,4003	5,2595	0,6300	7,1962	0,8620
1,0718	0,2681	3,0012	0,7506	4,7531	1,1888	6,5014	1,6261
0,9192	0,3954	2,6170	1,1257	4,1787	1,7974	5,7229	2,4617
0,7787	0,5094	2,2385	1,4643	3,6082	2,3603	4,9541	3,2407
0,6346	0,6210	1,8176	1,7789	2,9361	2,8735	4,0212	3,9355
0,4891	0,7275	1,3593	2,0216	2,1358	3,1764	2,8763	4,2778
0,3514	0,8212	0,9251	2,1623	1,4208	3,3209	1,8884	4,4138
0,2232	0,9018	0,5535	2,2363	0,8430	3,4058	1,1350	4,5857
0,1140	0,9648	0,2691	2,2779	0,4092	3,4641	0,5531	4,6820
0,0000	1,0248	0,0000	2,3091	0,0000	3,5136	0,0000	4,7783
0,0000	1,0251	0,0000	2,3090	0,0000	3,5146	0,0000	4,7781
Referenzlösungen [mol/kg]							
$CaCl_2$	1,0249	$CaCl_2$	2,3090	$CaCl_2$	3,5141	$CaCl_2$	4,7782
a_W	0,9431	a_W	0,8298	a_W	0,6861	a_W	0,5257

[1] Aufgrund theoretischer Betrachtungen von ČARYKOV und RUMJANCEV bislang nur vermutet, aber bislang nie nachgewiesen (RUMJANCEV, persönliche Mitteilung)

Tab. 2.15 Gemessene Wasseraktivitäten von Lösungen des Systems $ZnCl_2 – CaCl_2 – H_2O$ (II)

$ZnCl_2$ [mol/kg]	$CaCl_2$ [mol/kg]	$ZnCl_2$ [mol/kg]	$CaCl_2$ [mol/kg]	$ZnCl_2$ [mol/kg]	$CaCl_2$ [mol/kg]	$ZnCl_2$ [mol/kg]	$CaCl_2$ [mol/kg]
9,8920	0,0000	12,0739	0,0000	13,2049	0,0000	10,6814	0,0000
9,8835	0,0000	12,0773	0,0000	13,2075	0,0000	10,6845	0,0000
8,9074	1,0669	10,8135	1,2952	11,7918	1,4124	9,6003	1,1499
8,0266	2,0076	9,6955	2,4250	10,5417	2,6366	8,6329	2,1592
7,0441	3,0300	8,4539	3,6364	9,1503	3,9359	7,5598	3,2518
6,0687	3,9698	7,2420	4,7373	7,7978	5,1009	6,5090	4,2578
4,9017	4,7972	5,7804	5,6572	6,2048	6,0725	5,2252	5,1138
3,4899	5,1902	4,1240	6,1332	0,0000	8,4722	3,7193	5,5314
2,3214	5,4259	2,7881	6,5167	0,0000	8,4738	2,4885	5,8165
1,3929	5,6276	1,6967	6,8551			1,4974	6,0499
0,6842	5,7924	0,8465	7,1657			0,7389	6,2548
0,0000	5,9606	0,0000	7,5228			0,0000	6,4770
0,0000	5,9612	0,0000	7,5274			0,0000	6,4767
Referenzlösungen [mol/kg]							
$CaCl_2$	5,9609	$CaCl_2$	7,5251	$CaCl_2$	8,4730	$CaCl_2$	6,4769
a_W	0,3952	a_W	0,2799	a_W	0,2343	a_W	0,3502

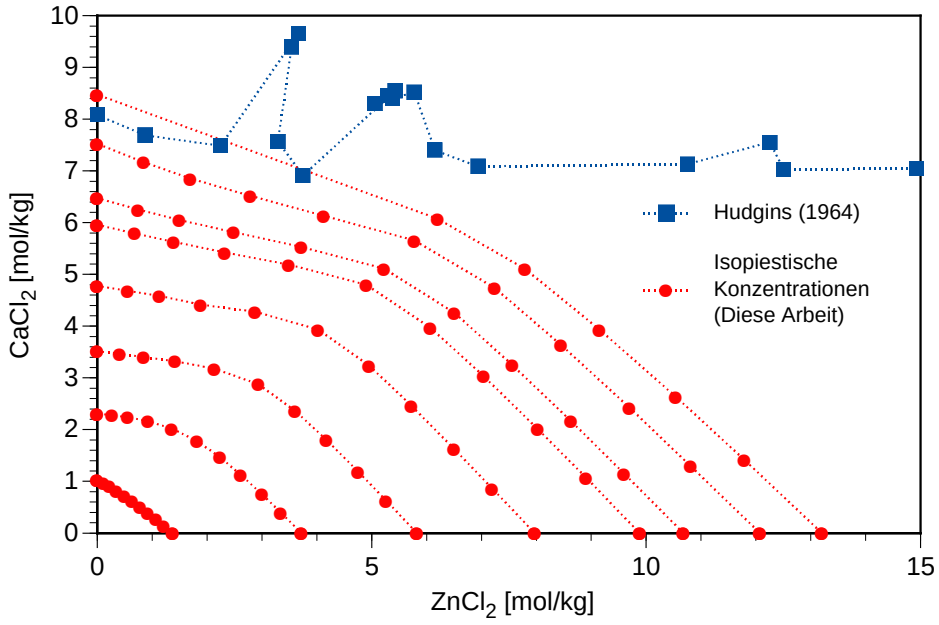


Abb. 2.8 Isopiestische Konzentrationen im System $ZnCl_2 – CaCl_2 – H_2O$

2.5.8 Das quaternäre System Zn,Na | Cl,SO_4 – H_2O

Die Untersuchung einiger quaternärer zinkhaltiger Systeme sollte als Absicherung der zu ermittelnden Parametersätze dienen. Das erste System dieser Art ist Zn, Na | Cl, SO_4-H_2O. Es lässt sich in zwei quasi-ternäre[2] Systeme aufteilen, die auch getrennt untersucht wurden: $ZnCl_2$ – Na_2SO_4 – H_2O (Tab. 2.18 f.) und $ZnSO_4$ – NaCl – H_2O (Tab. 2.16 f.). Im System $ZnSO_4$ – NaCl – H_2O wird bei den drei Ansätzen mit der höchsten Wasseraktivität (> 0,96) ein fast linearer Verlauf der Isoaktivitätslinien beobachtet. Bei steigenden Chloridkonzentrationen macht sich eine Krümmung immer stärker bemerkbar (Abb. 2.9). Hingegen zeigen die Isoaktivitätslinien im System $ZnCl_2$ – Na_2SO_4 – H_2O fast keine Krümmung, sie werden jedoch häufig von Feldern unterbrochen, in denen (d. h. in den dazugehörigen Lösungsansätzen in den Tiegeln) die Bildung eines Feststoffes beobachtet wurde (Kristallisation, Abb. 2.10).

[2] Hier bedeutet „quasi-ternär“, dass im Vier-Ionen-System Na, Zn, Cl, SO_4 tatsächlich nur zwei Konzentrationen, nämlich die von NaCl und $ZnSO_4$ variiert werden.

Tab. 2.16 Gemessene Wasseraktivitäten von Lösungen des Systems $ZnSO_4$ – NaCl – H_2O (I)

$ZnSO_4$ [mol/kg]	NaCl [mol/kg]	$ZnSO_4$ [mol/kg]	NaCl [mol/kg]	$ZnSO_4$ [mol/kg]	NaCl [mol/kg]	$ZnSO_4$ [mol/kg]	NaCl [mol/kg]
0	1,3685	0	1,6202	0	2,8601	0	0,7714
0	1,3693	0	1,6216	0	2,8593	0	0,7716
0	1,3696	0	1,6217	0	2,8592	0	0,7711
0,1330	1,3194	0,1594	1,5821	0,2986	2,9629	0,0737	0,7313
0,2525	1,2536	0,3036	1,5069	0,5785	2,8720	0,1399	0,6943
0,3828	1,1742	0,4594	1,4092	0,8662	2,6569	0,2128	0,6527
0,5671	1,0552	0,6766	1,2590	1,2311	2,2908	0,3180	0,5917
0,7158	0,9556	0,8485	1,1327	1,4952	1,9961	0,4057	0,5416
0,9274	0,8132	1,0885	0,9545	1,8310	1,6056	0,5360	0,4700
1,1150	0,6859	1,2975	0,7982	2,0963	1,2896	0,6552	0,4031
1,3127	0,5509	1,5116	0,6343	2,3493	0,9858	0,7886	0,3309
1,6134	0,3428	1,8310	0,3890	2,6988	0,5734	1,0052	0,2136
1,8384	0,1846	2,0653	0,2074	2,9352	0,2947	1,1789	0,1184
2,0962	0	2,3306	0	3,2036	0	1,3937	0
2,0956	0	2,3288	0	3,2018	0	1,3926	0
Referenzlösungen [mol/kg]							
NaCl	1,3691	NaCl	1,6212	NaCl	2,8596	NaCl	0,7714
a_W	0,9541	a_W	0,9451	a_W	0,8985	a_W	0,9745
KCl	1,4345	KCl	1,7154	KCl	3,1368	KCl	0,7915
a_W	0,9543	a_W	0,9453	a_W	0,8989	a_W	0,9747

Tab. 2.17 Gemessene Wasseraktivitäten von Lösungen des Systems $ZnSO_4$ – NaCl – H_2O (II)

$ZnSO_4$ [mol/kg]	**NaCl [mol/kg]**	**$ZnSO_4$ [mol/kg]**	**NaCl [mol/kg]**	**$ZnSO_4$ [mol/kg]**	**NaCl [mol/kg]**
0	1,0192	0	2,3524	0	3,4902
0	1,0193	0	2,3525	0	3,4919
0	1,0187	0,2396	2,3773	0,3739	3,7102
0,0978	0,9709	0,4599	2,2830	0,7353	3,6500
0,1856	0,9216	0,6924	2,1238	1,0965	3,3633
0,2822	0,8655	1,0090	1,8775	1,5457	2,8762
0,4241	0,7891	1,2301	1,6422	1,8292	2,4419
0,5355	0,7149	1,5388	1,3494	2,1993	1,9285
0,7045	0,6178	1,7836	1,0973	2,4707	1,5199
0,8562	0,5267	2,0262	0,8503	2,7276	1,1446
1,0222	0,4289	2,3681	0,5031	3,0688	0,6520
1,2838	0,2727	2,6125	0,2623	3,3055	0,3319
1,4866	0,1493	2,8842	0	3,5638	0
1,7273	0	2,8831	0	3,5657	0
1,7269	0				
Referenzlösungen [mol/kg]					
NaCl	1,0191	NaCl	2,3524	NaCl	3,4910
a_W	0,9661	a_W	0,9182	a_W	0,8728
KCl	1,0576	KCl		KCl	
a_W	0,9663	a_W		a_W	

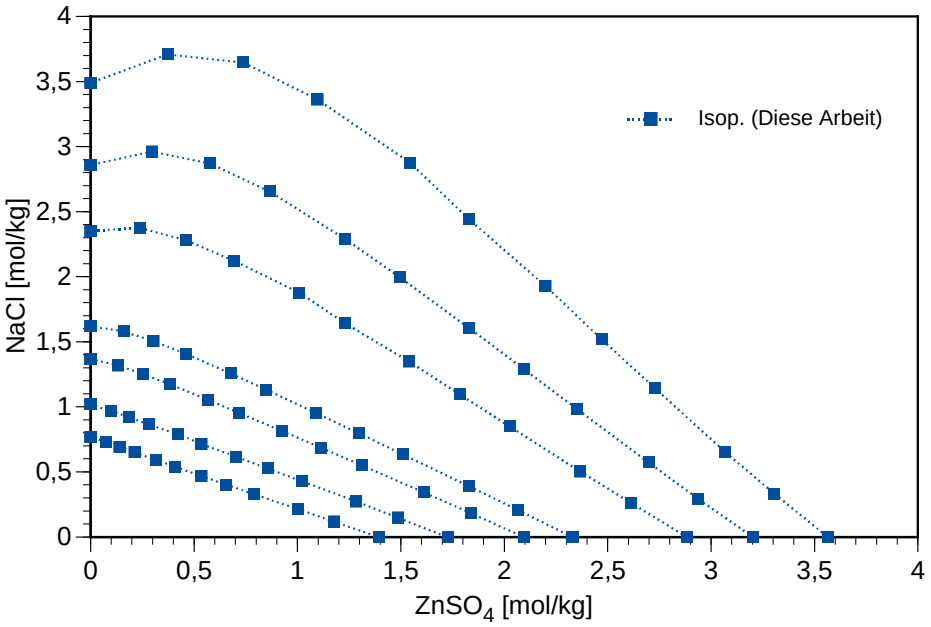


Abb. 2.9 Isoaktivitätslinien im quasi-ternären System $ZnSO_4$ – NaCl – H_2O

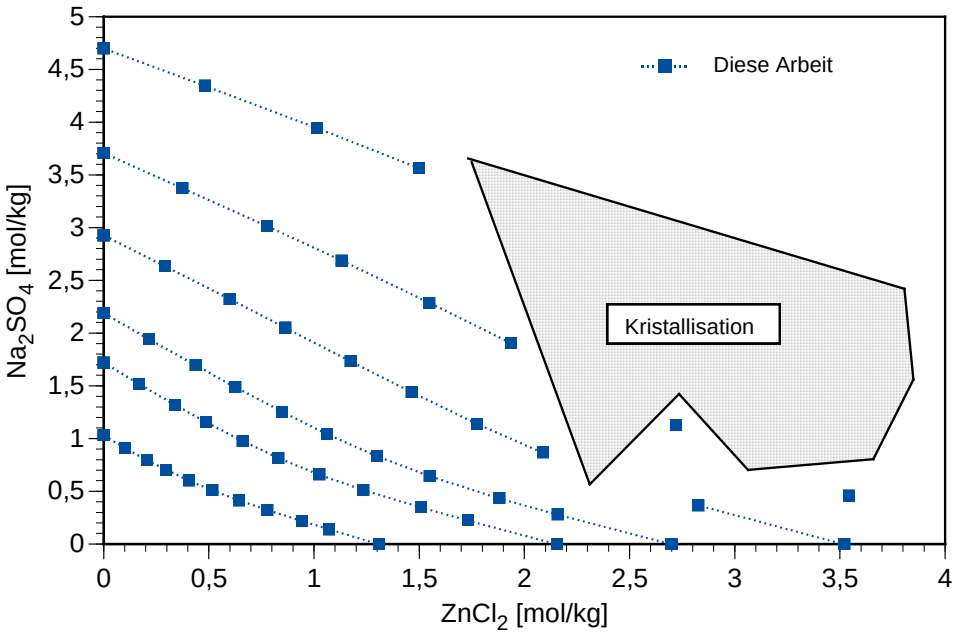


Abb. 2.10 Isoaktivitätslinien im quasi-ternären System $ZnCl_2$ – Na_2SO_4 – H_2O

Tab. 2.18 Gemessene Wasseraktivitäten von Lösungen des Systems $ZnCl_2 – Na_2SO_4 – H_2O$ (I)

Na_2SO_4 [mol/kg]	$ZnCl_2$ [mol/kg]	Na_2SO_4 [mol/kg]	$ZnCl_2$ [mol/kg]	Na_2SO_4 [mol/kg]	$ZnCl_2$ [mol/kg]	Na_2SO_4 [mol/kg]	$ZnCl_2$ [mol/kg]
0,0000	1,0304	0,0000	1,7202	0,0000	2,1880	0,0000	2,9267
0,0000	1,0305	0,0000	1,7203	0,0000	2,1884	0,0000	2,9267
0,1010	0,9112	0,1684	1,5195	0,2155	1,9452	0,2920	2,6350
0,2050	0,7967	0,3397	1,3203	0,4367	1,6976	0,5981	2,3251
0,2963	0,7041	0,4868	1,1570	0,6265	1,4890	0,8637	2,0526
0,4070	0,6010	0,6609	0,9760	0,8491	1,2539	1,1741	1,7339
0,5172	0,5090	0,8306	0,8175	1,0608	1,0441	1,4634	1,4403
0,6447	0,4140	1,0254	0,6585	1,2988	0,8340	1,7752	1,1400
0,7784	0,3237	1,2344	0,5133	1,5497	0,6444	2,0871	0,8679
0,9447	0,2182	1,5076	0,3482	1,8809	0,4344	Kristallisation	
1,0733	0,1394	1,7302	0,2247	2,1581	0,2802	2,8273	0,3671
1,3081	0,0000	2,1538	0,0000	2,6975	0,0000	3,5174	0,0000
1,3091	0,0000	2,1537	0,0000	2,6996	0,0000	3,5208	0,0000
Referenzlösungen [mol/kg]							
NaCl	1,3006	NaCl	2,0541	NaCl	2,5791	NaCl	3,4612
a_W	0,9565	a_W	0,9294	a_W	0,9095	a_W	0,8740

2.5.9 Das quaternäre System Zn,K | Cl,SO_4 – H_2O

In diesem System lagen bislang nur Löslichkeitsdaten von D'ANS und KAUFMANN (1957) vor, die nur wenig Aufschluss über die Löslichkeitsverhältnisse in den quasiternären Subsystemen $ZnSO_4$-KCl-H_2O (Tab. 2.20 f.) und $ZnCl_2$-K_2SO_4-H_2O (Tab. 2.22 f.) gaben. Es ist deshalb wenig verwunderlich, dass es bei zahlreichen Versuchsansätzen zur Bildung von Feststoffen kam, da vorher unbekannte Löslichkeitsgrenzen überschritten wurden. Bei den gebildeten Bodenkörpern dürfte es sich in den meisten Fällen um das Doppelsalz $K_2SO_4 \cdot ZnSO_4 \cdot 6H_2O$ handeln, welches nach D'ANS und KAUFMANN (1957) ein sehr großes Stabilitätsgebiet im quaternären System K-Zn-Cl-SO_4-H_2O aufweist. Das Auftreten von einzelnen Messpunkten jenseits von Kristallisationsgebieten im System $ZnCl_2 – K_2SO_4 – H_2O$ dürfte auf stark übersättigte Lösungen hinweisen.

Tab. 2.19 Gemessene Wasseraktivitäten von Lösungen des Systems $ZnCl_2 – Na_2SO_4 – H_2O$ (II)

Na_2SO_4 [mol/kg]	**$ZnCl_2$ [mol/kg]**	**Na_2SO_4 [mol/kg]**	**$ZnCl_2$ [mol/kg]**
0,0000	3,7081	0,0000	4,6991
0,0000	3,7069	0,0000	4,7000
0,3741	3,3760	0,4816	4,3464
0,7759	3,0160	1,0146	3,9442
1,1311	2,6883	1,4997	3,5642
1,5484	2,2866	Kristallisation	
1,9358	1,9053		
Kristallisation			
2,7195	1,1308		
Kristallisation			
3,5436	0,4601		
Referenzlösungen [mol/kg]			
NaCl	4,4657	NaCl	5,8596
a_W	0,8309	a_W	0,7668

Im Vergleich zum analogen Natriumsystem sind die beobachtbaren homogen Lösungsgebiete wegen der geringeren Löslichkeiten der Kaliumsalze bedeutend kleiner. Die Verläufe der Isoaktivitätslinien ähneln sich stark. Im System $ZnCl_2 – K_2SO_4 – H_2O$ sind sie fast gerade, im System $ZnSO_4 – KCl – H_2O$ leicht konvex gewölbt (Abb. 2.11 und Abb. 2.12).

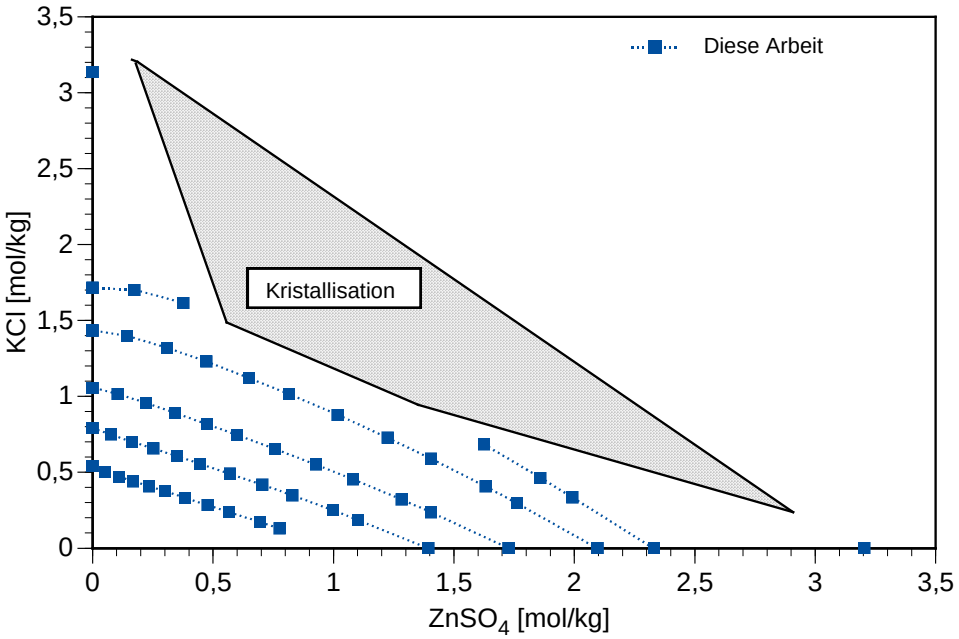


Abb. 2.11 Isoaktivitätslinien im quasi-ternären System $ZnSO_4$ – KCl – H_2O

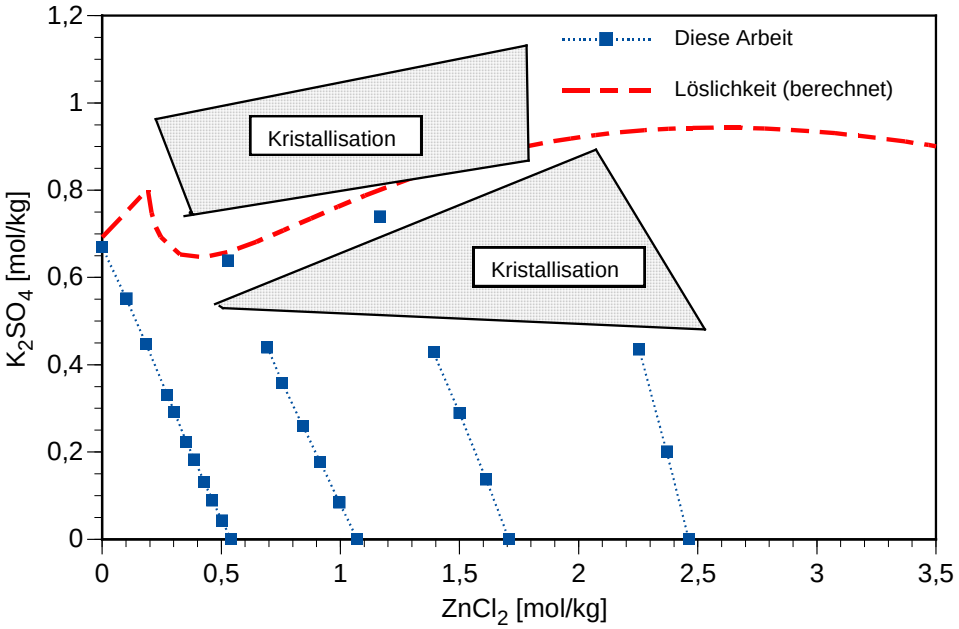


Abb. 2.12 Isoaktivitätslinien im quasi-ternären System $ZnCl_2$-K_2SO_4-H_2O

Tab. 2.20 Gemessene Wasseraktivitäten von Lösungen des Systems $ZnSO_4$ – KCl – H_2O (I)

$ZnSO_4$ [mol/kg]	**KCl [mol/kg]**	**$ZnSO_4$ [mol/kg]**	**KCl [mol/kg]**	**$ZnSO_4$ [mol/kg]**	**KCl [mol/kg]**	**$ZnSO_4$ [mol/kg]**	**KCl [mol/kg]**
2,0962	0	2,3306	0	3,2036	0	1,3937	0
2,0956	0	2,3288	0	3,2018	0	1,3926	0
1,7607	0,2966	1,9916	0,3355	Kristallisation		1,1022	0,1857
1,6315	0,4075	1,8589	0,4643	0	3,1364	0,9992	0,2495
1,4036	0,5905	1,6257	0,6840	0	3,1373	0,8291	0,3488
1,2246	0,7280	Kristallisation		0	3,1366	0,7048	0,4190
1,0170	0,8792	0,3765	1,6161			0,5693	0,4922
0,8144	1,0161	0,1743	1,7021			0,4460	0,5564
0,6490	1,1222	0	1,7152			0,3506	0,6063
0,4726	1,2297	0	1,7163			0,2526	0,6572
0,3079	1,3217	0	1,7146			0,1635	0,7018
0,1433	1,3991					0,0767	0,7491
0	1,4346					0	0,7918
0	1,4350					0	0,7911
0	1,4340					0	0,7915
Referenzlösungen [mol/kg]							
NaCl	1,3691	NaCl	1,6212	NaCl	2,8596	NaCl	0,7714
a_w	0,9541	a_w	0,9451	a_w	0,8985	a_w	0,9745
KCl	1,4345	KCl	1,7154	KCl	3,1368	KCl	0,7915
a_w	0,9543	a_w	0,9453	a_w	0,8989	a_w	0,9747

Tab. 2.21 Gemessene Wasseraktivitäten von Lösungen des Systems $ZnSO_2$ – KCl – H_2O (II)

$ZnSO_4$ [mol/kg]	**KCl [mol/kg]**	**$ZnSO_4$ [mol/kg]**	**KCl [mol/kg]**
1,7273	0	0,7757	0,1307
1,7269	0	0,6934	0,1732
1,4049	0,2367	0,5666	0,2384
1,2832	0,3205	0,4774	0,2838
1,0799	0,4543	0,3845	0,3324
0,9270	0,5511	0,3007	0,3752
0,7567	0,6542	0,2361	0,4082
0,5986	0,7467	0,1695	0,4410
0,4733	0,8185	0,1098	0,4714
0,3425	0,8911	0,0516	0,5034
0,2227	0,9560	0	0,5394
0,1040	1,0160	0	0,5401
0	1,0578	0	0,5401
0	1,0575		
0	1,0576		
Referenzlösungen [mol/kg]			
NaCl	1,0191		
a_W	0,9661		
KCl	1,0576	KCl	0,5399
a_W	0,9663	a_W	0,9827

Tab. 2.22 Gemessene Wasseraktivitäten von Lösungen des Systems $ZnCl_2 – K_2SO_4 – H_2O$

K_2SO_4 [mol/kg]	$ZnCl_2$ [mol/kg]	K_2SO_4 [mol/kg]	$ZnCl_2$ [mol/kg]	K_2SO_4 [mol/kg]	$ZnCl_2$ [mol/kg]	K_2SO_4 [mol/kg]	$ZnCl_2$ [mol/kg]
0	0,5416	0	1,0707	0	1,7071	0	2,4635
0	0,5419	0	1,0711	0	1,7077	0	2,4624
0,04267	0,5024	0,0846	0,9957	0,1369	1,6116	0,2012	2,3692
0,0893	0,4624	0,1769	0,9156	0,2898	1,4999	0,4354	2,2539
0,1318	0,4278	0,2596	0,8426	0,4285	1,3909	Kristallisation	
0,1827	0,3864	0,3579	0,7567	Kristallisation			
0,2235	0,3526	0,4399	0,6939	0,7394	1,1662		
0,2918	0,3028	Kristallisation		Kristallisation			
0,3310	0,2729	0,6391	0,5270				
0,4480	0,1833	Kristallisation					
0,5515	0,1018						
0,6702	0						
0,6698	0						
Referenzlösungen [mol/kg]							
KCl	0,74687	KCl	1,4231	KCl	2,2007	KCl	3,1977
a_W	0,97612	a_W	0,9547	a_W	0,9297	a_W	0,8968

2.5.10 Das quaternäre System Zn,Mg | Cl,SO_4 – H_2O

Die beiden quasi-ternären Systeme $ZnCl_2$-$MgSO_4$-H_2O und $ZnSO_4$-$MgCl_2$-H_2O wurden mit jeweils sechs Isoaktivitätslinien untersucht (Tab. 2.25f., Tab. 2.23f.). Auffallend ist, dass die Isoaktivitätslinien im System $ZnSO_4 – MgCl_2 – H_2O$ wesentlich stärker nach außen gewölbt sind als bei den entsprechenden Na- und K-Analoga (Abb. 2.13). Das Bild des Systems $ZnCl_2 – MgSO_4 – H_2O$ unterscheidet sich hingegen nur wenig von der vorher untersuchten Alkalimetall-Systemen (Abb. 2.14). Über die Art der teilweise beobachteten Ausfällungen kann nur spekuliert werden, da systematische Löslichkeitsuntersuchungen in diesen Systemen bislang fehlen.

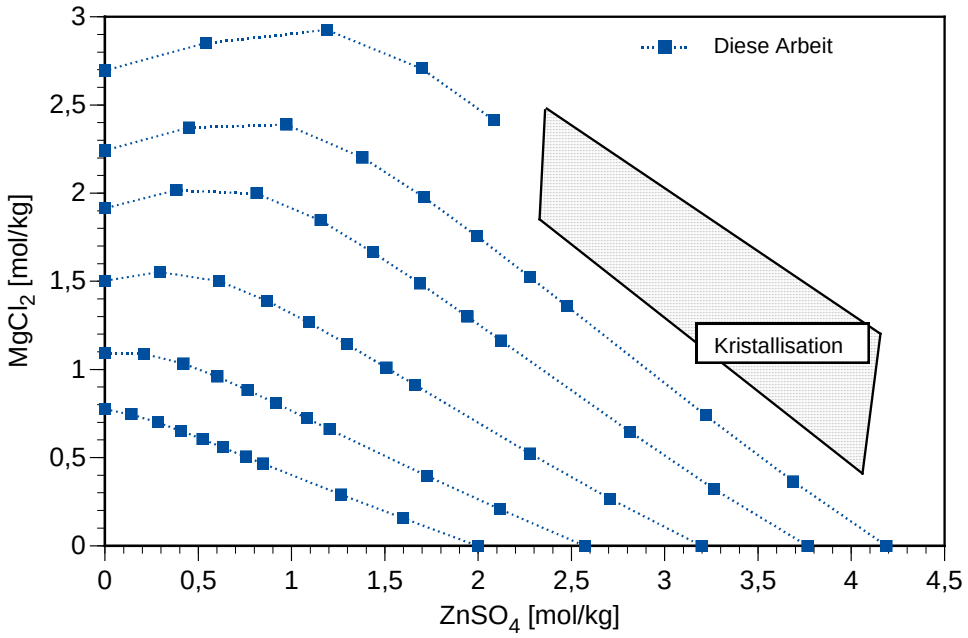


Abb. 2.13 Isoaktivitätslinien im quasi-ternären System $ZnSO_4$ – $MgCl_2$ – H_2O

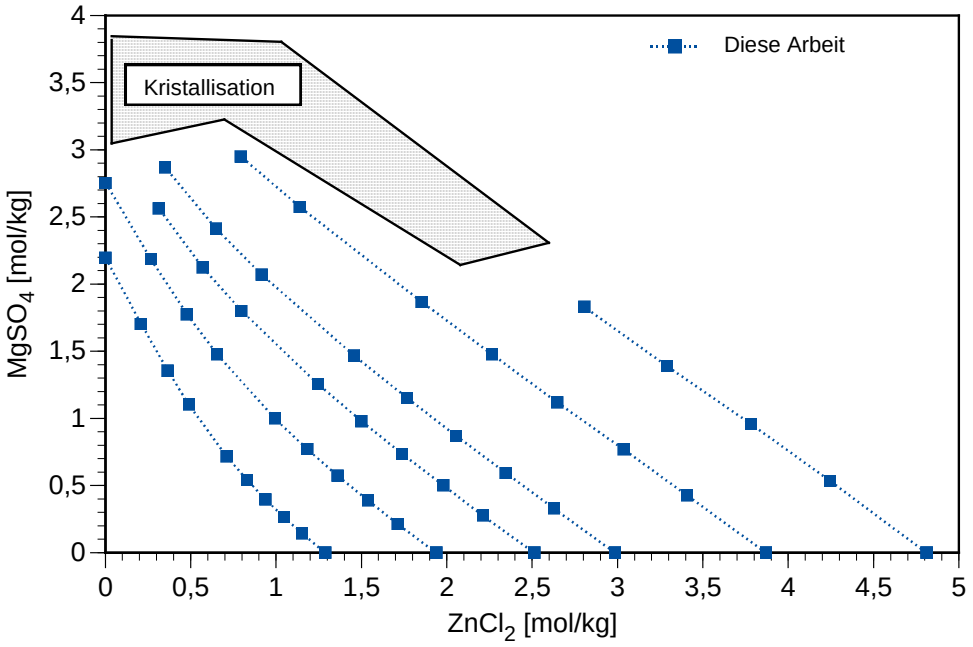


Abb. 2.14 Isoaktivitätslinien im quasi-ternären System $ZnCl_2$ – $MgSO_4$ – H_2O

Tab. 2.23 Gemessene Wasseraktivitäten von Lösungen des Systems $ZnSO_4 – MgCl_2 – H_2O$ (I)

$ZnSO_4$ [mol/kg]	$MgCl_2$ [mol/kg]	$ZnSO_4$ [mol/kg]	$MgCl_2$ [mol/kg]	$ZnSO_4$ [mol/kg]	$MgCl_2$ [mol/kg]	$ZnSO_4$ [mol/kg]	$MgCl_2$ [mol/kg]
0	0,7754	0	1,5017	0,0000	2,2418	0,0000	1,0940
0	0,7754	0	1,5018	0,0000	2,2424	0,0000	1,0938
0,1416	0,7466	0,2944	1,5528	0,4497	2,3719	0,2066	1,0898
0,2847	0,7000	0,6112	1,5026	0,9717	2,3892	0,4205	1,0339
0,4085	0,6521	0,8703	1,3892	1,3800	2,2028	0,6017	0,9605
0,5222	0,6052	1,0932	1,2670	1,7075	1,9789	0,7636	0,8850
0,6327	0,5583	1,2964	1,1439	1,9922	1,7578	0,9165	0,8087
0,7556	0,5056	1,5091	1,0099	2,2774	1,5241	1,0821	0,7241
0,8486	0,4657	1,6621	0,9121	2,4773	1,3595	1,2044	0,6609
1,2661	0,2907	2,2779	0,5231	3,2208	0,7396	1,7262	0,3964
1,5962	0,1577	2,7058	0,2673	3,6876	0,3643	2,1156	0,2090
2,0002	0	3,1982	0	4,1886	0	2,5733	0
2,0006	0	3,2001	0				
Referenzlösungen [mol/kg]							
NaCl	1,2717	NaCl	2,8527	NaCl	4,7349	NaCl	1,9253
a_W	0,9575	a_W	0,8987	a_W	0,8188	a_W	0,9341

Tab. 2.24 Gemessene Wasseraktivitäten von Lösungen des Systems $ZnSO_4 – MgCl_2 – H_2O$ (II)

$ZnSO_4$ [mol/kg]	**$MgCl_2$ [mol/kg]**	**$ZnSO_4$ [mol/kg]**	**$MgCl_2$ [mol/kg]**
0	1,9162	0	2,6957
0	1,9152	0	2,6953
0,3826	2,0179	0,5408	2,8521
0,8129	1,9987	1,1903	2,9264
1,1562	1,8456	1,6963	2,7078
1,4361	1,6644	2,0842	2,4156
1,6872	1,4887	Kristallisation	
1,9432	1,3004		
2,1219	1,1644		
2,8146	0,6463		
3,2645	0,3225		
3,7654	0		
Referenzlösungen [mol/kg]			
NaCl	3,8808	$MgCl_2$	2,6955
a_W	0,8563	a_W	0,7611

Tab. 2.25 Gemessene Wasseraktivitäten von Lösungen des Systems $ZnCl_2 – MgSO_4 – H_2O$ (I)

$ZnSO_4$ [mol/kg]	$MgCl_2$ [mol/kg]	$ZnSO_4$ [mol/kg]	$MgCl_2$ [mol/kg]	$ZnSO_4$ [mol/kg]	$MgCl_2$ [mol/kg]	$ZnSO_4$ [mol/kg]	$MgCl_2$ [mol/kg]
0	2,1948	0	2,7539	Kristallisation		Kristallisation	
0	2,1952	0	2,7548	0,3498	2,8692	0,7933	2,9501
0,2078	1,7046	0,2663	2,1841	0,6490	2,4133	1,1393	2,5749
0,3645	1,3553	0,4773	1,7748	0,9161	2,0706	1,8530	1,8664
0,4882	1,1033	0,6540	1,4781	1,4569	1,4674	2,2647	1,4776
0,7109	0,7160	0,9930	1,0002	1,7672	1,1529	2,6470	1,1192
0,8297	0,5413	1,1828	0,7717	2,0545	0,8687	3,0361	0,7694
0,9379	0,3966	1,3594	0,5748	2,3454	0,5944	3,4061	0,4273
1,0460	0,2651	1,5376	0,3896	2,6277	0,3296	3,8691	0
1,1509	0,1444	1,7119	0,2147	2,9857	0	3,8694	0
1,2878	0	1,9382	0	2,9866	0		
1,2887	0	1,9394	0				
Referenzlösungen [mol/kg]							
NaCl	1,5828	NaCl	2,2940	NaCl	3,5341	NaCl	4,6880
a_W	0,9465	a_W	0,9204	a_W	0,8710	a_W	0,8209

Tab. 2.26 Gemessene Wasseraktivitäten von Lösungen des Systems $ZnCl_2 – MgSO_4 – H_2O$ (II)

$ZnSO_4$ [mol/kg]	$MgCl_2$ [mol/kg]	$ZnSO_4$ [mol/kg]	$MgCl_2$ [mol/kg]
Kristallisation		Kristallisation	
2,8061	1,8308	0,3125	2,5637
3,2897	1,3910	0,5710	2,1231
3,7827	0,9586	0,7967	1,8006
4,2463	0,5327	1,2459	1,2549
4,8098	0,0000	1,5002	0,9788
4,8114	0,0000	1,7388	0,7352
		1,9795	0,5016
		2,2114	0,2774
		2,5122	0
		2,5127	0
Referenzlösungen [mol/kg]			
NaCl	6,0119	NaCl	2,9519
a_W	0,7595	a_W	0,8948

2.6 Cadmiumhaltige Systeme

2.6.1 Das System $CdCl_2$ – H2O

Zu diesem System lagen bereits zahlreiche isopiestische Untersuchungen vor. Die von uns zusätzlich erhaltenen Daten sind in Tab. 2.27 aufgeführt. Sie stimmen sehr gut mit den Literaturdaten überein (Abb. 2.15). Eine tiefergehende Diskussion der vorliegenden Daten folgt in Kapitel 7.4 (S. 154).

Tab. 2.27 Experimentell bestimmte Wasseraktivitäten von $CdCl_2$-Lösungen bei 25,0 °C (RUMJANCEV)

Konzentration $CdCl_2$ [mol/kg]	Konzentration der Stammlösung KCl [mol/kg]	Konzentration der Stammlösung NaCl [mol/kg]	Wasseraktivität a_w [ ]	Osmotischer Koeffizient ϕ [ ]
1,4691	0,7908		0,97474	0,4834
2,0027	1,2169		0,96124	0,5478
2,1207		1,2717	0,95745	0,5690
2,5085	1,7362		0,94467	0,6298
2,7641		1,9253	0,93413	0,6842
2,9015	2,2291		0,92873	0,7072
3,3770	2,9199		0,90605	0,8109
3,4998		2,8527	0,89873	0,8467
3,7260	3,4835		0,88727	0,8909
4,2310		3,8808	0,85633	1,0174
4,8294		4,7349	0,81884	1,1486

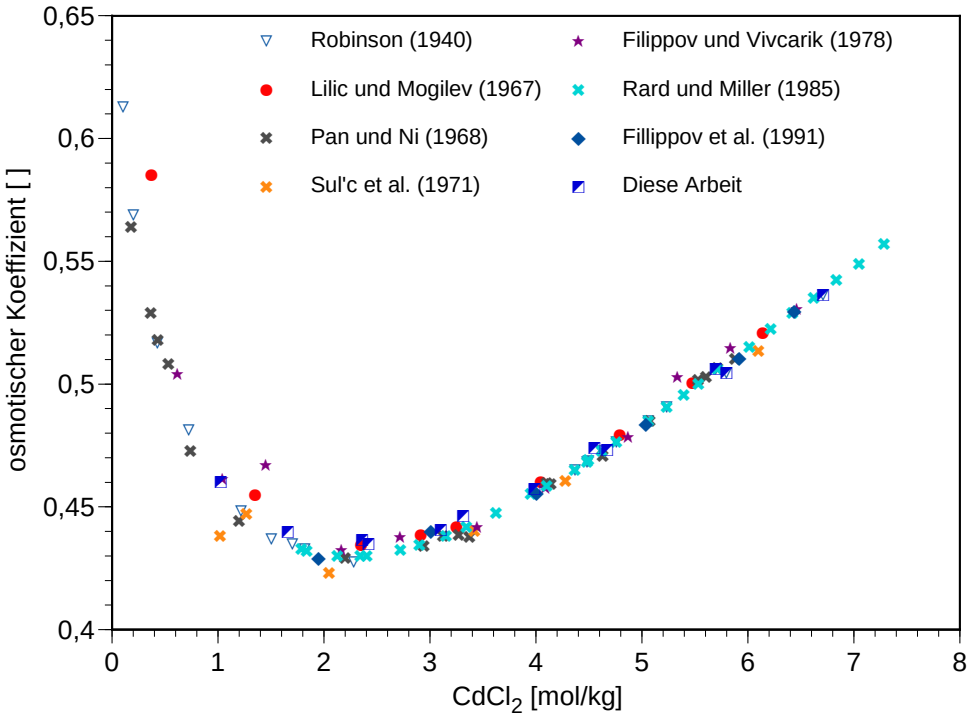


Abb. 2.15 Experimentell bestimmte osmotische Koeffizienten von $CdCl_2$-Lösungen bei 25,0 °C (Literaturdaten sowie diese Arbeit)

2.6.2 Das System $CdSO_4 – H_2O$

Zu diesem System lagen isopiestische Messungen bislang nur von ROBINSON und JONES (1936) sowie von FILIPPOV et al. (1973, 1985) vor. ROBINSON und JONES veröffentlichten nur geglättete Daten. Weil Daten insbesondere im unteren Konzentrationsbereich sonst fehlen, haben wir sie trotzdem berücksichtigt. Unsere Messwerte decken erstmals auch den übersättigten Bereich (über 3,7 mol/kg) ab (Tab. 2.28). Sie stimmen gut mit den früheren Resultaten überein (Abb. 2.16).

Tab. 2.28 Isopiestische Konzentrationen und Wasseraktivitäten von Cadmiumsulfatlösungen (Diese Arbeit)

Konzentration $CdSO_4$ [mol/kg]	Konzentration der Stammlösung KCl [mol/kg]	Konzentration der Stammlösung NaCl [mol/kg]	Wasseraktivität a_W [ ]	Osmotischer Koeffizient ϕ [ ]
1,3874		0,7201	0,9763	0,4798
1,4691	0,7908		0,9747	0,4841
1,7717		0,9833	0,9674	0,5192
2,0027	1,2169		0,9613	0,5470
2,1207		1,2717	0,9575	0,5684
2,1293		1,2796	0,9573	0,5688
2,5085	1,7362		0,9448	0,6282
2,6126		1,7550	0,9405	0,6517
2,7641		1,9253	0,9343	0,6824
2,9011	2,2275		0,9291	0,7035
2,9015	2,2291		0,9290	0,7045
3,1187		2,3527	0,9184	0,7575
3,1500	2,5784		0,9177	0,7567
3,3770	2,9199		0,9064	0,8077
3,4682		2,8079	0,9008	0,8360
3,4998		2,8527	0,8990	0,8444
3,7260	3,4835		0,8877	0,8873
3,9548		3,4953	0,8729	0,9540
4,2310		3,8808	0,8566	1,0153
4,8294		4,7349	0,8189	1,1482

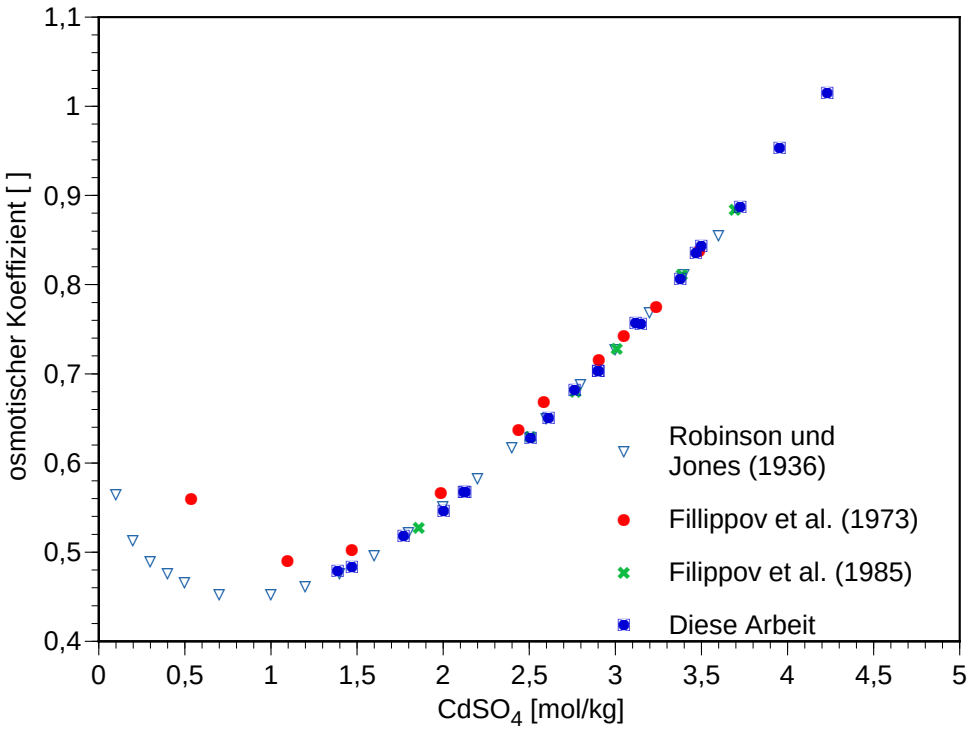


Abb. 2.16 Experimentell bestimmte osmotische Koeffizienten von $CdSO_4$-Lösungen bei 25,0 °C (Literaturdaten sowie diese Arbeit)

2.6.3 Das System $CdSO_4$ – $CdCl_2$ – H_2O

Hierzu lag bislang nur eine von FILIPPOV et al. (1991) erwähnte, aber nicht dokumentierte Isoaktivitätslinie vor. Sie ist nach Angaben der Autoren eine Gerade, somit stelle das System $CdSO_4$ – $CdCl_2$ – H_2O ein Zdanovskij-System dar. Diese Aussage konnten wir mit unseren Messungen (Tab. 2.29) weitgehend bestätigen. Die Abweichung von der Linearität ist tatsächlich sehr klein (Abb. 2.17).

Tab. 2.29 Gemessene Wasseraktivitäten von Lösungen des Systems $CdCl_2$-$CdSO_4$-H_2O (I)

$CdCl_2$ [mol/kg]	$CdSO_4$ [mol/kg]	$CdCl_2$ [mol/kg]	$CdSO_4$ [mol/kg]	$CdCl_2$ [mol/kg]	$CdSO_4$ [mol/kg]	$CdCl_2$ [mol/kg]	$CdSO_4$ [mol/kg]
1,0285	0	1,6612	0	2,4213	0	3,1035	0
1,0284	0	1,6622	0	2,4223	0	3,1043	0
0,9366	0,1427	1,4802	0,2255	2,1100	0,3215	2,6606	0,4053
0,8419	0,2823	1,3042	0,4373	1,8258	0,6122	2,2781	0,7638
0,7423	0,4216	1,1322	0,6431	1,5596	0,8859	1,9255	1,0937
0,6473	0,5585	0,9701	0,8370	1,3180	1,1371	1,6131	1,3918
0,5379	0,7150	0,7908	1,0512	1,0584	1,4069	1,2838	1,7066
0,4421	0,8493	0,6405	1,2304	0,8476	1,6284	1,0192	1,9580
0,3349	1,0001	0,4778	1,4270	0,6236	1,8625	0,7437	2,2211
0,2256	1,1530	0,3171	1,6205	0,4081	2,0861	0,4822	2,4647
0,1052	1,3218	0,1455	1,8270	0,1845	2,3178	0,2154	2,7061
0	1,4691	0	2,0020	0	2,5082	0	2,9016
0	1,4691	0	2,0033	0	2,5087	0	2,9014
Referenzlösungen [mol/kg]							
KCl	0,7908	KCl	1,2169	KCl	1,7362	KCl	2,2291
a_W	0,9747	a_W	0,9613	a_W	0,9448	a_W	0,9290

Tab. 2.30 Gemessene Wasseraktivitäten von Lösungen des Systems $CdCl_2 – CdSO_4 – H_2O$ (II)

$CdCl_2$ [mol/kg]	$CdSO_4$ [mol/kg]	$CdCl_2$ [mol/kg]	$CdSO_4$ [mol/kg]	$CdCl_2$ [mol/kg]	$CdSO_4$ [mol/kg]
3,9878	0	4,6738	0	5,7971	0
3,9884	0	4,6723	0	5,7990	0
3,3737	0,5140	3,9246	0,5979	4,8379	0,7370
2,8608	0,9592	3,3051	1,1082	4,0503	1,3581
2,3975	1,3618	2,7591	1,5673	3,3705	1,9145
1,9948	1,7211	2,2823	1,9691	2,7730	2,3925
1,5709	2,0882	1,7901	2,3795	2,1567	2,8669
1,2363	2,3750	1,4026	2,6946	1,6805	3,2284
0,8936	2,6688	1,0062	3,0052	1,1955	3,5706
0,5738	2,9331	0,6416	3,2795		
0,2536	3,1848	0,2817	3,5383		
0	3,3760	0	3,7249		
0	3,3779	0	3,7272		
Referenzlösungen [mol/kg]					
KCl	2,9199	KCl	3,4835	KCl	4,4775
a_w	0,9064	a_w	0,8877	a_w	0,8538

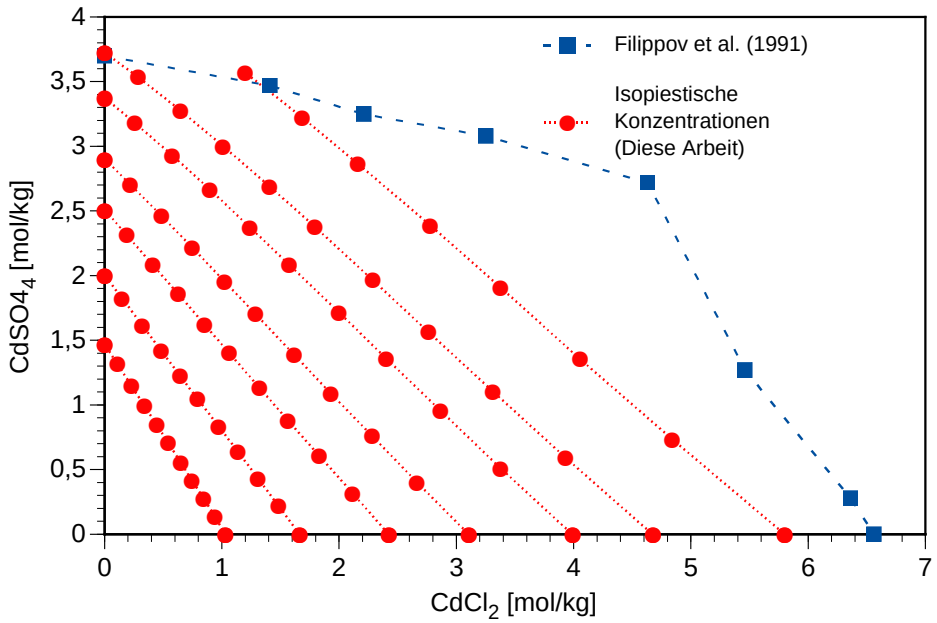


Abb. 2.17 Isopiestische Konzentrationen im System $CdCl_2$-$CdSO_4$-H_2O

2.6.4 Das System $CdCl_2 – MgCl_2 – H_2O$

Das System $CdCl_2 – MgCl_2 – H_2O$ wurde erstmals von uns untersucht (Tab. 2.31 f.). Trotz der hohen auftretenden Chlorid-Konzentrationen ist die Krümmung der Isoaktivitätslinien verhältnismäßig schwach (Abb. 2.18).

Tab. 2.31 Gemessene Wasseraktivitäten von Lösungen des Systems $CdCl_2 – MgCl_2 – H_2O$ (I)

$CdCl_2$ [mol/kg]	$MgCl_2$ [mol/kg]	$CdCl_2$ [mol/kg]	$MgCl_2$ [mol/kg]	$CdCl_2$ [mol/kg]	$MgCl_2$ [mol/kg]	$CdCl_2$ [mol/kg]	$MgCl_2$ [mol/kg]
0	0,9420	0	1,2301	0	1,5955	0	1,9255
0	0,9421	0	1,2299	0	1,5962	0	1,9260
0,1837	0,8953	0,2431	1,1845	0,3191	1,5549	0,3875	1,8882
0,4009	0,8336	0,5381	1,1191	0,7155	1,4878	0,8767	1,8231
0,5871	0,7751	0,7968	1,0520	1,0706	1,4135	1,3219	1,7453
0,8549	0,6831	1,1760	0,9397	1,6009	1,2792	1,9961	1,5950
1,1050	0,5892	1,5350	0,8185	2,1078	1,1239	2,6427	1,4091
1,3686	0,4823	1,9136	0,6743	2,6409	0,9306	3,3248	1,1715
1,6115	0,3755	2,2618	0,5270	3,1267	0,7285	3,9370	0,9173
1,8690	0,2545	2,6276	0,3578	3,6294	0,4942	4,5635	0,6214
2,1012	0,1389	2,9512	0,1950	4,0674	0,2688	5,1040	0,3373
2,3620	0	3,3130	0	4,5524	0	5,6965	0
2,3609	0	3,3125	0	4,5529	0	5,6983	0
Referenzlösungen [mol/kg]							
NaCl	1,6018	NaCl	2,2199	NaCl	3,0732	NaCl	3,8967
a_W	0,9460	a_W	0,9234	a_W	0,8902	a_W	0,8559

Tab. 2.32 Gemessene Wasseraktivitäten von Lösungen des Systems $CdCl_2 – MgCl_2 – H_2O$ (II)

$CdCl_2$ [mol/kg]	$MgCl_2$ [mol/kg]	$CdCl_2$ [mol/kg]	$MgCl_2$ [mol/kg]	$CdCl_2$ [mol/kg]	$MgCl_2$ [mol/kg]	$CdCl_2$ [mol/kg]	$MgCl_2$ [mol/kg]
0	2,2075	0	2,4880	0	3,1794	0	4,1460
0	2,2084	0	2,4887	0	3,1802	0	4,1448
0,4461	2,1739	0,5041	2,4565	0,6463	3,1495	0,8463	4,1240
1,0160	2,1127	1,1539	2,3995	1,4913	3,1011	1,9627	4,0816
1,5410	2,0345	1,7586	2,3219	2,2923	3,0265	3,0365	4,0090
2,3447	1,8736	2,6915	2,1508	3,5633	2,8474		
3,1201	1,6636	3,6042	1,9218	4,8232	2,5718		
3,9337	1,3861	4,5616	1,6073	6,1675	2,1732		
4,6578	1,0852	5,4007	1,2583				
5,3929	0,7344	6,2507	0,8512				
6,0218	0,3979	6,9704	0,4606				
6,7096	0						
6,7110	0						
Referenzlösungen [mol/kg]							
NaCl	4,6382	NaCl	5,3951	$CaCl_2$	3,4449	$CaCl_2$	4,5313
a_W	0,8233	a_W	0,7885	a_W	0,6949	a_W	0,5549

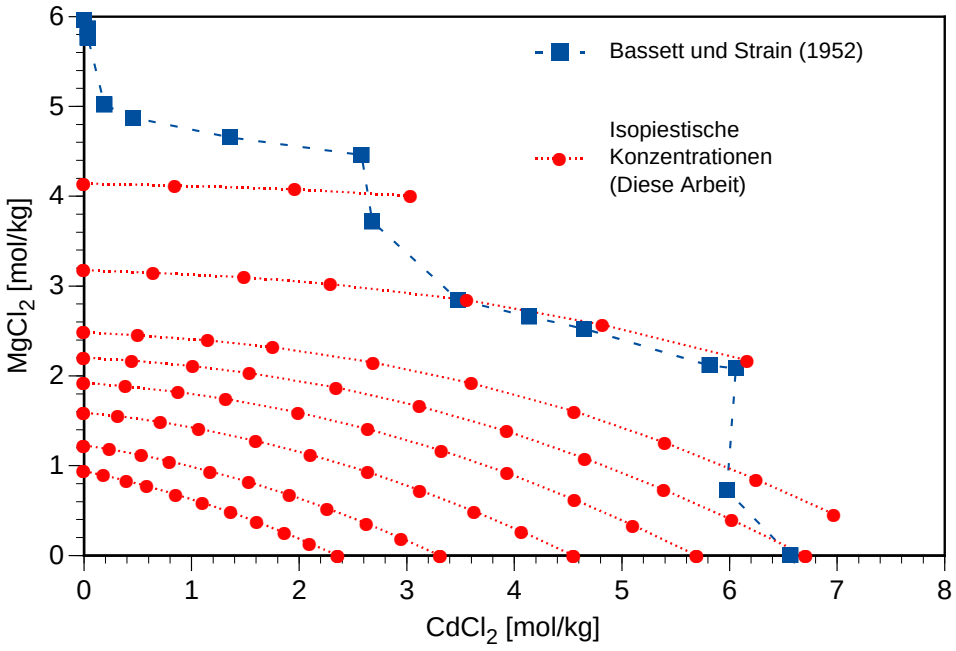


Abb. 2.18 Experimentell bestimmte Isoaktivitätslinien im System $CdCl_2 – MgCl_2 – H_2O$

2.6.5 Das System $CdCl_2$ – $CaCl_2$ – H_2O

Auch dieses System wurde erstmals von uns isopiestisch untersucht (Tab. 2.33). Die Form der Isoaktivitätslinien ähnelt stark dem analogen System mit Magnesium (siehe oben, Abb. 2.19).

Tab. 2.33 Gemessene Wasseraktivitäten von Lösungen des Systems $CdCl_2$ – $CaCl_2$ – H_2O (I)

$CdCl_2$ [mol/kg]	$CaCl_2$ [mol/kg]	$CdCl_2$ [mol/kg]	$CaCl_2$ [mol/kg]	$CdCl_2$ [mol/kg]	$CaCl_2$ [mol/kg]	$CdCl_2$ [mol/kg]	$CaCl_2$ [mol/kg]
2,3620	0	3,3130	0	4,5524	0	5,6965	0
2,3609	0	3,3125	0	4,5529	0	5,6983	0
2,1328	0,1370	3,0043	0,1930	4,1420	0,2662	5,1970	0,3339
1,9212	0,2561	2,7119	0,3616	3,7550	0,5006	4,7197	0,6292
1,6666	0,3880	2,3534	0,5479	3,2676	0,7607	4,1222	0,9596
1,4267	0,5022	2,0124	0,7084	2,7945	0,9837	3,5293	1,2423
1,1498	0,6210	1,6119	0,8706	2,2316	1,2053	2,8126	1,5191
0,9108	0,7141	1,2668	0,9932	1,7409	1,3649	2,1812	1,7102
0,6626	0,8013	0,9104	1,1008	1,2368	1,4955	1,5387	1,8605
0,4132	0,8795	0,5595	1,1910	0,7496	1,5955	0,9233	1,9653
0,2052	0,9373	0,2740	1,2516	0,3624	1,6554	0,4428	2,0226
0	0,9868	0	1,2982	0	1,6971	0	2,0588
0	0,9865	0	1,2981	0	1,6967	0	2,0589
Referenzlösungen [mol/kg]							
NaCl	1,6018	NaCl	2,2199	NaCl	3,0732	NaCl	3,8967
a_W	0,9460	a_W	0,9234	a_W	0,8902	a_W	0,8559

Tab. 2.34 Gemessene Wasseraktivitäten von Lösungen des Systems $CdCl_2 – CaCl_2 – H_2O$ (II)

$CdCl_2$ [mol/kg]	$CaCl_2$ [mol/kg]	$CdCl_2$ [mol/kg]	$CaCl_2$ [mol/kg]	$CdCl_2$ [mol/kg]	$CaCl_2$ [mol/kg]	$CdCl_2$ [mol/kg]	$CaCl_2$ [mol/kg]
6,7096	0	7,1011	0,4563	6,5052	2,2899	5,2010	4,0778
6,7110	0	6,4628	0,8616	5,1002	2,7547	3,5624	4,3076
6,1292	0,3938	5,6373	1,3123	3,8966	3,0550	2,0877	4,4437
5,5725	0,7429	4,8382	1,7031	2,6944	3,2580	0,9841	4,4956
4,8708	1,1339	3,8320	2,0697	1,5836	3,3707	0	4,5312
4,1766	1,4702	2,9535	2,3156	0,7477	3,4156	0	4,5314
3,3230	1,7948	2,0600	2,4909	0	3,4453		
2,5691	2,0142	1,2212	2,5993	0	3,4449		
1,8006	2,1772	0,5801	2,6499				
1,0732	2,2842	0	2,6792				
0,5119	2,3385	0	2,6793				
0	2,3712						
0	2,3699						
Referenzlösungen [mol/kg]							
NaCl	4,6382	NaCl	5,3951	$CaCl_2$	3,4449	$CaCl_2$	4,5313
a_W	0,8233	a_W	0,7885	a_W	0,6949	a_W	0,5549

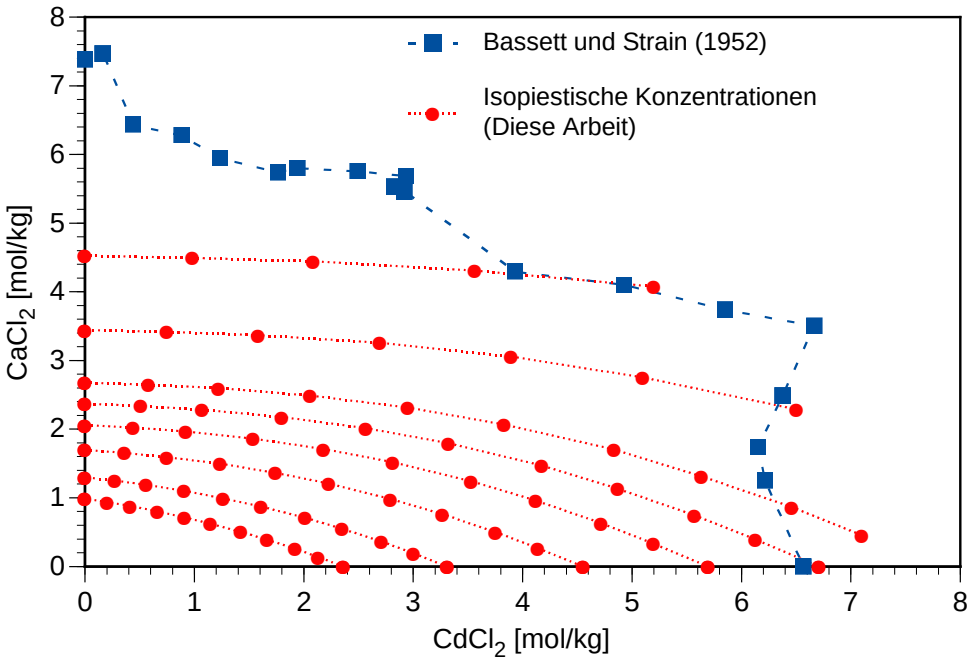


Abb. 2.19 Experimentell bestimmte Isoaktivitätslinien im System $CdCl_2 – CaCl_2 – H_2O$

2.6.6 Das quaternäre System Cd,Na | Cl,SO_4 – H_2O

Außer einigen Löslichkeitsmessungen von FILIPPOV et al. (1991) lagen hierzu bislang keine Daten vor. Unsere Messungen widmeten sich den Kreuz-Systemen $CdCl_2$ – Na_2SO_4 – H_2O und $CdSO_4$ – NaCl – H_2O (Tab. 2.35 f.). Die Isoaktivitätslinien im System $CdSO_4$ – NaCl-H_2O weisen eine starke Überkrümmung in Richtung höherer Natriumchloridkonzentrationen auf (Abb. 2.20), ein Hinweis auf die zunehmende Bindung von Chlorid und Cadmium in Chlorokomplexen. Die Krümmung ist im System $CdCl_2$ – Na_2SO_4 – H_2O gerade umgekehrt: mit zunehmender Natriumsulfatkonzentration wird die Chlorokomplexbildung offensichtlich zurückgedrängt und damit die Konzentration freier Cadmiumionen erhöht (Abb. 2.21).

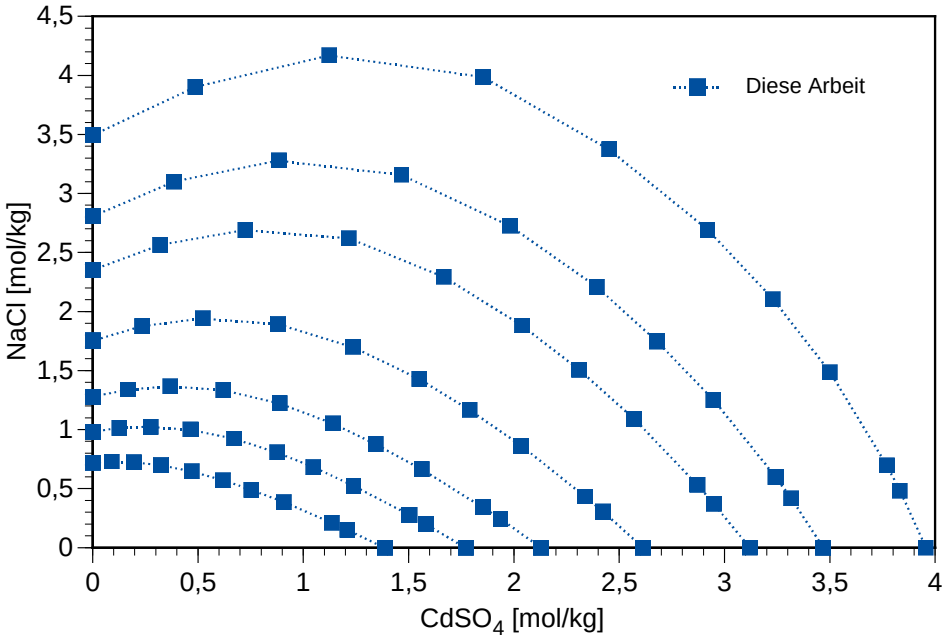


Abb. 2.20 Isopiestische Konzentrationen im System $CdSO_4$ – NaCl – H_2O

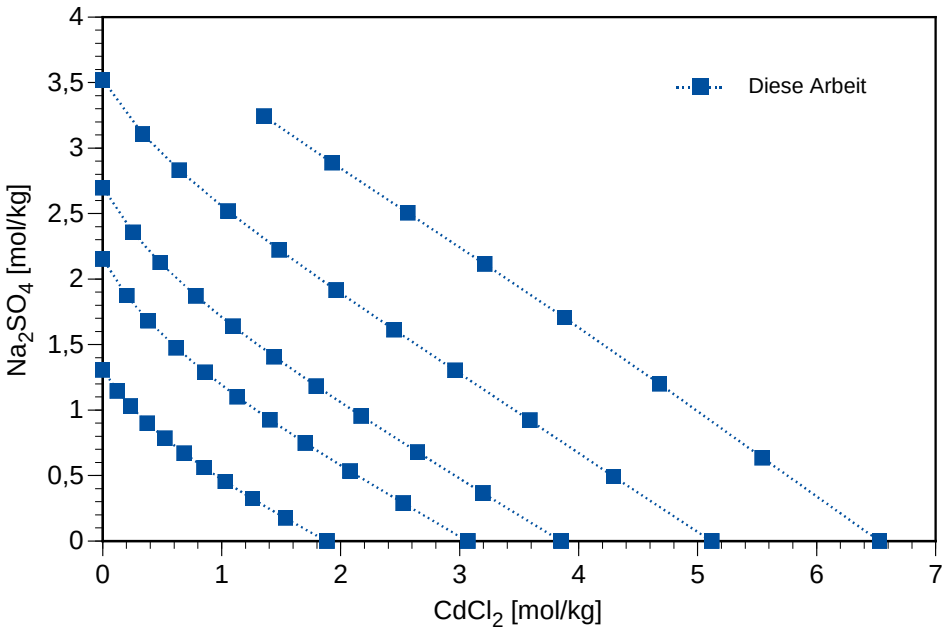


Abb. 2.21 Isopiestische Konzentrationen im System $CdCl_2$ – Na_2SO_4 – H_2O

Tab. 2.35 Gemessene Wasseraktivitäten von Lösungen des Systems $CdSO_4$ – NaCl – H_2O (I)

$CdSO_4$ [mol/kg]	NaCl [mol/kg]	$CdSO_4$ [mol/kg]	NaCl [mol/kg]	$CdSO_4$ [mol/kg]	NaCl [mol/kg]	$CdSO_4$ [mol/kg]	NaCl [mol/kg]
0	1,2796	0	1,7549	0	2,8080	0	0,7201
0	1,2798	0	1,7556	0	2,8086	0	0,7202
0	1,2794	0	1,7544	0	2,8071	0	0,7198
0,1675	1,3396	0,2344	1,8752	0,3876	3,1006	0,0911	0,7291
0,3685	1,3676	0,5235	1,9430	0,8838	3,2805	0,1950	0,7239
0,6200	1,3359	0,8792	1,8943	1,4662	3,1591	0,3250	0,7004
0,8883	1,2224	1,2359	1,7008	1,9811	2,7264	0,4706	0,6476
1,1407	1,0526	1,5502	1,4305	2,3935	2,2086	0,6191	0,5713
1,3450	0,8766	1,7901	1,1667	2,6793	1,7463	0,7528	0,4907
1,5628	0,6638	2,0353	0,8644	2,9471	1,2517	0,9081	0,3857
1,8515	0,3422	2,3380	0,4322	3,2420	0,5993	1,1361	0,2100
1,9365	0,2437	2,4235	0,3050	3,3159	0,4174	1,2089	0,1522
2,1295	0	2,6126	0	3,4683	0	1,3869	0
2,1294	0	2,6126	0	3,4679	0	1,3875	0
2,1290	0	2,6125	0	3,4685	0	1,3879	0
Referenzlösungen [mol/kg]							
NaCl	1,2796	NaCl	1,7550	NaCl	2,8079	NaCl	0,72005
a_W	0,9573	a_W	0,9405	a_W	0,9008	a_W	0,9763

Tab. 2.36 Gemessene Wasseraktivitäten von Lösungen des Systems $CdSO_4$ – NaCl – H_2O (II)

$CdSO_4$ [mol/kg]	NaCl [mol/kg]	$CdSO_4$ [mol/kg]	NaCl [mol/kg]	$CdSO_4$ [mol/kg]	NaCl [mol/kg]
0	0,9836	0	2,3533	0	3,4952
0	0,9830	0	2,3531	0	3,4954
0	0,9832	0	2,3517	0	3,4952
0,1269	1,0150	0,3207	2,5655	0,4879	3,9029
0,2760	1,0243	0,7250	2,6911	1,1235	4,1701
0,4646	1,0011	1,2164	2,6209	1,8512	3,9888
0,6715	0,9241	1,6667	2,2937	2,4516	3,3739
0,8758	0,8082	2,0389	1,8814	2,9191	2,6936
1,0478	0,6830	2,3103	1,5058	3,2290	2,1046
1,2378	0,5257	2,5702	1,0916	3,4999	1,4864
1,5044	0,2781	2,8716	0,5308	3,7700	0,6969
1,5816	0,1991	2,9491	0,3712	3,8318	0,4823
1,7714	0	3,1187	0	3,9548	0
1,7716	0				
1,7720	0				
Referenzlösungen [mol/kg]					
NaCl	0,9833	NaCl	2,3527	NaCl	3,4953
a_W	0,9674	a_W	0,9184	a_W	0,8729

Tab. 2.37 Gemessene Wasseraktivitäten von Lösungen des Systems $CdCl_2 – Na_2SO_4 – H_2O$ (I)

Na_2SO_4 [mol/kg]	$CdCl_2$ [mol/kg]	Na_2SO_4 [mol/kg]	$CdCl_2$ [mol/kg]	Na_2SO_4 [mol/kg]	$CdCl_2$ [mol/kg]	Na_2SO_4 [mol/kg]	$CdCl_2$ [mol/kg]
1,3081	0	2,1538	0	2,6975	0	3,5174	0
1,3091	0	2,1537	0	2,6996	0	3,5208	0
1,1449	0,1240	1,8725	0,2028	2,3556	0,2551	3,1067	0,3364
1,0298	0,2344	1,6830	0,3830	2,1251	0,4836	2,8299	0,6440
0,8997	0,3761	1,4756	0,6169	1,8719	0,7826	2,5188	1,0531
0,7837	0,5230	1,2885	0,8600	1,6400	1,0945	2,2232	1,4838
0,6693	0,6851	1,1030	1,1290	1,4072	1,4404	1,9161	1,9612
0,5613	0,8516	0,9267	1,4060	1,1833	1,7953	1,6141	2,4489
0,4530	1,0306	0,7486	1,7029	0,9553	2,1732	1,3022	2,9622
0,3235	1,2590	0,5342	2,0795	0,6799	2,6463	0,9219	3,5884
0,1761	1,5357	0,2897	2,5260	0,3665	3,1952	0,4926	4,2945
0	1,8833	0	3,0669	0	3,8529	0	5,1176
0	1,8843	0	3,0668	0	3,8509	0	5,1159
Referenzlösungen [mol/kg]							
NaCl	1,3006	NaCl	2,0541	NaCl	2,5791	NaCl	3,4612
a_W	0,9565	a_W	0,9294	a_W	0,9095	a_W	0,8740

Tab. 2.38 Gemessene Wasseraktivitäten von Lösungen des Systems $CdCl_2 – Na_2SO_4$-H_2O (II)

Na_2SO_4 [mol/kg]	$CdCl_2$ [mol/kg]
Kristallisation	
3,2433	1,3560
2,8884	1,9278
2,5057	2,5648
2,1157	3,2099
1,7058	3,8804
1,2018	4,6782
0,6357	5,5424
0	6,5281
0	6,5269
Referenzlösungen	
NaCl	4,4657
a_W	0,8309

2.6.7 Das quaternäre System Cd,K | Cl,SO_4 – H_2O

Zu diesem System lagen bislang keinerlei veröffentlichte Untersuchungen vor. Unsere Ergebnisse für die Teilsysteme $CdSO_4 – KCl – H_2O$ (Tab. 2.39 f.) und $CdCl_2 – K_2SO_4 – H_2O$ (Tab. 2.41 f.) zeigen, dass die Isoaktivitätslinien schon bei verhältnismäßig niedrigen Kaliumkonzentrationen durch Kristallisationsgebiete unterbrochen werden. Über die Art der gebildeten Bodenkörper lässt sich zum jetzigen Zeitpunkt nur spekulieren. Mögliche Phasen sind Arcanit (K_2SO_4) sowie die zahlreichen K,Cd-Doppelsalze, die aus den Systemen $CdSO_4 – K_2SO_4 – H_2O$ und $CdCl_2 – KCl – H_2O$ bekannt sind. Die aufgenommenen Linien zeigen eine noch stärkere Krümmung als im analogen Natrium-System (Abb. 2.22). Es ist anzunehmen, dass das Kaliumion die Cadmiumchlorokomplexe besser stabilisiert als Natrium. Ansonsten sei auf die Diskussion der analogen Zink-Systeme verwiesen. Wegen der geringen Löslichkeit von Kaliumchlorid beschränken sich die untersuchbaren Konzentrationsverhältnisse auf schmale Abschnitte längs der $CdCl_2$-Achse. Abb. 2.23 gibt einen qualitativen Hinweis auf die Art der dort auftretenden Kurvenkrümmungen. Sie ist eher schwach ausgeprägt.

Tab. 2.39 Gemessene Wasseraktivitäten von Lösungen des Systems $CdSO_4$ – KCl – H_2O (I)

$CdSO_4$ [mol/kg]	KCl [mol/kg]	$CdSO_4$ [mol/kg]	KCl [mol/kg]	$CdSO_4$ [mol/kg]	KCl [mol/kg]	$CdSO_4$ [mol/kg]	KCl [mol/kg]
2,1295	0	2,6126	0	3,4683	0	1,3869	0
2,1294	0	2,6126	0	3,4679	0	1,3875	0
2,1290	0	2,6125	0	3,4685	0	1,3879	0
2,0328	0,2148	2,5409	0,2685	3,5111	0,3710	1,2726	0,1345
1,9295	0,4257	2,4598	0,5427	3,4579	0,7629	1,1589	0,2557
1,7737	0,6935	2,3315	0,9115	3,4245	1,3389	1,0108	0,3952
1,5609	0,9945	2,1314	1,3580	3,3170	2,1135	0,8371	0,5334
1,3784	1,1966	1,9373	1,6817	3,1576	2,7410	0,7090	0,6155
1,0292	1,4508	1,5109	2,1298	Kristallisation		0,5067	0,7143
0,7534	1,5402	1,1422	2,3350	0	3,0750	0,3697	0,7558
0,4366	1,5312	0,6477	2,2717	0	3,0749	0,2203	0,7725
0,1743	1,4403	0,2502	2,0673	0	3,0745	0,0924	0,7637
0	1,3359	0	1,8589			0	0,7396
0	1,3360	0	1,8578			0	0,7392
0	1,3358	0	1,8573			0	0,7392
Referenzlösungen [mol/kg]							
NaCl	1,2796	NaCl	1,7550	NaCl	2,8079	NaCl	0,72005
a_W	0,9573	a_W	0,9405	a_W	0,9008	a_W	0,9763

Tab. 2.40 Gemessene Wasseraktivitäten von Lösungen des Systems $CdSO_4$ – KCl – H_2O (II)

$CdSO_4$ [mol/kg]	**KCl [mol/kg]**	**$CdSO_4$ [mol/kg]**	**KCl [mol/kg]**	**$CdSO_4$ [mol/kg]**	**KCl [mol/kg]**
1,7714	0	3,1499	0	2,9008	0
1,7716	0	3,1501	0	2,9014	0
1,7720	0	3,1212	0,3298	2,8510	0,3012
1,6619	0,1756	3,0779	0,6790	2,7894	0,6154
1,5477	0,3414	3,0015	1,1735	2,6836	1,0492
1,3906	0,5437	2,8525	1,8175	2,5014	1,5938
1,1885	0,7573	Kristallisation		2,3116	2,0066
1,0288	0,8931	0	2,5788	Kristallisation	
0,7488	1,0555	0	2,5786	0	2,2276
0,5442	1,1125	0	2,5780	0	2,2277
0,3184	1,1166			0	2,2271
0,1302	1,0757				
0	1,0195				
0	1,0192				
0	1,0193				
Referenzlösungen [mol/kg]					
NaCl	0,9833	KCl	2,5784	KCl	2,2275
a_w	0,9674	a_w	0,9177	a_w	0,9291

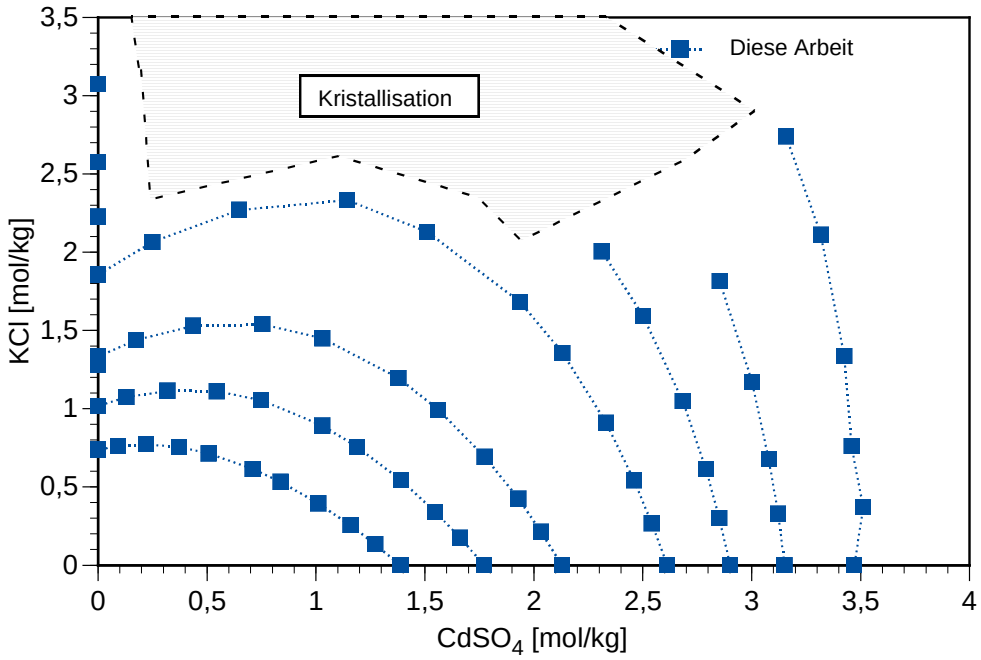


Abb. 2.22 Isopiestische Konzentrationen im System $CdSO_4$ – KCl – H_2O

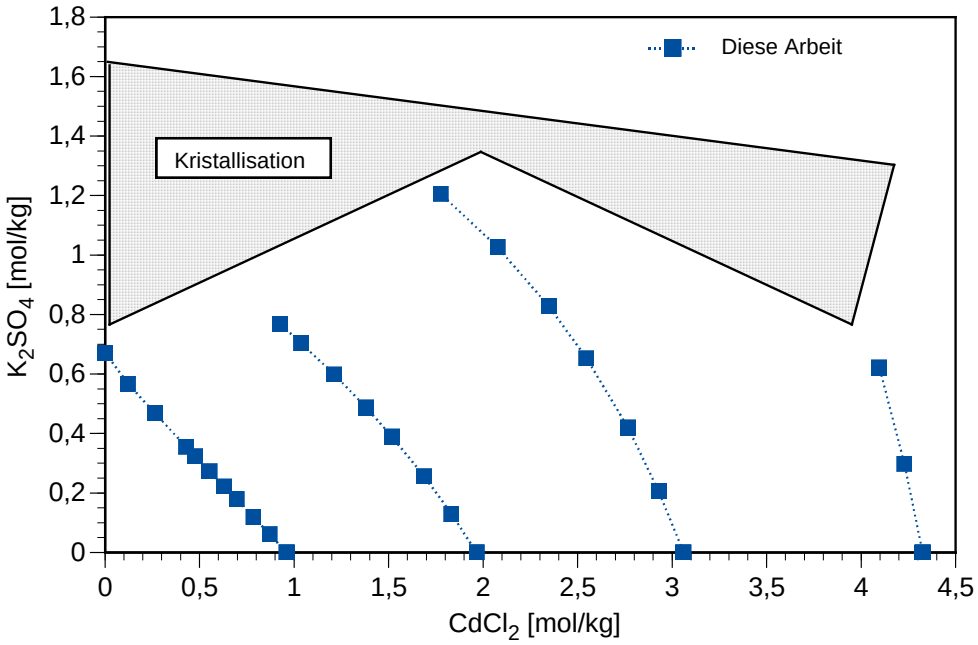


Abb. 2.23 Isopiestische Konzentrationen im System $CdCl_2$ – K_2SO_4 – H_2O

Tab. 2.41 Gemessene Wasseraktivitäten von Lösungen des Systems $CdCl_2 – K_2SO_4 – H_2O$

K_2SO_4 [mol/kg]	$CdCl_2$ [mol/kg]	K_2SO_4 [mol/kg]	$CdCl_2$ [mol/kg]	K_2SO_4 [mol/kg]	$CdCl_2$ [mol/kg]	K_2SO_4 [mol/kg]	$CdCl_2$ [mol/kg]
0,6702	0	Kristallisation		Kristallisation		Kristallisation	
0,6698	0	0,7683	0,9274	1,2059	1,7758	0,6217	4,0952
0,5674	0,1214	0,7041	1,0369	1,0262	2,0773	0,2981	4,2283
0,4686	0,2634	0,5987	1,2119	0,8275	2,3477	0	4,3242
0,3555	0,4291	0,4871	1,3820	0,6531	2,5461	0	4,3255
0,3236	0,4765	0,3892	1,5172	0,4199	2,7659		
0,2731	0,5528	0,2563	1,6879	0,2064	2,9281		
0,2218	0,6294	0,1292	1,8322	0	3,0590		
0,1788	0,6970	0	1,9654	0	3,0600		
0,1193	0,7855	0	1,9658				
0,0614	0,8712						
0	0,9604						
0	0,9608						
Referenzlösungen [mol/kg]							
KCl	0,74687	KCl	1,4231	KCl	2,2007	KCl	3,1977
a_W	0,97612	a_W	0,9547	a_W	0,9297	a_W	0,8968

2.6.8 Das quaternäre System Cd,Mg | Cl,SO_4 – H_2O

Die Messdaten zu den beiden Teilsysteme $CdCl_2 – MgSO_4 – H_2O$ und $CdSO_4 – MgCl_2 – H_2O$ (Tab. 2.42.) ähneln stark den Ergebnissen in den analogen Natrium-Systemen: starke Krümmung im System $CdSO_4 – MgCl_2 – H_2O$, schwache, entgegengesetzte Krümmung im System $CdCl_2 – MgSO_4 – H_2O$ (Abb. 2.24 und Abb. 2.25).

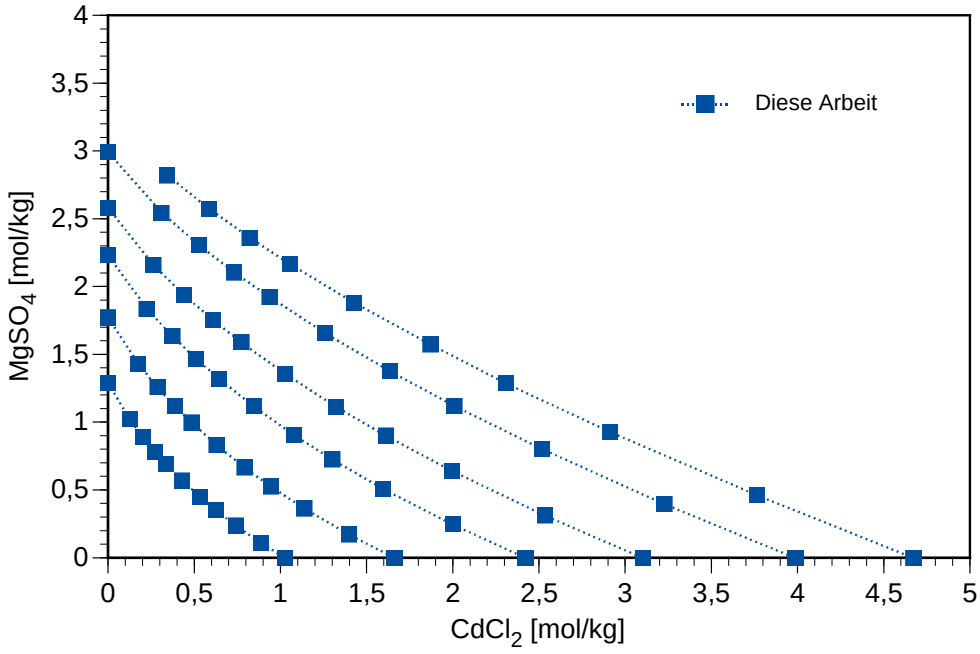


Abb. 2.24 Isopiestische Konzentrationen im System $CdCl_2$ – $MgSO_4$ – H_2O

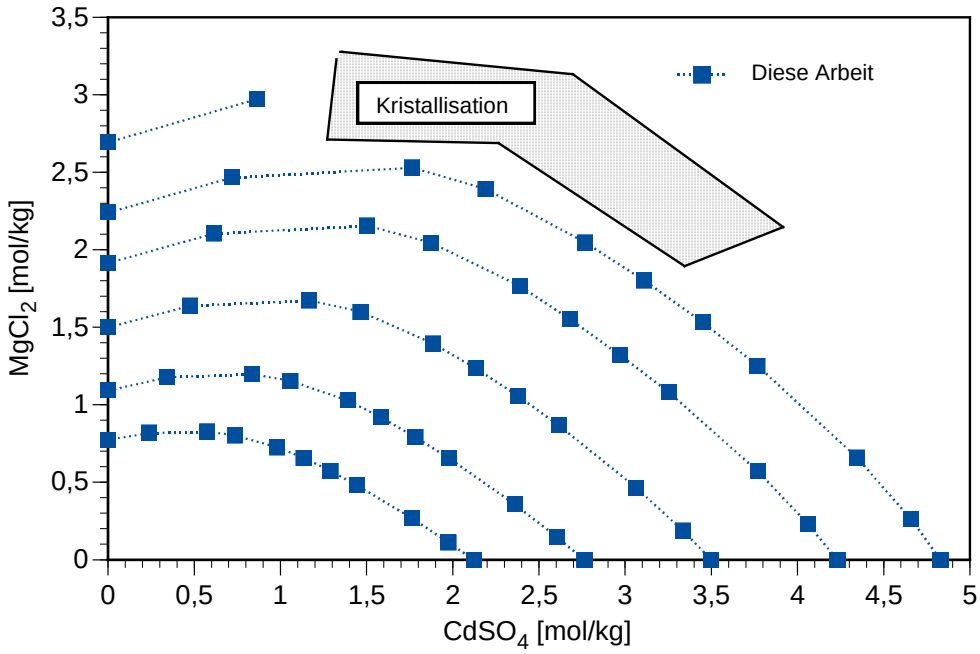


Abb. 2.25 Isopiestische Konzentrationen im System $CdSO_4$ – $MgCl_2$ – H_2O bei 25 °C

Tab. 2.42 Gemessene Wasseraktivitäten von Lösungen des Systems $CdCl_2 – MgSO_4 – H_2O$ (I)

$CdCl_2$ [mol/kg]	$MgSO_4$ [mol/kg]	$CdCl_2$ [mol/kg]	$MgSO_4$ [mol/kg]	$CdCl_2$ [mol/kg]	$MgSO_4$ [mol/kg]	$CdCl_2$ [mol/kg]	$MgSO_4$ [mol/kg]
0	1,2882	0	1,7708	0	2,2310	0	2,5811
0	1,2890	0	1,7719	0	2,2302	0	2,5801
0,1244	1,0224	0,1741	1,4310	0,2236	1,8373	0,2628	2,1597
0,2028	0,8883	0,2869	1,2570	0,3729	1,6335	0,4422	1,9373
0,2720	0,7816	0,3887	1,1169	0,5104	1,4667	0,6102	1,7535
0,3365	0,6908	0,4853	0,9963	0,6435	1,3210	0,7739	1,5888
0,4306	0,5681	0,6296	0,8308	0,8461	1,1164	1,0278	1,3561
0,5334	0,4490	0,7915	0,6662	1,0783	0,9075	1,3237	1,1141
0,6261	0,3492	0,9435	0,5263	1,3006	0,7254	1,6130	0,8997
0,7414	0,2368	1,1386	0,3637	1,5952	0,5096	1,9982	0,6384
0,8878	0,1091	1,3981	0,1717	1,9999	0,2457	2,5361	0,3115
1,0285	0	1,6612	0	2,4213	0	3,1035	0
1,0284	0	1,6622	0	2,4223	0	3,1043	0
Referenzlösungen [mol/kg]							
KCl	0,7908	KCl	1,2169	KCl	1,7362	KCl	2,2291
a_W	0,9747	a_W	0,9613	a_W	0,9448	a_W	0,9290

Tab. 2.43 Gemessene Wasseraktivitäten von Lösungen des Systems $CdCl_2 – MgSO_4 – H_2O$ (II)

$CdCl_2$ [mol/kg]	**$MgSO_4$ [mol/kg]**	**$CdCl_2$ [mol/kg]**	**$MgSO_4$ [mol/kg]**
0	2,9925	0,3433	2,8210
0	2,9911	0,5874	2,5735
0,3098	2,5455	0,8213	2,3603
0,5263	2,3057	1,0553	2,1663
0,7323	2,1043	1,4260	1,8816
0,9371	1,9237	1,8712	1,5749
1,2575	1,6592	2,3086	1,2877
1,6357	1,3767	2,9099	0,9296
2,0092	1,1207	3,7652	0,4625
2,5164	0,8039	4,6738	0
3,2270	0,3964	4,6723	0
3,9878	0		
3,9884	0		
Referenzlösungen [mol/kg]			
KCl	2,9199	KCl	3,4835
a_W	0,9064	a_W	0,8877

Tab. 2.44 Gemessene Wasseraktivitäten von Lösungen des Systems $CdSO_4$ – $MgCl_2$ – H_2O (I)

$CdSO_4$ [mol/kg]	$MgCl_2$ [mol/kg]	$CdSO_4$ [mol/kg]	$MgCl_2$ [mol/kg]	$CdSO_4$ [mol/kg]	$MgCl_2$ [mol/kg]	$CdSO_4$ [mol/kg]	$MgCl_2$ [mol/kg]
2,1207	0	3,4999	0	4,8286	0	2,7639	0
2,1208	0	3,4997	0	4,8302	0	2,7643	0
1,9746	0,1118	3,3332	0,1887	4,6569	0,2637	2,6039	0,1474
1,7616	0,2677	3,0630	0,4654	4,3430	0,6599	2,3589	0,3584
1,4454	0,4804	2,6146	0,8691	3,7676	1,2523	1,9769	0,6571
1,2905	0,5731	2,3785	1,0562	3,4502	1,5322	1,7833	0,7919
1,1341	0,6572	2,1330	1,2362	3,1105	1,8027	1,5851	0,9187
0,9817	0,7257	1,8867	1,3948	2,7688	2,0469	1,3914	1,0286
0,7347	0,8026	1,4648	1,6003	2,1899	2,3924	1,0577	1,1555
0,5759	0,8274	1,1648	1,6736	1,7620	2,5316	0,8342	1,1985
0,2390	0,8206	0,4778	1,6408	0,7189	2,4688	0,3435	1,1796
0	0,7754	0	1,5017	0	2,2418	0	1,0940
0	0,7754	0	1,5018	0	2,2424	0	1,0938
Referenzlösungen [mol/kg]							
NaCl	1,2717	NaCl	2,8527	NaCl	4,7349	NaCl	1,9253
a_W	0,9575	a_W	0,8990	a_W	0,8189	a_W	0,9343

Tab. 2.45 Gemessene Wasseraktivitäten von Lösungen des Systems $CdSO_4$ – $MgCl_2$ – H_2O (II)

$CdSO_4$ [mol/kg]	**$MgCl_2$ [mol/kg]**	**$CdSO_4$ [mol/kg]**	**$MgCl_2$ [mol/kg]**
4,2299	0	0,8663	2,9749
4,2320	0	0	2,6957
4,0619	0,2300	0	2,6953
3,7685	0,5726		
3,2534	1,0814		
2,9721	1,3198		
2,6798	1,5531		
2,3893	1,7664		
1,8729	2,0461		
1,5011	2,1568		
0,6135	2,1066		
0	1,9162		
0	1,9152		
Referenzlösungen [mol/kg]			
NaCl	3,8808	MgCl2	2,6955
a_W	0,8566	aW	0,7627

3 Ramanspektroskopische Untersuchung zink- und cadmiumchloridhaltiger Lösungen

3.1 Übersicht

Die Arbeiten zur Untersuchung der Chlorokomplexbildung von Zink (wie auch von Cadmium) in chloridhaltigen Lösungen wurden in zwei Schritten vorgenommen. In einem ersten Schritt wurde geprüft, ob sich die Chlorokomplexbildung bei Zink und Cadmium mit der vorhandenen Messeinrichtung und unter den gewählten chemisch-physikalischen Randbedingungen beobachten lässt. Hierzu wurden $Zn(ClO_4)_2$- und $Cd(ClO_4)_2$-Lösungen mit steigendem LiCl-Gehalt hergestellt. Lithiumchlorid wurde wegen seiner hohen Löslichkeit gewählt. Anschließend erfolgten im zweiten Schritt Reihenmessungen in Lösungen von KCl, NaCl, $MgCl_2$ und $CaCl_2$.

3.2 Grundlagen der Raman-Spektroskopie

Die Untersuchung von gelösten Ionen mit Hilfe der Raman-Spektroskopie empfiehlt sich vor allem für Lösungen, die keine oder nur eine schwache UV-Absorption zeigen. Wichtig ist zudem, dass die zu untersuchenden Spezies Raman-aktive Schwingungsbanden aufweisen. Dies ist sowohl bei den Aquo- als auch bei den Chlorokomplexen des Cadmiums und des Zinks der Fall. Der Messbereich der Raman-Spektroskopie beschränkt sich üblicherweise auf ein Fenster zwischen etwa 50 bis 1000 cm^{-1}. Die Bandbreite der Raman-Peaks beträgt auf halber Höhe um 50 bis 100 cm^{-1}, einige Nebenbanden können noch erheblich breiter sein, so dass grundsätzlich mit starken Überlappungen sowohl zwischen den Banden einer Spezies als auch zwischen den Banden verschiedener Spezies zu rechnen ist. Dies hat in der Vergangenheit die Auswertung von Raman-Spektren erheblich erschwert.

Als sehr hilfreich hat sich die Ausnützung von Polarisationseffekten erwiesen. Die bei modernen Raman-Spektrometern verwendeten Laser liefern monochromatisches und ideal polarisiertes Licht. Abhängig von der Art der angeregten Schwingung ist die Ramanstreustrahlung polarisiert oder depolarisiert (Abb. 3.1). So führen symmetrische Schwingungen zu einer Streustrahlung, deren Polarisation der der Anregungsstrahlung entspricht. Nichtsymmetrische Schwingungen führen hingegen zu einer stark depolarisierten, also isotropen Streustrahlung. Polarisierte und depolarisierte Streustrahlung lassen sich durch Anwendung eines Polarisationsfilters getrennt voneinander beobach-

ten. Wird der Filter parallel zur Polarisationsebene der Anregungsstrahlung gestellt, wird bei jeder Wellenzahl die Ramanintensität $I_{||}$ gemessen, eine senkrechte Einstellung führt zur Ramanintensität $I_{\perp}$. Aus beiden Größen lässt sich die isotrope Ramanintensität I_{iso} ableiten:

$$I_{iso} = I_{||} - 4/3\ I_{\perp} \qquad (3.1)$$

Für die Auswertung der Messergebnisse sind die isotropen Ramanbanden von besonderer Bedeutung: gerade die Aquo- und Chlorokomplexe von Zink und Cadmium mit ihren Koordinationszahlen zwischen 4 und 6 weisen immer asymmetrische Schwingungsmoden auf, nicht aber zwingend symmetrische.

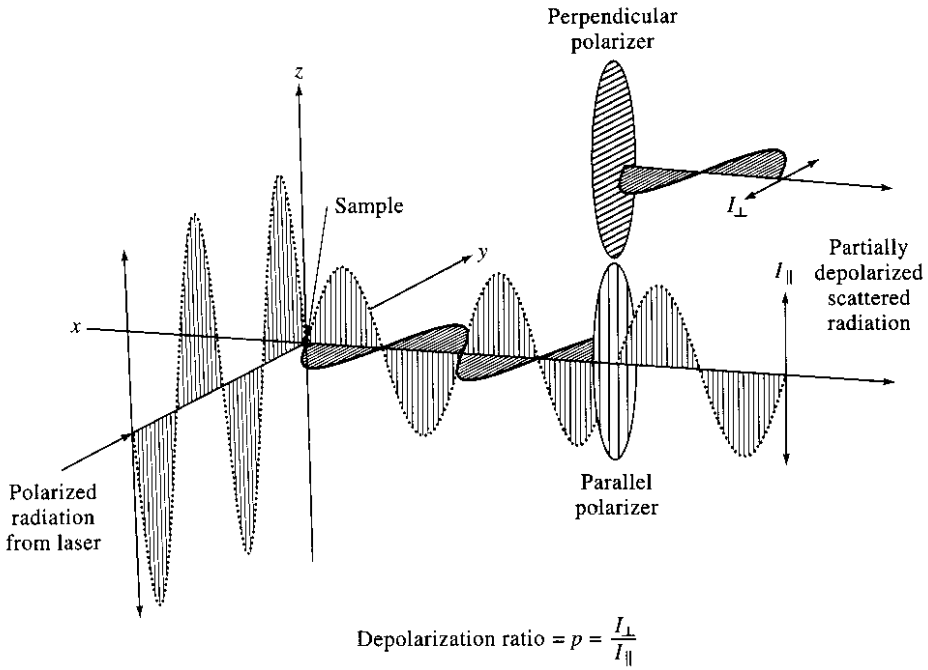


Abb. 3.1 Polarisierte und depolarisierte Streustrahlung (SKOOG et al. 1998)

3.3 Beschreibung der eingesetzten Messtechnik und der Messwertaufbereitung

3.3.1 Eingesetzte Messtechnik und Messbedingungen

Zur Aufnahme von Raman-Spektren standen folgende Geräte zur Verfügung

1. T64000
   Firma: Jobin-Yvon
   Dreifachmonochromator (Brennweite 640 mm)
   Holographisches Gitter, 1800 Striche/mm
   Vielkanaldetektion: CCD, N_2-gekühlt

2. GDM1000L
   Firma: Zeiss Jena
   Doppelmonochromator (Brennweite 1000 mm)
   Gitter 1350 Striche/mm
   Einkanaldetektion: Photomultiplier EMI 9635 QA, Peltierkühlung

3. LabRamHR
   Firma: Horiba/ Jobin-Yvon
   Einfachmonochromator (Brennweite 800 mm)
   Super-Notchfilter
   Holographisches Gitter, 1800 Striche/mm
   Vielkanaldetektion: CCD, Peltierkühlung

Der größte Teil der Messungen wurde am Spektrometer T64000 durchgeführt. Bedingt durch einen mehrwöchigen Ausfall der CCD an diesem Gerät, wobei eine Reparatur beim Hersteller in Frankreich erforderlich war, erfolgten die Messungen für das System Cd-$MgCl_2$ (22 Proben) am Spektrometer GDM1000L. Um die Reproduzierbarkeit der Messungen zu prüfen und die Vergleichbarkeit der an verschiedenen Spektrometern durchgeführten Messungen zu gewährleisten, wurde eine am Spektrometer T64000 bereits vermessene Probe (Probe CCC5, Cd-$CaCl_2$) an den Spektrometern GDM1000L und LabRamHR nachvermessen (Abb. 3.2).

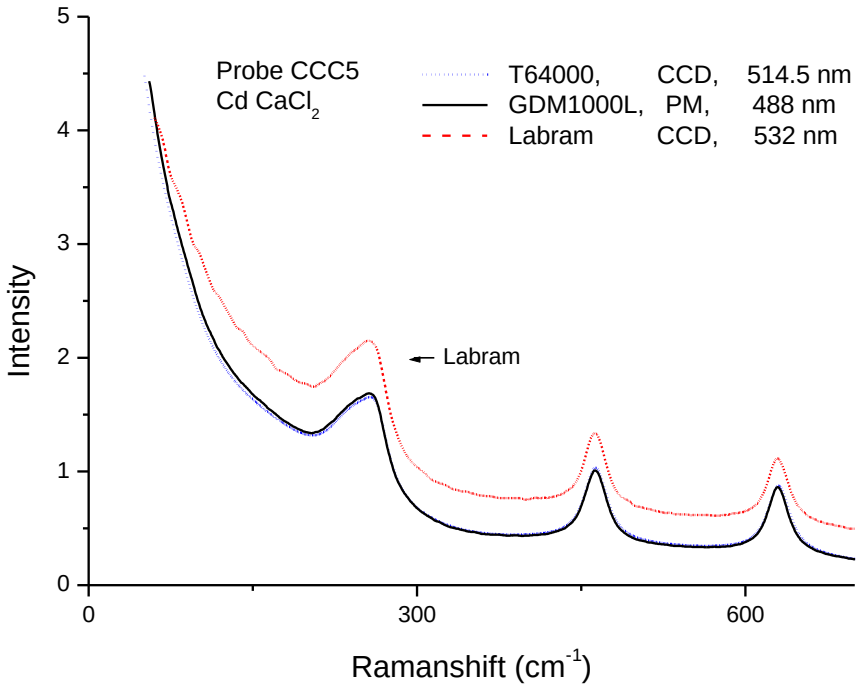


Abb. 3.2 Vergleichsmessungen für eine Probe mit unterschiedlichen Messanordnungen

Es zeigte sich eine sehr gute Übereinstimmung der an den Spektrometern T64000 und GDM1000L registrierten Raman-Spektren. Jedoch ergaben sich im niederfrequenten Bereich Abweichungen zu den am Gerät LabRamHR gemessenen Raman-Spektren, so dass dieses Gerät nicht für die weiteren Messungen herangezogen wurde.

Die Abweichungen sind bedingt durch Einsatz der Notchfilter, die ein unverfälschtes Raman-Spektrum prinzipiell erst oberhalb eines gewissen Mindestabstandes der Frequenz von der Laserfrequenz zulassen. Daher ist der Einsatz dieses sehr lichtstarken Spektrometers (weil nur ein Einfachmonochromator benutzt wird) für Messungen bis herab zu 50 cm^{-1} leider nicht zu empfehlen. Es kam bereits eine vom Hersteller bezogene low-frequency Option mit zwei hintereinandergeschalteten Notchfiltern zum Einsatz.

3.3.2 Messungen am Spektrometer T64000

Die Messungen der Lösungen erfolgten mit der Makroanordnung des Spektrometers T64000 der Firma Jobin-Yvon, wobei eine 90°- Streugeometrie angewendet wurde. Die Anregung der Raman-Spektren erfolgte mit dem Argonionenlaser ILA 120 der Firma Zeiss Jena bei einer Wellenlänge 514,5 nm und einer Laserlichtleistung von 400 mW.

Um die erforderliche Präzision der polarisationsabhängigen Messungen zu gewährleisten, erfolgte vor jeder Mess-Serie eine Justierung des gesamten Strahlengangs einschließlich der beiden Polarisationsrotatoren und des Analysators. Die Einstellung erfolgte mittels der totalsymmetrischen Bande bei 459 cm^{-1} von CCl_4, deren Depolarisationsgrad auf < 0,005 eingestellt werden konnte.

Um Verschiebungen der Wellenlängenskala des Spektrometers infolge Temperatureinfluss während der Messungen zu minimieren, wurde die Temperatur im Raum mit einer Klimaanlage auf ±1 °C stabilisiert. Die Klimaanlage wurde mindestens 24 h vor Beginn der Messungen eingeschaltet.

Die Reproduzierbarkeit der Wellenlängenlage zu verschiedenen Messzeiten zeigen Abb. 3.3 und Abb. 3.4 mit Messungen von Neonlinien einer Kalibrierlampe. Die Frequenzlage der gemessenen Neonbande bei 286,7 cm^{-1} wurde durch Anpassung an die Gaußfunktion ermittelt.

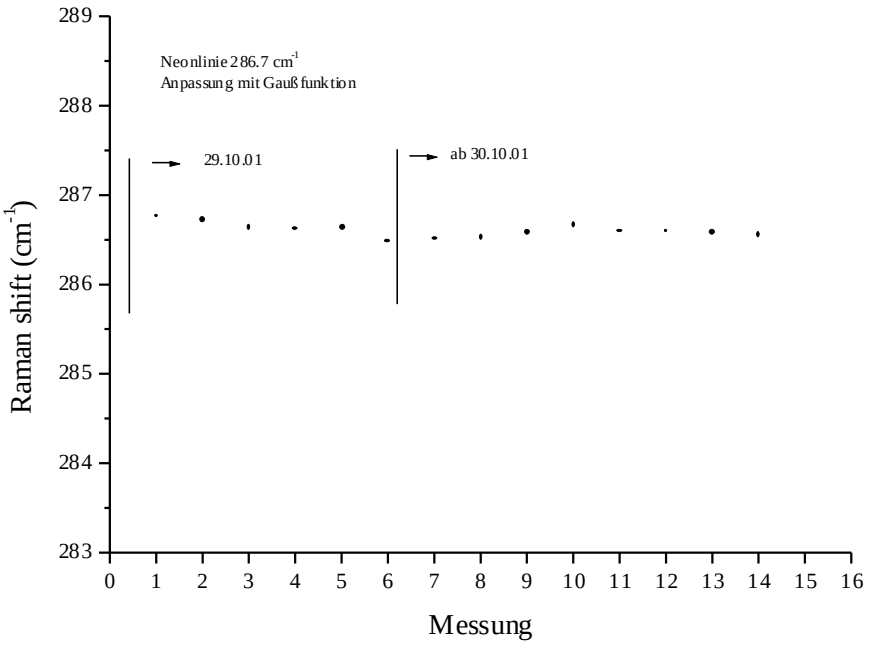


Abb. 3.3 Wellenzahldrift des Spektrometers T640000

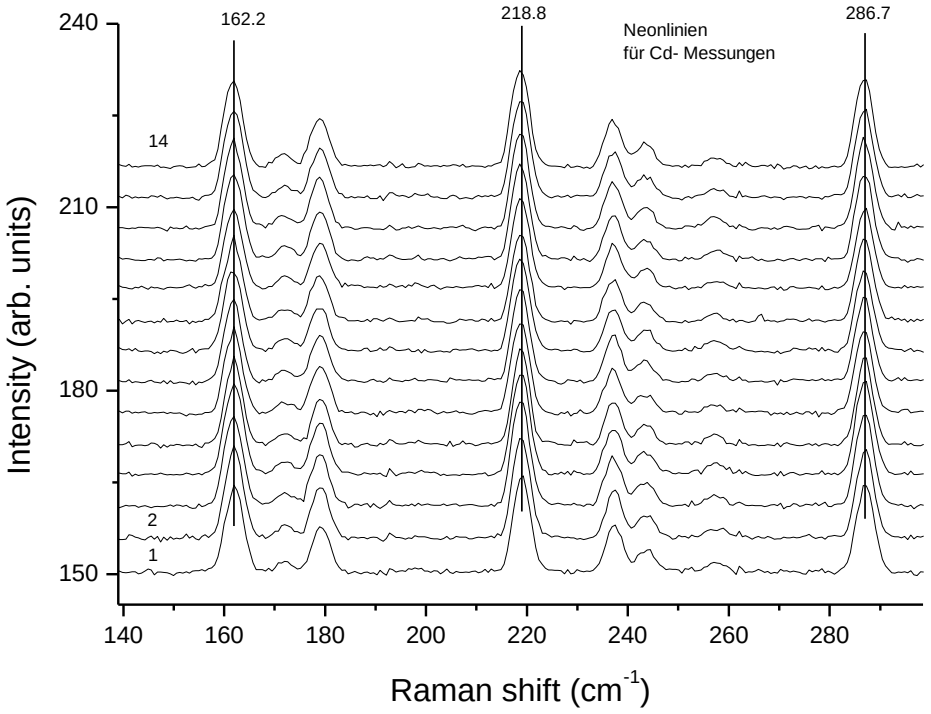


Abb. 3.4 Neonlinien der Kalibrierlampe

Um trotzdem noch vorhandene Wellenlängendrifts und Nichtlinearitäten der Wellenlängenskala zu eliminieren, wurden zwischen dem Wechsel der Proben Kalibriermessungen mittels der HeNe- Kalibrierlampe vorgenommen.

Für die Erstellung der linearen Ausgleichskurven für die Wellenlängenkorrektur wurden die in Tab. 3.1 aufgeführten Neonlinien vermessen.

Tab. 3.1 Shift zur Laserlinie 514,532 nm

Wellenlänge [nm]	Wellenzahl [cm^{-1}]	Shift zur Laserlinie 514,532 nm [cm^{-1}]
518,861	19272,98	162,15
519,322	19255,88	179,26
520,39	19216,36	218,78
522,235	19148,47	286,67
523,403	19105,74	329,40
529,819	18874,37	560,77
530,476	18850,99	584,14
532,64	18774,41	660,73
533,078	18758,98	676,16
534,109	18722,77	712,37

In der folgenden Abb. 3.5 ist ein Beispiel für eine Neonlinienmessung dargestellt. Mit der an die Messwerte gefitteten Ausgleichskurve wurden die Ramanshiftwerte für die Messung Zn10 umgerechnet.

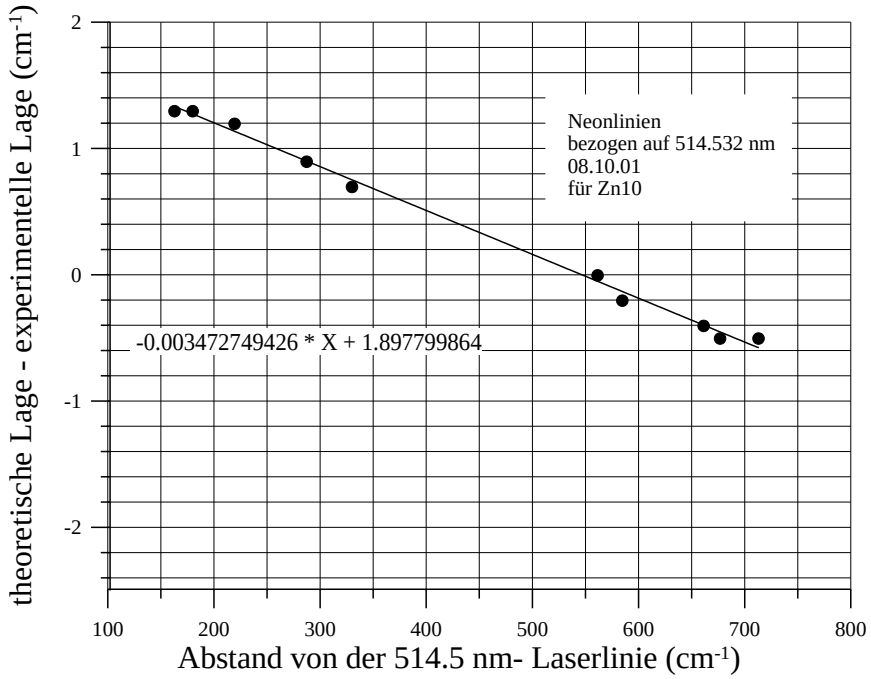


Abb. 3.5 Wellenzahlkorrektur

Die Raman-Spektren wurden im Subtraktiv-Modus des Spektrometers gemessen. Um den Einfluss parasitären Laserlichts zu unterdrücken, wurde eine Metallblende angefertigt und im Strahlengang zwischen Küvette und Abbildungsoptik angeordnet. Die Metallblende blockt die Laserreflexe ab, die an den Übergängen Glas-Flüssigkeit in der Küvette entstehen. Das gemessene Spektrum enthält auch bei kleinen Wellenzahlen praktisch keine Fremdlichtanteile. Das verdeutlichen die in der folgenden Abbildung dargestellten Testspektren, die bei unterschiedlichen Stellungen der Laserlinie zum CCD- Detektor registriert wurden und im Wesentlichen auch bei kleinen Wellenzahlen deckungsgleich sind.

Die Raman-Spektren wurden jeweils in acht Zyklen zu je acht Akkumulationen gemessen, um eventuell auftretende Spikes des CCD- Detektors besser eliminieren zu können (siehe Abb. 3.7).

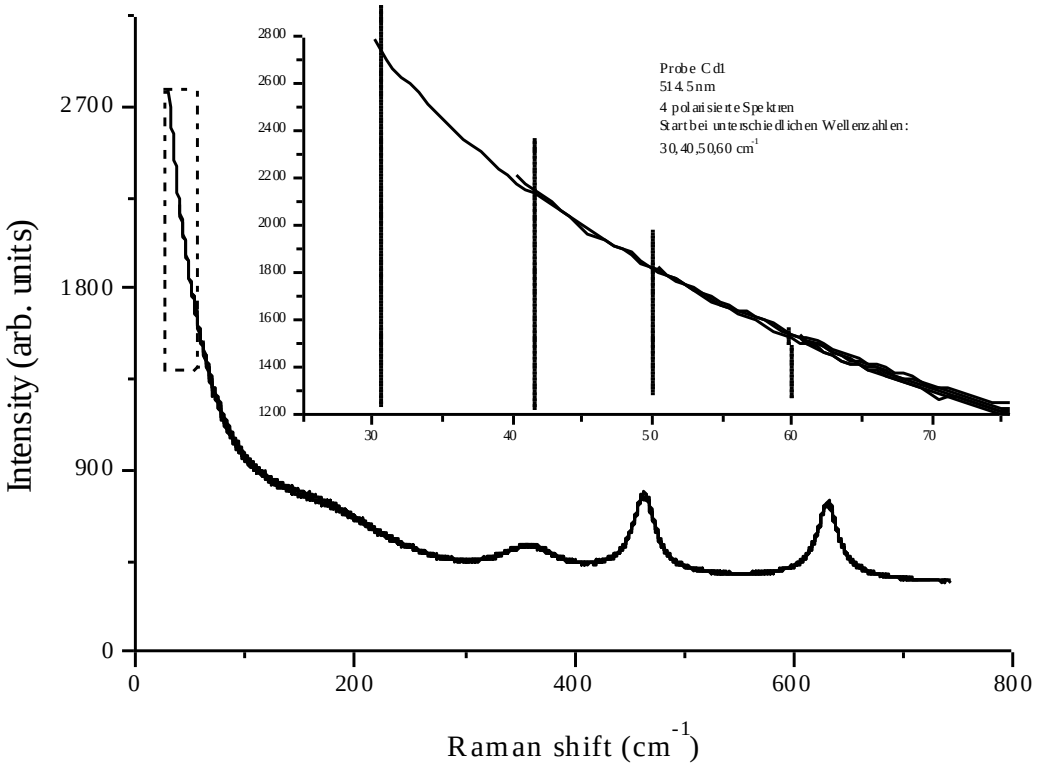


Abb. 3.6 Streulichtfreiheit des Spektrometers T64000 im „subtractive mode“

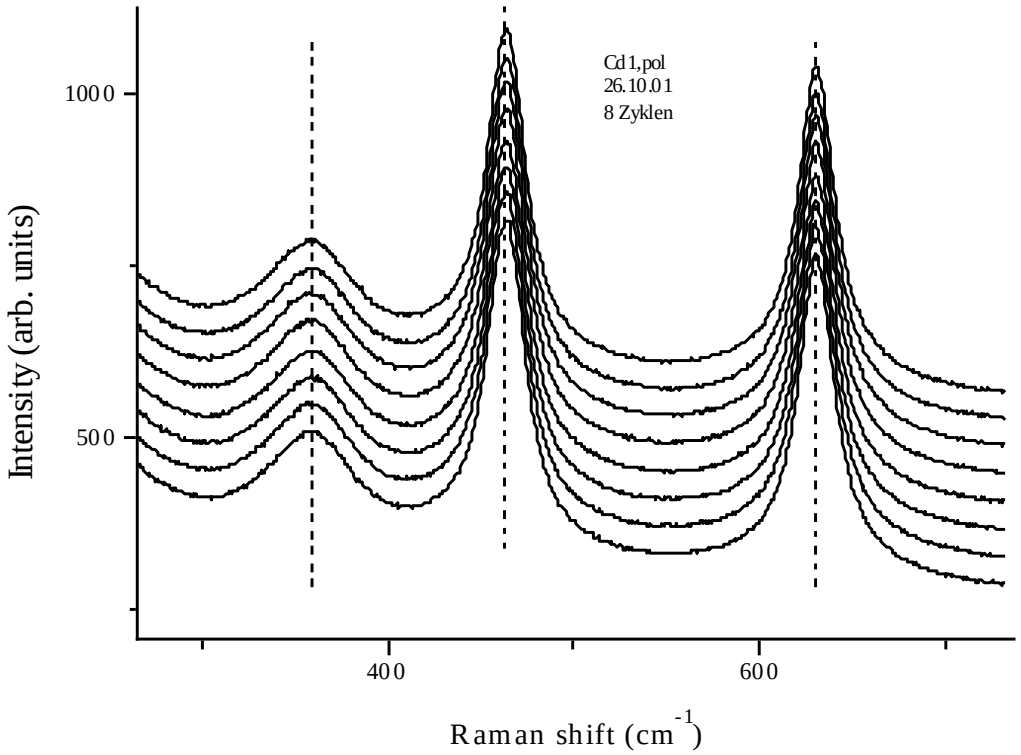


Abb. 3.7 Spektrenakkumulation

3.3.3 Einfluss von apparativ bedingten Wellenzahlverschiebungen des depolarisierten gegenüber dem polarisierten Spektrum auf die Bestimmung des isotropen Spektrums

Das isotrope Spektrum I_{iso} ergibt sich aus dem polarisierten Spektrum I_p und dem depolarisierten Spektrum I_d nach der Beziehung

$$I_{iso} = I_p - \tfrac{4}{3} I_d \qquad (3.2)$$

Für die von uns verwendete 90°-Streugeometrie besteht folgende Korrelation der gemessenen Intensitäten zu den Invarianten a („mittlere Polarisierbarkeit“) und γ („ Anisotropie“) des Ramanstreutensors:

$$I_p : \frac{45a^2 + 4\gamma^2}{45}, I_d : \frac{\gamma^2}{15} \qquad (3.3)$$

Für eine depolarisierte Bande, die keine Elemente des Ramantensors auf der Hauptdiagonalen besitzt, ergibt sich

$$I_{iso} = I_p - \tfrac{4}{3} I_d = 0 \qquad (3.4)$$

Um den Einfluss von Verschiebungen der Wellenzahlskala während der Messungen zu untersuchen, wurde das isotrope Spektrum $I_{iso} = f_1 - f_2$ für depolarisierte Modellbanden berechnet, wobei $f_1 = I_p$ und $f_2 = \frac{4}{3} I_d$ gesetzt wurde. Als Modellbanden wurden Lorentzbanden

$$f_{1L} = \frac{1}{1 + \left[\frac{2(\omega + d/2)}{b}\right]^2}, \qquad f_{2L} = \frac{1}{1 + \left[\frac{2(\omega - d/2)}{b}\right]^2} \qquad (3.5)$$

ω Wellenzahl beim Bandenmaximum
b Halbwertsbreite

bzw. Gaußbanden

$$f_{1G} = \exp\left[-4\ln(2)\left(\frac{\omega + d/2}{b}\right)^2\right], \qquad f_{2G} = \exp\left[-4\ln(2)\left(\frac{\omega - d/2}{b}\right)^2\right] \qquad (3.6)$$

benutzt. Die Maxima der Banden (mit der Intensität 1) liegen bei $\omega_{max} = -d/2$ (Banden f_{1L} und f_{1G}) bzw. bei $\omega_{max} = d/2$ (Banden f_{2L} und f_{2G}), die Halbwertsbreite beträgt b (FWHH = full width at half height). Die Banden f_1 und f_2 sind daher gegeneinander um d auf der Wellenzahlskala verschoben.

Die Differenzbande $f_{diff} = f_1 - f_2$ ist in Abb. 3.8 dargestellt. Der Abstand d_{diff} zwischen ihrem Maximum und ihrem Minimum ist für kleine Werte d/b (das ist für die vorliegenden experimentellen Bedingungen realisiert, b liegt in der Größenordnung 10 cm^{-1}) annähernd unabhängig von d und nahezu konstant. Für d/b << 1 lassen sich die Grenzwerte berechnen:

$$\frac{d_{diff}}{b} = \frac{\sqrt{3}}{3} \cong 0{,}577 \quad \text{(Lorentz-Banden)} \qquad (3.7)$$

$$\frac{d_{diff}}{b} = \frac{1}{\sqrt{2\ln(2)}} \cong 0{,}849 \quad \text{(Gauß-Banden)} \qquad (3.8)$$

Für d/b >> 1 ergibt sich $d_{diff} = d$.

Der numerisch berechnete Verlauf des auf die Bandenhalbwertsbreite b normierten Abstands d_{diff} in Abhängigkeit vom normierten Parameter d/b kann Abb. 3.9 entnommen werden.

Für Lorentzbanden kann der Ausdruck d_{diff} /b auch analytisch angegeben werden:

$$d_{diff}/b = \frac{\sqrt{3}}{3}\sqrt{(d/b)-1+2\sqrt{(d/b)^4+(d/b)^2+1}} \qquad (3.9)$$

Da der relative Abstand d_{diff}/b im interessierenden Bereich nur wenig von d/b abhängt, ist dieser Parameter nicht zur Beurteilung von Wellenzahlverschiebungen d/b geeignet. Die relative Fläche A_{diff}/A der Differenzbande hängt jedoch empfindlich von der relativen Wellenzahlverschiebung d/b ab, (Abb. 3.10) mit numerisch ermittelten Werten. A_{diff} ist die Fläche unter der Differenzbande f1 - f2, A ist die Fläche unter einer Ausgangsbande (f1 oder f2). Aus dem ermittelten Flächenverhältnis A_{diff}/A kann der Parameter d bestimmt werden.

Zur Abschätzung der Korrelation der Fläche unter einer Restbande im isotropen Spektrum I_{iso} mit Wellenzahlverschiebung wurden in Abb. 3.11 für ein Beispiel die depolarisierten Spektren gegenüber den polarisierten Spektren um die Wellenzahl d verschoben, bevor das Spektrum I_{iso} berechnet wurde. Die Ausgangsbanden haben Halbwertsbreiten von etwa 25 cm^{-1}.

Eine Bandenanalyse zeigt, dass die Banden nahezu reine Lorentzkontur aufweisen. In Abb. 3.11 wurden für die Bande bei 632 cm^{-1} die Messwerte (durchgezogene Kurve) mit einer reinen Lorentzkurve (Punkte) mit der Halbwertsbreite b = 24,5 cm^{-1} gefittet.

Schlussfolgerungen

Aufgrund der in den isotropen Spektren zu beobachtenden Flächen A_{diff} der Restbanden $f_1 – f_2$ kann von einer Wellenzahlverschiebung d < 0,1 cm^{-1} ausgegangen werden.

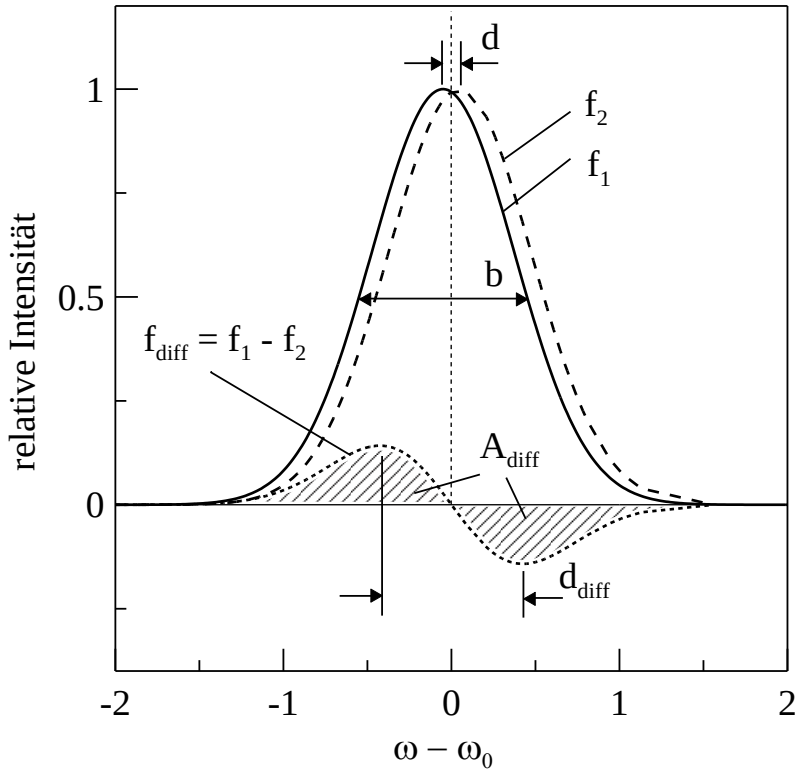


Abb. 3.8 Differenzbande $f_{diff} = f_1 – f_2$ zweier um d verschobener Banden

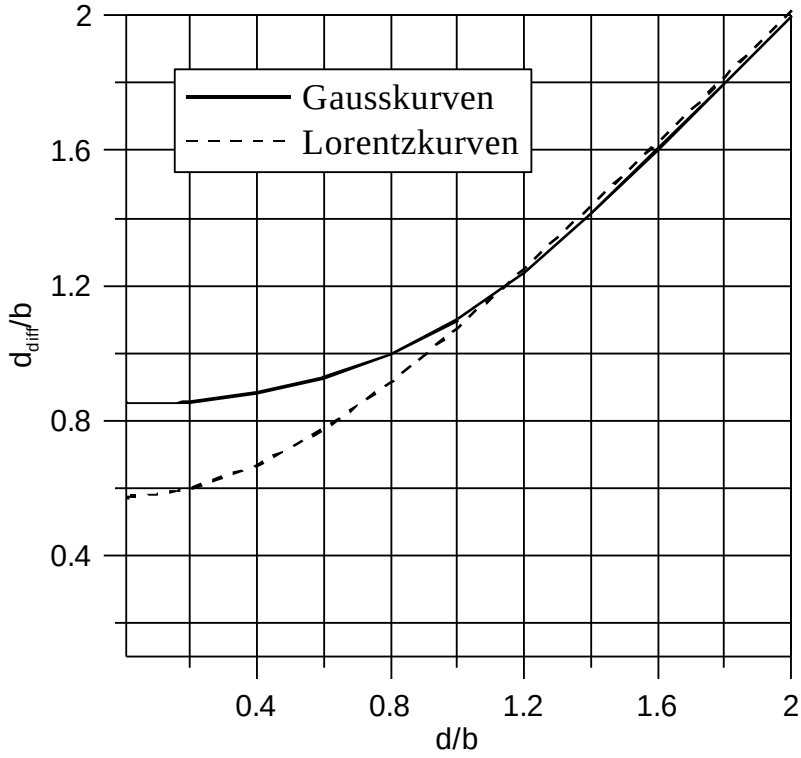


Abb. 3.9 Relativer Abstand d_{diff}/b der Extremwertpositionen von $f_1 – f_2$ in Abhängigkeit von der relativen Wellenzahlverschiebung

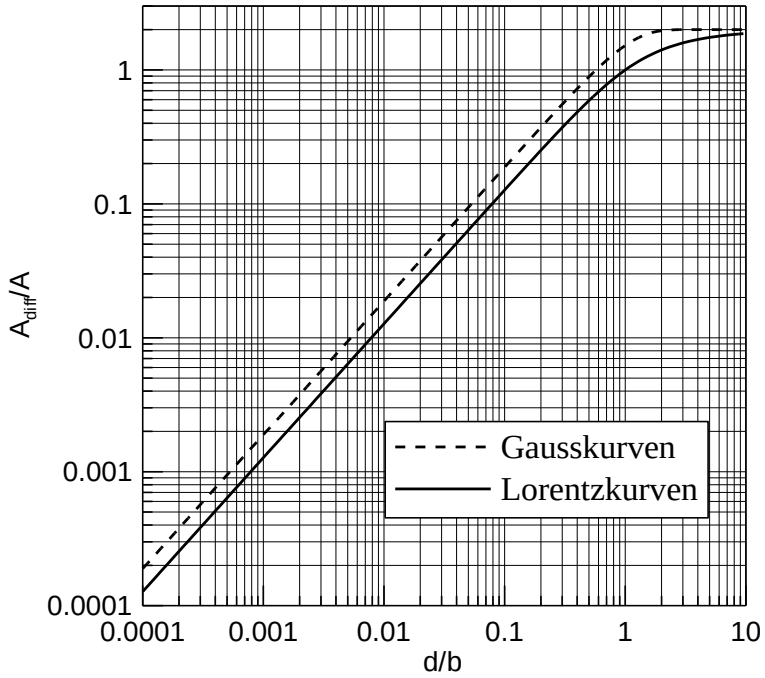


Abb. 3.10 Normierte Fläche A_{diff}/A unter der Kurve $f_1 - f_2$ in Abhängigkeit von der relativen Wellenzahlverschiebung d/b

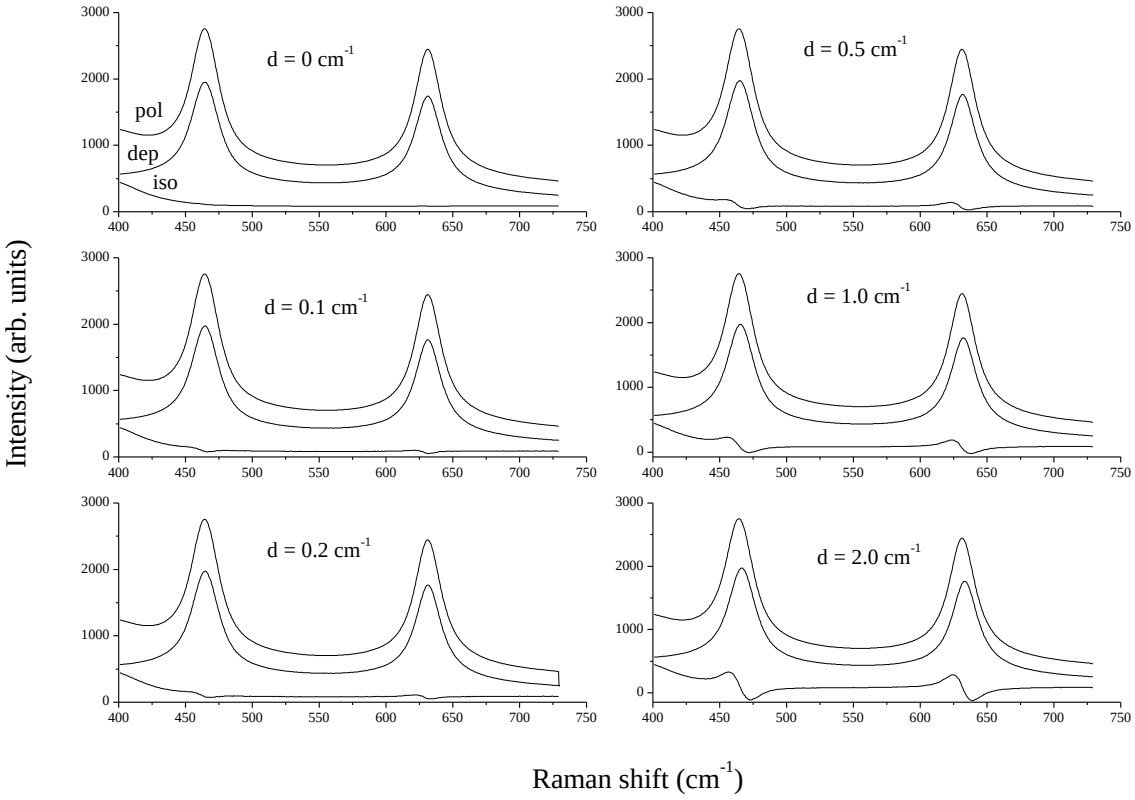


Abb. 3.11 Die depolarisierten Spektren wurden vor Bildung des isotropen Spektrums gegenüber den polarisierten Spektren um d verschoben (Beispiel-Messung Ca9, 0,3858 mol/l $CaCl_2$)

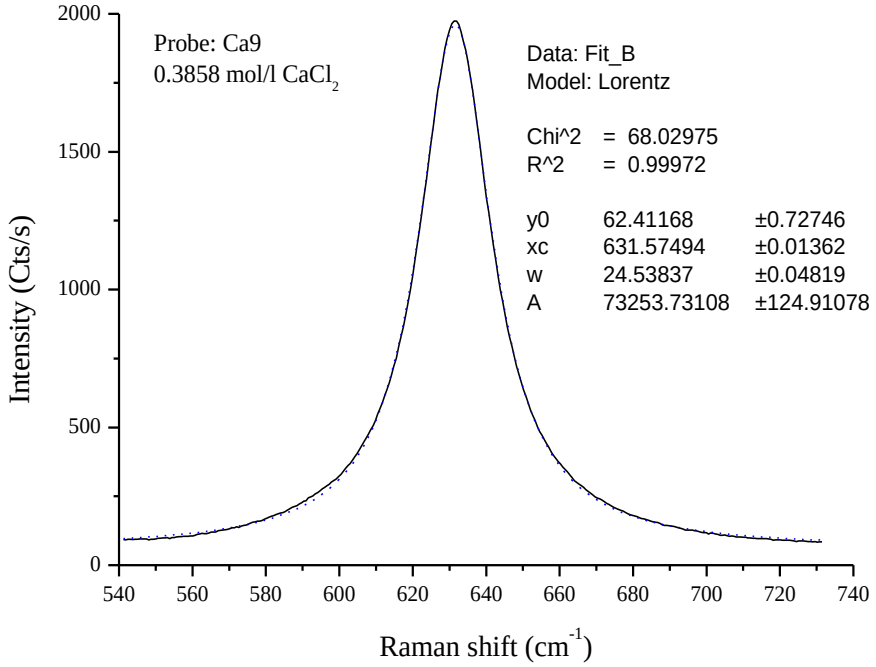


Abb. 3.12 Anpassung der Bande bei 632 cm^{-1} durch eine Lorentzbande

Die so gemessenen Spektren werden als I-Spektren bezeichnet. Sie werden anschließend korrigiert bezüglich der Bose-Einstein-Temperatur-Verteilung B und dem Frequenzfaktor ω:

$$B = 1 - e^{-\frac{hc\omega}{k_B T}} \qquad (3.10)$$

Man erhält die reduzierten R-Spektren:

$$R(\omega) = I(\omega) \cdot \omega \cdot B \qquad (3.11)$$

Auch hier lassen sich die isotropen Spektren aus den polarisierten und depolarisierten Spektren ableiten:

$$R(\omega)_{iso} = R(\omega)_{||} - 4/3\ R(\omega)_{\perp} \qquad (3.12)$$

Abb. 3.13 und Abb. 3.14 zeigen einen Vergleich der I- und R-Spektren.

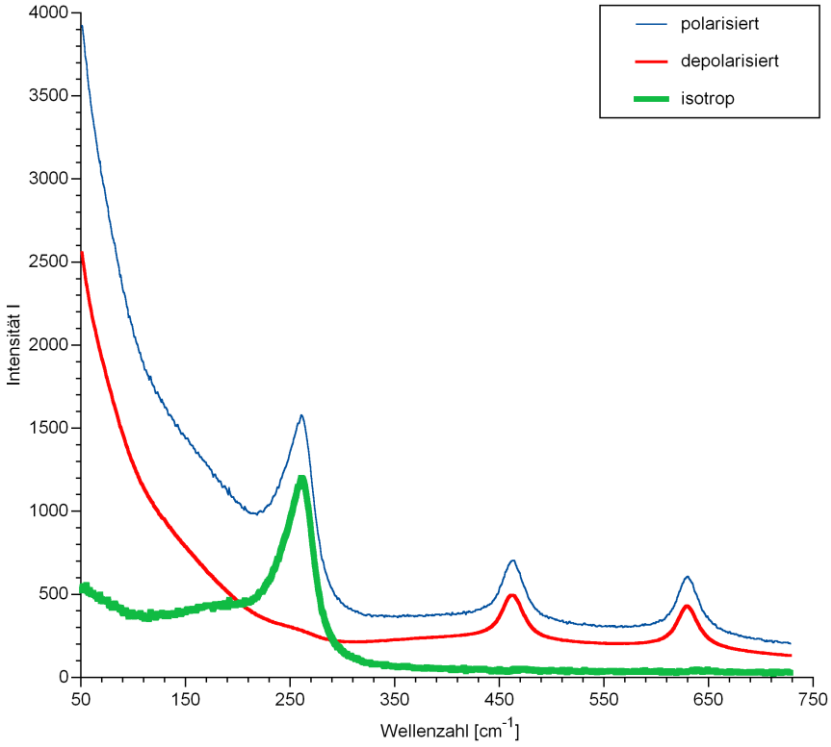


Abb. 3.13 Polarisierte, depolarisierte und isotrope I-Messspektren der Probe Cd-Li-Cl-15

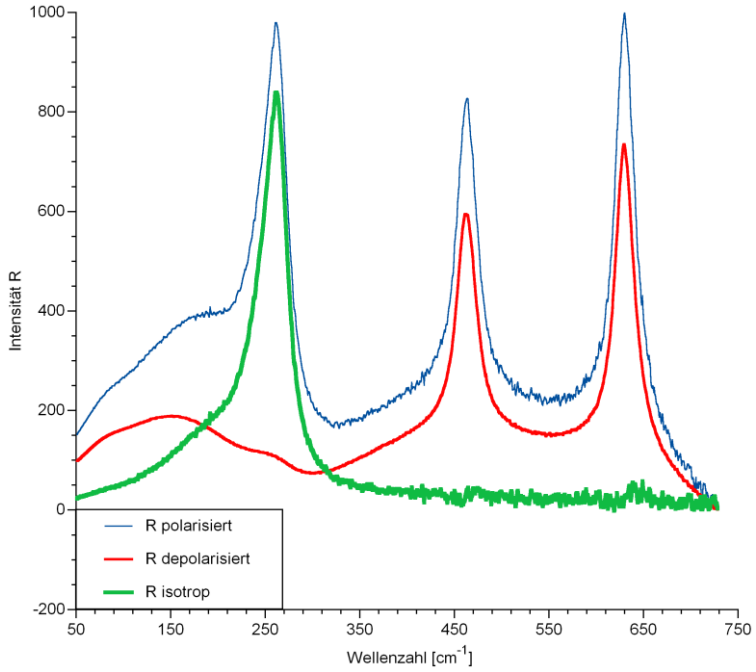


Abb. 3.14 Polarisierte, depolarisierte und isotrope R-Messspektren der Probe Cd-Li-Cl-15

3.4 Erste Messungen zur Prüfung der spektroskopischen Trennung von Chlorokomplexen

3.4.1 Herstellen von Lösungen und Durchführung der Messungen

3.4.1.1 Herstellung der Lösungen: $Zn(ClO_4)_2$ Lösungen mit steigenden Mengen an LiCl

Es wurden 17 Lösungen mit einer Konzentration von $Zn(ClO_4)_2$ zwischen 0,6 – 1,2 mol/l und LiCl-Konzentrationen zwischen 0 und 5,6 mol/l hergestellt (Zusammensetzungen siehe Tab. A.5, S. 471). Die Lösungen wurden durch Einwiegen von Stammlösungen und Feststoffen hergestellt. Dazu wurden LiCl (Sigma; SigmaUltra; min. 99 % LiCl), Wasser (tridest.) und Zinkperchlorat-Stammlösung (2,463 mol/L; Dichte bei 23 °C = 1,4735 g/ml) eingewogen. 10 ml-Messkölbchen wurden für die Lösungen benutzt. Die Genauigkeit des Volumens betrug 0,02 %. Es ist zu erwähnen, dass in Lösungen mit hoher LiCl Konzentration und hohen Perchloratgehalten ein weißer Kristallbrei ausfällt. Dies war z. B. bei einem früheren – verworfenen – Ansatz mit 5,1246 mol/L LiCl + 1,2421 mol/L $Zn(ClO_4)_2$ der Fall, wo nach zwei Stunden ein weißer kristalliner Niederschlag zu beobachten war. Vermutlich handelte es sich hierbei um $LiClO_4$, dessen Löslichkeit bei 20 °C etwa 5,3 mol/kg beträgt (D'ANS und LAX, 1967). Aus diesem Grunde wurden für die konzentrierteren LiCl-Lösungen kleinere Zinkperchlorat-Konzentrationen gewählt.

3.4.1.2 Herstellung der Lösungen: $Cd(ClO_4)_2$ Lösungen mit steigenden Mengen an LiCl

Es wurden 15 Lösungen hergestellt, deren Zusammensetzung in Tab. A.8 (S. 473) aufgeführt ist. Die Lösungen wurden durch Einwiegen von Stammlösungen und Feststoffen hergestellt. Dazu wurde LiCl (Sigma; SigmaUltra; min. 99 % Li), Wasser (tridest.) und Cadmium-Perchlorat Stammlösung (2,500 mol/L; Dichte bei 23 °C = 1,5772 g/ml) eingewogen. 10 ml Messkölbchen wurden für die Lösungen benutzt. Die Genauigkeit des Volumens betrug 0,02 %. Die gleichen Probleme bzgl. der $LiClO_4$-Löslichkeit wurden in den Cd-Lösungen beobachtet. Auch hier wurden daraufhin ab Lösung 9 geringere Cd-Konzentrationen eingesetzt.

3.4.1.3 Durchführung der Messungen

Die Messungen der Lösungen erfolgte mit der Makroanordnung des Spektrometers T64000 der Firma Jobin-Yvon, wobei eine 90° Streugeometrie angewendet wurde. Die Anregung der Raman-Spektren erfolgte mit dem Argonionenlaser ILA 120 der Firma Zeiss Jena bei der Wellenlänge 514,5 nm und einer Laserlichtleistung von 800 mW. Die Arbeitstemperatur betrug 21 ±1 °C. Weitere Details sind der weiter oben stehenden Methodenbeschreibung zu entnehmen.

3.4.2 Ergebnisse der Messungen in LiCl-Lösungen

In Abb. 3.15 und Abb. 3.16 sind die isotropen Raman-Spektren (im R Format) der oben genannten Zink- und Cadmiumperchlorat Lösungen mit steigenden Mengen an LiCl dargestellt. In der reinen Zink- bzw. Cd-Perchloratlösung (Zn-Li-1 bzw. Cd-Li-1) beobachtet man die v_1 Moden von ZnO_6, respektive CdO_6. Die v_1 Mode des Hexaquazink(II)-Kations ist bei 390 cm^{-1} zu beobachten und die v_1 Mode des Hexaquacadmium(II)-Kations bei 360 cm^{-1}. Mit steigender Chloridkonzentration beobachtet man Zn- bzw. Cd-Chlorokomplexe, deren Konzentrationen mit steigenden LiCl-Konzentrationen anwachsen. Die Mode bzw. Moden der Zn-Cl Schwingung(en) verschiebt/verschieben sich nach tieferen Wellenzahlen, nämlich von ca. 286,5 cm^{-1} (Zn-Li-2) nach 280,5 cm^{-1} (Zn-Li-17). Dies ist ein klarer Beweis, dass in den o. g. Lösungen mehrere Chlorokomplexe des Zinks existieren. In der Lösung Zn-Li-17, in derjenigen Lösung mit dem höchsten Cl^-/Zn^{2+}-Verhältnis, liegt eindeutig der Komplex $ZnCl_4^{2-}$ vor. Die v_1 Mode des Hexaquazink(II)-Kations ist völlig verschwunden.

In den Cadmiumperchlorat-Lösungen mit steigenden Mengen an LiCl liegen ebenfalls mehrere Komplexspezies vor. Mit steigender Chloridkonzentration verschwindet auch hier das unkomplexierte Hexaquacadmium(II)-Kation. Eine bei geringen Cl-Konzentrationen beobachtete Mode bei etwa 244 cm^{-1} verschwindet und gibt einer starken Mode bei 261,5 cm^{-1} Raum.

Abschließend lässt sich feststellen, dass die Methode der Ramanspektrospkopie zur Untersuchung der Komplexbildung geeignet ist. Es lassen sich verschiedene Lösungsspezies beobachten. Bisher konnten sowohl beim Cadmium als auch beim Zink drei unterschiedliche Moden identifiziert werden.

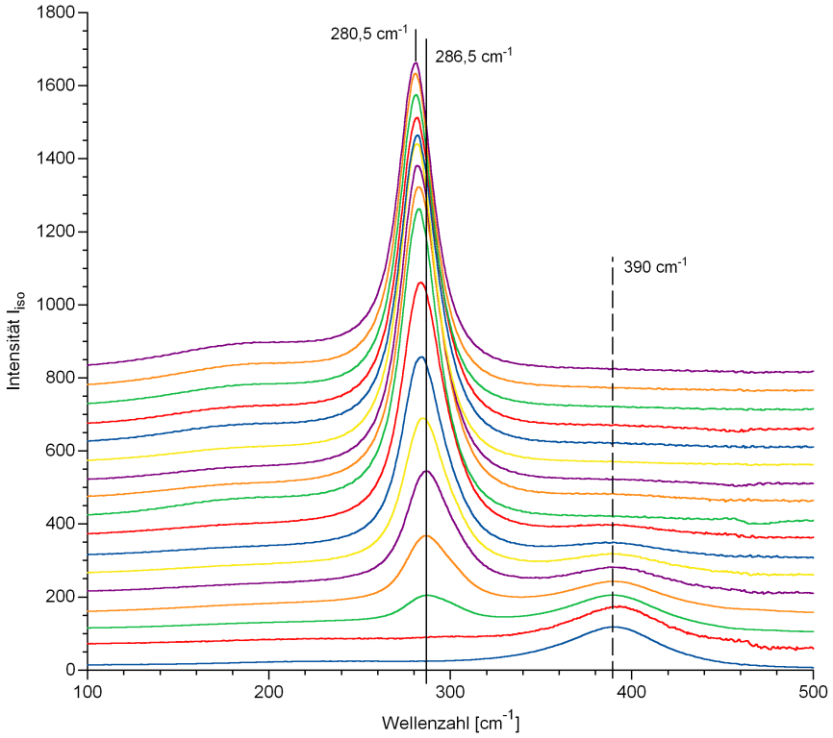


Abb. 3.15 Raman-Spektren von $Zn(ClO_4)_2$-Lösungen mit zunehmender LiCl-Konzentration

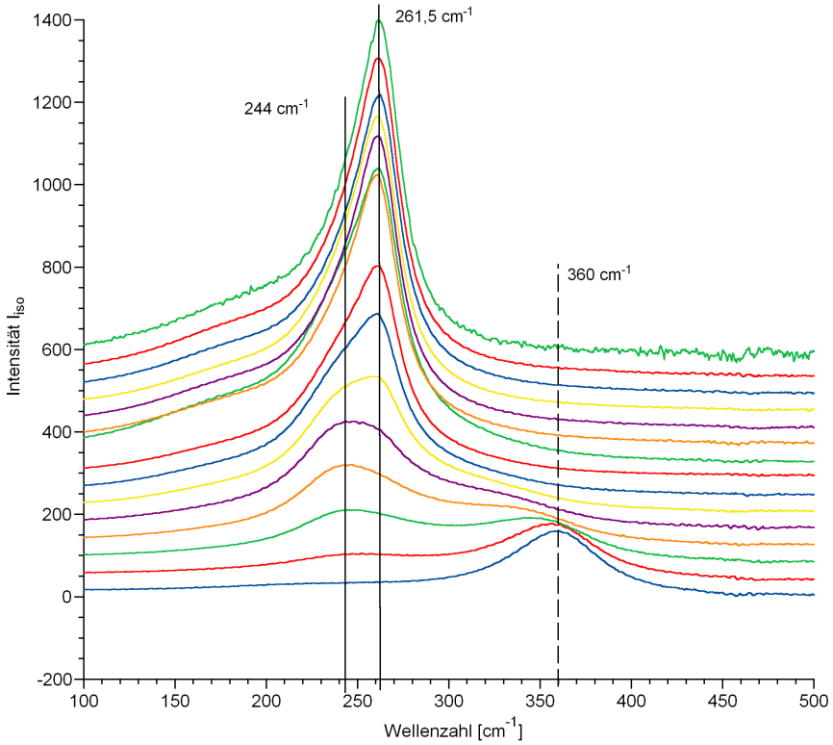


Abb. 3.16 Raman-Spektren von $Cd(ClO_4)_2$-Lösungen mit zunehmender LiCl-Konzentration

3.4.3 Untersuchung der Untergrundbanden von Chlorid und Wasser

3.4.3.1 Herstellung der Lösungen: LiCl-Lösungen mit $NaClO_4$ als internem Standard

Es wurden neun Lösungen hergestellt, deren Zusammensetzung in Tab. A.10 (S. 474) aufgeführt ist. Als interner Standard (IS) diente $NaClO_4$. Die Lösungen wurden durch Einwiegen von Stammlösungen und Feststoffen hergestellt. Dazu wurden LiCl (Sigma; SigmaUltra; min. 99 % LiCl) und Wasser (tridest.) eingewogen. 10 ml Messkölbchen wurden für die Lösungen benutzt. Die Genauigkeit des Volumens betrug 0,02 %.

3.4.3.2 Raman-Spektren der LiCl Lösungen und Ergebnisse

Die isotropen Raman-Spektren (in R Format) werden in Abb. 3.17 dargestellt. Bei 255 cm^{-1} ist die totalsymmetrische Schwingung der $Li(OH_2)_4^+$ Spezies zu beobachten (v_1 Moden von LiO_4; siehe Abb. 3.17). Bei geringeren Wasser zu LiCl Verhältnissen (Wasser : LiCl > 1 : 10) ist in den Spektren bei 365 cm^{-1} eine zusätzliche Mode, nämlich die der stretching Mode von Li-Cl (zu beobachten, die natürlich bei dem kleinsten Wasser zu LiCl Verhältnis (R = 4,13) am intensivsten ist. Umgekehrt ist in den Lösungen mit hohen R_w Werten nur die hydratisierte Spezies, $Li(OH_2)_4^+$, zu beobachten. R_w bezeichnet das molare Wasser zu Salz Verhältnis.

Es sei erwähnt, dass zusätzlich drei $LiClO_4$ Lösungen gemessen wurden, in denen die v_1 Mode von LiO_4 sehr gut zu beobachten ist. In den Perchloratlösungen ist die Translationsschwingungsbande bei ca. 185 cm^{-1} sehr schwach (Perchlorateinfluss). Demzufolge ist die Mode bei 250 cm^{-1} sehr gut zu beobachten. Des Weiteren ist das Perchlorat eine extrem schwache Base und dringt nicht in die erste Koordinationssphäre des Lithiums ein.

Die ausgeprägtesten Moden von LiCl-Lösungen (um 180, 210 und 370 cm^{-1}) fallen nicht in jene Bereiche, die für Auswertung der Cd- und Zn-Spektren von Bedeutung sind.

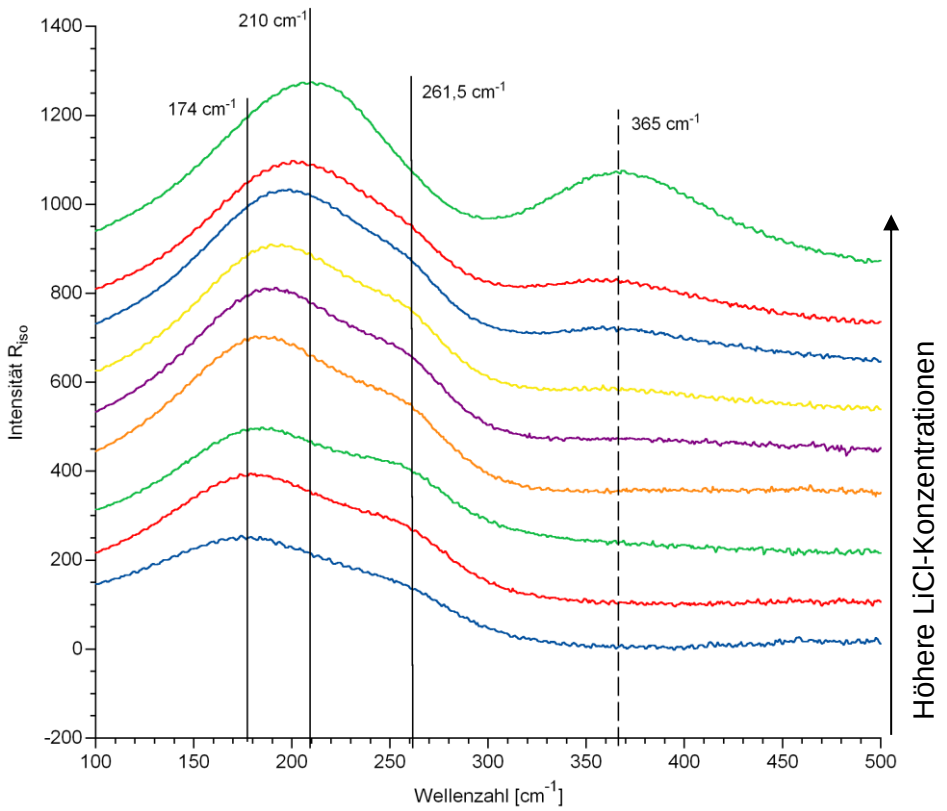


Abb. 3.17 Raman-Spektren von LiCl-Lösungen

3.5 Untersuchung der Raman-Spektren von Zink in Lösungen von NaCl, KCl, $MgCl_2$, und $CaCl_2$

3.5.1 Messungen im System $Zn(ClO_4)_2$ – NaCl – H_2O

13 Lösungen wurden hergestellt, deren Zusammensetzung in Tab. A.5 (S. 471) aufgeführt ist. Die Lösungen wurden durch Einwiegen von Stammlösungen und Feststoffen hergestellt. Dazu wurde NaCl (Merck; zur Analyse; > 99,5 % NaCl), Wasser und Zn-Perchlorat Stammlösung (2,463 mol/L; Dichte bei 23 °C = 1,4735 g/ml) eingewogen. 10 ml Messkölbchen wurden für die Lösungen benutzt. Die Genauigkeit des Volumens ist 0,02 %. Die Spektren gleichen sich in Form und Lage denjenigen, die bereits im System $Zn(ClO_4)_2$-LiCl-H_2O aufgenommen wurden. Auf eine graphische Darstellung wird darum verzichtet.

3.5.2 Messungen im System $Zn(NO_3)_2 – KCl – H_2O$

10 Lösungen wurden hergestellt, deren Zusammensetzung in Tab. A.6 (S. 472) aufgeführt ist. Aufgrund der Schwerlöslichkeit von $KClO_4$ musste auf eine $Zn(NO_3)_2$ Stammlösung ausgewichen werden. $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (Alfa Aesar, ultrapure, 99,99 % Zn Basis) wurde zur Herstellung der $Zn(NO_3)_2$ Stammlösung verwendet. Die Konzentration der Stammlösung war 2,070 mol/L und deren Dichte bei 23 °C betrug 1,3588 g/ml. Die Lösungen wurden durch Einwiegen von Stammlösungen und Feststoffen hergestellt. Dazu wurde KCl (Merck; für die Molekularbiologie; > 99,5 % KCl), tridest. Wasser und Zn-Nitrat Stammlösung eingewogen. 10 ml Messkölbchen wurden für die Lösungen benutzt. Die Genauigkeit des Volumens betrug 0,02 %. Aus der Lösung Nr. 10 fiel nach ca. 30 Minuten ein weißer nicht identifizierter Niederschlag aus. Der Ansatz wurde verworfen. Die Spektren gleichen in Form und Lage denjenigen, die bereits im System $Zn(ClO_4)_2 – LiCl – H_2O$ aufgenommen wurden.

3.5.3 Messungen im System $Zn(ClO_4)_2 – MgCl_2 – H_2O$

23 Lösungen wurden hergestellt, deren Zusammensetzung in Tab. A.6 (S. 472) aufgeführt ist. Die Lösungen wurden durch Einwiegen von Stammlösungen und Feststoffen hergestellt. Dazu wurde $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ (Merck; Fractopur; > 99,5 % Mg Basis), Wasser (tridest.) und Zn-Perchlorat Stammlösung (2,463 mol/L; Dichte bei 23 °C = 1,4735 g/ml) eingewogen. 10 ml Messkölbchen wurden für die Lösungen benutzt. Die Genauigkeit des Volumens betrug 0,02 %.

Im Gegensatz zu den Systemen mit Alkalichloriden tritt in $MgCl_2$-Lösungen ein weiterer Peak bei etwa 365,5 cm^{-1} auf. Er kann dem ν_1-Modus des Magnesiumhexaquokomplexes $[Mg(H_2O)_6]^{2+}$ zugeordnet werden (MgO_6, vgl. RUDOLPH et al., 2003).

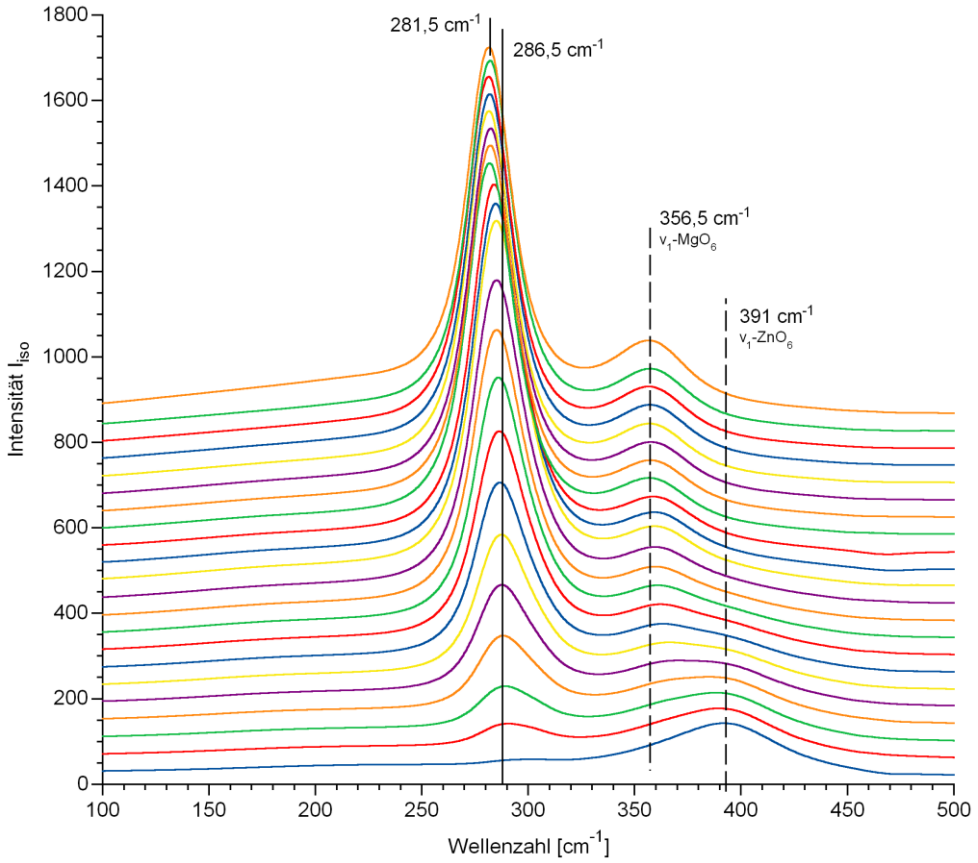


Abb. 3.18 Raman-Spektren von Lösungen des Systems $Zn(ClO_4)_2$-$MgCl_2$-H_2O

3.5.4 Messungen im System $Zn(ClO_4)_2 - CaCl_2 - H_2O$

Es wurden 9 Lösungen hergestellt, deren Zusammensetzungen in Tab. A.7 (S. 472) aufgeführt sind. Die Lösungen wurden durch Einwiegen von Stammlösungen und Feststoffen hergestellt. Dazu wurde $CaCl_2 \cdot 2H_2O$ (Merck; für die Molekularbiologie; > 99,5 % Ca Basis), Wasser (tridest.) und Zn-Perchlorat Stammlösung (2,463 mol/L; Dichte bei 23 °C = 1,4735 g/ml) eingewogen. 10 ml Messkölbchen wurden für die Lösungen benutzt. Die Genauigkeit des Volumens betrug 0,02 %. Eine Schwingungsbande des Calciumhexaquokomplexes wird nicht beobachtet, daher ähneln die beobachteten Spektren denen in den Systemen $Zn(ClO_4)_2 - NaCl - H_2O$ und $Zn(NO_3)_2 - KCl - H_2O$.

3.6 Raman-Spektren von Cadmium in Lösungen von NaCl, $MgCl_2$, $CaCl_2$ und KCl

3.6.1 Messungen im System $Cd(ClO_4)_2$ – NaCl-H_2

Es wurden 12 Lösungen hergestellt, deren Zusammensetzungen in Tab. A.8 (S. 473) aufgeführt sind. Die Lösungen wurden durch Einwiegen von Feststoffen und Stammlösungen hergestellt. Dazu wurde NaCl (Merck; zur Analyse; > 99,5 % NaCl), Wasser (tridest.) und Cd-Perchlorat Stammlösung (2,464 mol/L; Dichte bei 23 °C = 1,5384 g/ml) eingewogen. 10 ml Messkölbchen wurden für die Lösungen benutzt. Die Genauigkeit des Volumens betrug 0,02 %. Die Spektren gleichen den schon weiter oben aufgeführten Messungen im System $Cd(ClO_4)_2$ – LiCl – H_2O.

In Abb. 3.19 sind die isotropen Spektren der $Cd(ClO_4)_2$-Lösungen mit den höchsten NaCl/$Cd(ClO_4)_2$-Verhältnissen dargestellt. Bemerkenswert ist, dass in diesen Lösungen die Valenzschwingung von Cd-Cl bei 262,1 cm^{-1} zu finden ist, die eine niederfrequente Asymmetrie (bei ca. 245 cm^{-1}) zeigt. Eine sehr breite Mode bei ca. 190,5 cm^{-1} sollte den behinderten Translationen der starken Wasserstoffbrücken des Wassers mit dem Elektrolyten zuzuordnen sein (Cd^{2+} – Cl^- ··· H – O(Na^+). Lage und Form des Spektrums ändern sich zwischen 2,8 und 4,4 mol NaCl nicht mehr. Es ist also davon auszugehen, dass schon bei 2,8 mol/l NaCl das gesamte Cadmium in den höchstchlorierten Komplex überführt wurde.

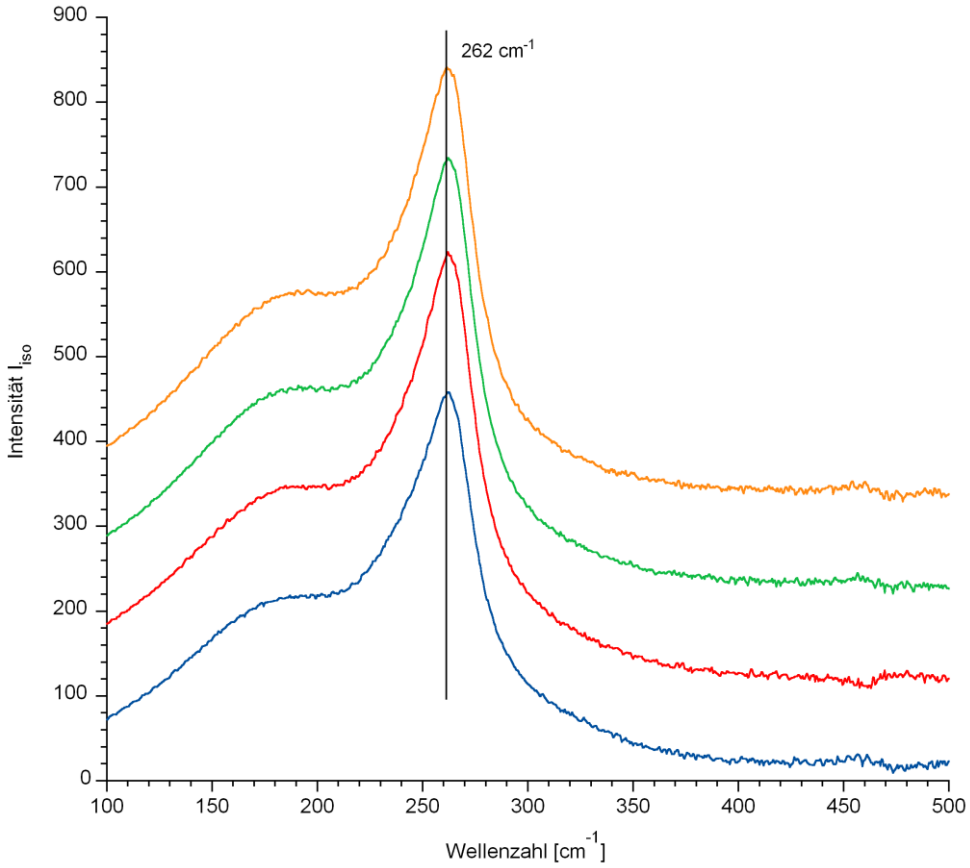


Abb. 3.19 Raman-Spektren der vier höchstkonzentrierten Lösungen des Systems $Zn(ClO_4)_2 - NaCl_2 - H_2O$

3.6.2 Messungen im System $Cd(ClO_4)_2 - MgCl_2 - H_2O$

Es wurden 26 Lösungen hergestellt, deren Zusammensetzungen in Tab. A.9 (S. 474) aufgeführt sind. Die Lösungen wurden durch Einwiegen von Stammlösungen und Feststoffen hergestellt. Dazu wurde $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ (Merck; Fractopur; > 99,5 % Mg Basis), Wasser (tridest.) und Cd-Perchlorat Stammlösung (2,464 mol/L; Dichte bei 23 °C = 1,5384 g/ml)) eingewogen. 10 ml Messkölbchen wurden für die Lösungen benutzt. Die Genauigkeit des Volumens betrug 0,02 %. Wie auch beim analogen Zn-System macht sich hier bei höheren Mg-Konzentrationen die Bande ν_1-MgO_6 (356,5 cm^{-1}) bemerkbar, die sehr nahe der Haupt-Schwingung des Cadmium-Hexaquokomplex liegt (ν_1-CdO_6: 360 cm^{-1}) (Abb. 3.20).

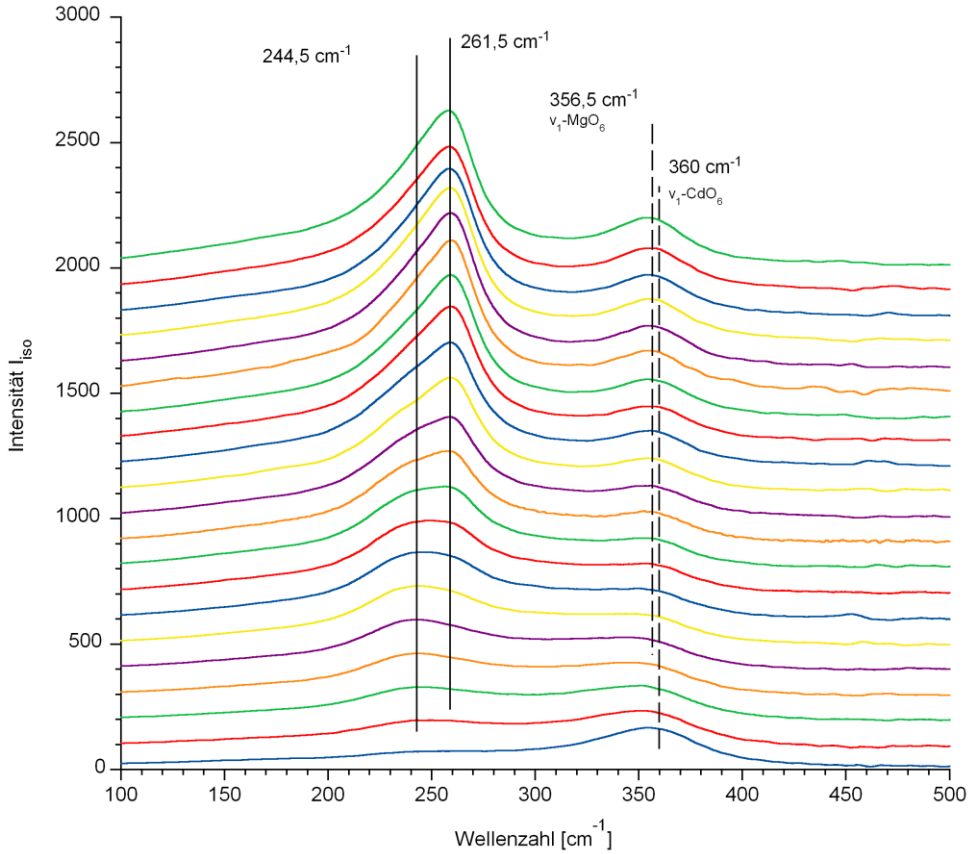


Abb. 3.20 Raman-Spektren von Lösungen des Systems $Cd(ClO_4)_2 - MgCl_2 - H_2O$

3.6.3 Messungen im System $Cd(ClO_4)_2 - CaCl_2 - H_2O$

Es wurden 9 Lösungen hergestellt, deren Zusammensetzungen in Tab. A.10 (S. 474) aufgeführt sind. Die Lösungen wurden durch Einwiegen von Stammlösungen und Feststoffen hergestellt. Dazu wurde $CaCl_2 \cdot 2H_2O$ (Merck; Fractopur; > 99,5 % Mg Basis), Wasser (tridest.) und Cd-Perchlorat Stammlösung (2,464 mol/L; Dichte bei 23 °C = 1,5384 g/ml)) eingewogen. 10 ml Messkölbchen wurden für die Lösungen benutzt. Die Genauigkeit des Volumens betrug 0,02 %. Die aufgenommenen Spektren entsprechen in Reihenfolge und Ausformung denen im System mit LiCl.

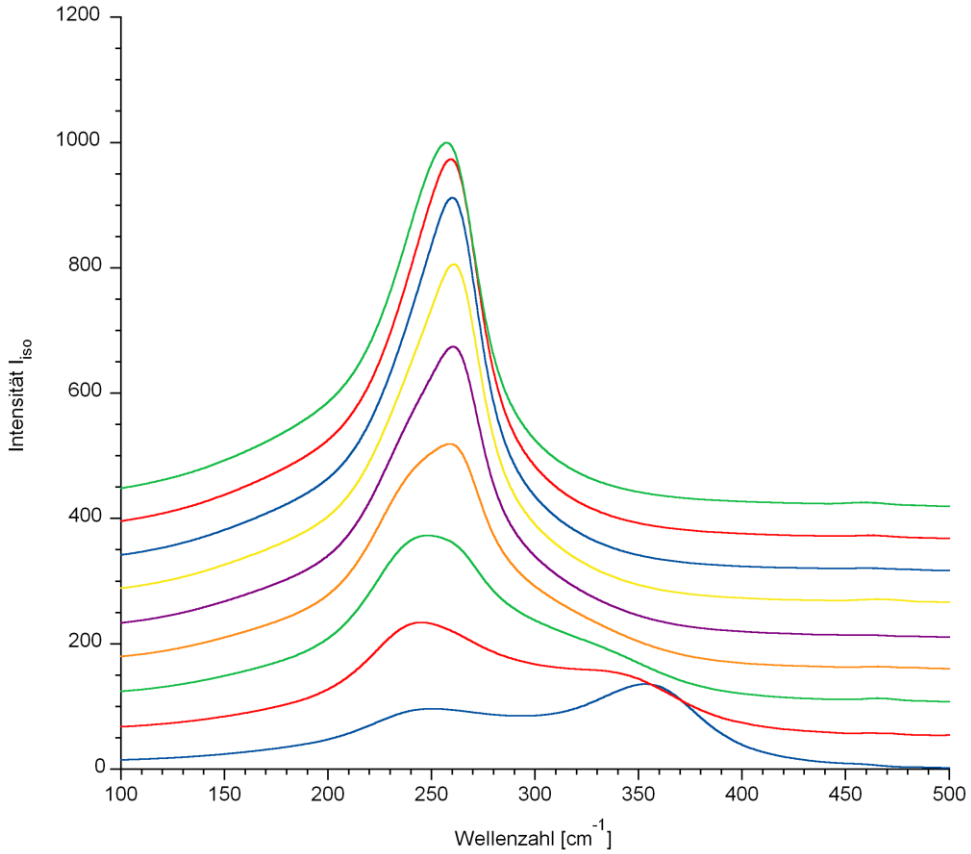


Abb. 3.21 Raman-Spektren von $Zn(ClO_4)_2$-Lösungen mit zunehmender $CaCl_2$-Konzentration

3.6.4 Messungen im System $Cd(ClO_4)_2 - KCl - H_2O$

Auf die Herstellung und Messung dieser Lösungen wurde verzichtet, da die Schwerlöslichkeit von $KClO_4$ eine nähere Untersuchung unterbindet.

4 Faktoranalytische Trennung überlagerter Spektren

4.1 Einleitung

Glossar

$a_{w,m}$	Signalstärke (bei Wellenlänge w und Messung m)
a, $\vec{\mathbf{a}}$	Messwertvektor einer Messung
c, $\vec{\mathbf{c}}$	Vektor der Spezieskonzentrationen einer Messlösung
$\varepsilon_{w,s}$	Absorptions- oder Extinktionskoeffizient (bei Spezies s und Wellenlänge w)
A	Messwertmatrix
E	Matrix der Absorptionskoeffizienten
C	**Matrix der Spezieskonzentrationen**
Ce	**Matric der abstrakten Spezieskonzentrationen**

Indizes

m, mess	Zähler für Messungen
s, spez	Zähler für Spezies
w, well	Zähler für Wellenlängen

Konstanten

M	Anzahl der Messungen
S	Anzahl der Spezies

Zur Identifikation und Quantifizierung von Komplexen in wässrigen Lösungen sind spektroskopische Methoden besonders geeignet. Im Gegensatz zu elektroanalytischen Methoden liefern sie je System nicht nur eine Information (z. B. ein Potential), sondern ein ganzes Informationsbündel in Form von Absorptionen oder Intensitäten bei verschiedenen Frequenzen (die Lösungs-Spektren). Hiermit ist erheblich einfacher ein Modell für die Speziesaktivitäten und Speziesverteilung abzuleiten. Weisen zwei oder mehrere Lösungsspezies sehr unterschiedliche und zudem noch bekannte Spektren aus, lassen sich ihre Konzentrationen einfach durch Anwendung des Lambert-Beerschen Gesetzes

$$a_{well} = \sum_{spez} \varepsilon_{well,spez} c_{spez} \qquad (4.1)$$

berechnen. Schwierigkeiten ergeben sich regelmäßig, wenn die zur Auswertung notwendigen Spezies-Einzelspektren *a priori* nicht bekannt und wegen starker Überlappung nicht getrennt beobachtbar sind. Sie müssen dann mithilfe mathematischer Methoden zunächst identifiziert und getrennt werden. Während die Trennung von zwei Speziesspektren noch verhältnismäßig einfach durchzuführen ist, treten bei drei oder mehr stark überlagernder Spektren erhebliche Probleme auf.

Als hilfreiche Herangehensweise hat sich in den vergangenen Jahren der Einsatz faktoranalytischer Methoden erwiesen. Sie beruhen auf einer mathematisch-statistischen Analyse der Messwertmatrix. Ziel ist es, ihre wesentlichen Hauptkomponenten (Speziesspektren) zu identifizieren und zu quantifizieren (Spezieskonzentrationen). Der folgende Abschnitt erläutert das bei uns eingesetzte Verfahren der *Evolving Factor Analysis*.

4.2 Mathematische Behandlung spektrometrischer Messungen

Jedes Messspektrum lässt sich als Vektor **a** beschrieben, das aus den Signalstärken a (Absorptionen oder Intensitäten) bei den Frequenzen *well* (oder w) besteht:

$$\vec{\mathbf{a}} = [a_1,\ldots,a_{well},\ldots,a_W]^T \qquad (4.2)$$

Bei insgesamt M Messungen (Zähler: mess) lässt sich aus allen Messspektren $\mathbf{a}_{mess}$ eine Messspektrenmatrix **A** erstellen

$$\mathbf{A} = [\vec{a}_1,\ldots,\vec{a}_{mess},\ldots,\vec{a}_M]^T \qquad (4.3)$$

Sowohl für UV-Absorptions- wie auch für Raman-Messungen gilt bei einheitlicher Weglänge *l* des anregenden oder absorbierten Lichtes durch die Lösung, dass sich die Signalstärke (Absorption a oder Intensität i) aus dem Produkt der Spezieskonzentration und einem molaren spezies- und wellenlängenspezifischen Koeffizienten ergibt. Bei Absorptionsmessungen ist dies ein spezifischer Absorptions- oder Extinktionskoeffizient ε, bei Raman-Messungen ein spezifischer Lichtstreuungskoeffizient j.

$$a_{well,spez} = \varepsilon_{well,spez} c_{spez} \qquad (4.4)$$

$$i_{well,spez} = j_{well,spez} c_{spez} \qquad (4.5)$$

Da der Formalismus für beide Messtypen gleich ist, wird im Folgenden auf die explizite Behandlung der Raman-Variante verzichtet.

Die Gesamtheit der Absorptionskoeffizienten für alle S Spezies (Zähler: *spez*) und Wellenlängen (Zähler: *well*) spannt die Matrix **E**[S,W] auf.

Alle Spezieskonzentrationen sind im Vektor **c** zusammengefasst.

$$\vec{\mathbf{c}} = \left[c_1,\ldots,c_{spez},\ldots,c_S\right]^T \qquad (4.6)$$

Liegen mehrere Spezies vor, so ist die beobachtete Absorption bei der Wellenlänge *well* stets als Summe der Einzelabsorptionen aller Spezies zu betrachten:

$$a_{well} = \sum_{spez} \varepsilon_{well,spez} c_{spez} \qquad (4.7)$$

Fasst man diese Gleichungen für die Absorption bei allen Wellenlängen zusammen, so erhält man in verkürzter Matrix-Schreibweise folgenden Ausdruck:

$$\mathbf{A} = \mathbf{EC} \qquad (4.8)$$

Die Absorptionsmatrix ergibt sich also aus dem Produkt der Matrizes der Absorptionskoeffizienten und der Spezieskonzentrationen.

Die Kunst der Spektrentrennung besteht nun darin, eine physikalisch sinnvolle Kombination aus den zunächst unbekannten Matrizes **E** und **C** zu finden, mit der sich die Messspektren **A** erklären lassen.

4.3 Bestimmung der Anzahl der spektroskopisch aktiven Spezies

Die erste wichtige Frage, die zu klären ist, behandelt die Anzahl der absorbierenden Spezies. Chemische Überlegungen bilden hier eine wichtige Grundlage. Nehmen wir als Beispiel die Komplexbildung des Cadmiums in Chloridlösungen. In der Literatur wurden Komplexe mit bis zu sechs Liganden postuliert (vgl. z. B. KORSHUNOV et al., 1951). Bis in die neueste Zeit wurden voltammetrische oder potentiometrische Messergebnisse so interpretiert, dass mit dem Auftreten von mindestens vier Komplexen mit $n_{Cl} = 1...4$ zu rechnen ist. Die gleiche Auffassung herrscht für Zink vor. Die ramanspektroskopischen Ergebnisse sind leider nicht eindeutig, da sich die Banden der verschie-

denen Cadmium- und Zinkspezies sehr stark überlagern. Aber es gibt ernst zu nehmende Hinweise, dass ein oder sogar zwei bislang postulierte Komplexe sehr instabil sind und zur Speziation nicht wesentlich beitragen (BREDIG und VAN ARTSDALEN, 1956). Eine Festlegung *a priori* erscheint deshalb nicht möglich.

Als geeignetes Hilfsmittel zur Bestimmung der Speziesanzahl S hat sich die Faktor- oder Hauptkomponentenanalyse erwiesen. Ihr Grundprinzip besteht darin, die voneinander unabhängigen Komponenten (Speziesspektren und Spezieskonzentrationen) in der Absorptionsmatrix **A** zu finden.

Hierzu ist eine Reihe verschiedener Herangehensweisen entwickelt worden (vgl. z. B. MALINOWSKI, 1977; GAMPP et al. 1985ff., MALINOWSKI, 1991; MEINRATH, 1997), die als Grundlage für den im Programm WOTAN implementierten Algorithmus dienten.

Mit Hilfe der Eigenanalyse lässt sich die Absorptionsmatrix in ein Produkt zweier Matrizes zerlegen, die die Konzentrationen wie auch die Einzelspektren in abstrakter Form enthalten:

$$\underset{W\times M}{\mathbf{A}} = \underset{W\times M}{\hat{\mathbf{E}}}\ \underset{M\times M}{\hat{\mathbf{C}}} \qquad (4.9)$$

Dabei enthält $\underset{WxM}{\hat{\mathbf{E}}}$ die orthogonalen Spalten-Eigenvektoren, und $\underset{MxM}{\hat{\mathbf{C}}}$ die ebenfalls orthogonalen Zeilen-Eigenvektoren. „Abstrakte Form“ bedeutet, dass die Matrizes $\underset{WxM}{\hat{\mathbf{E}}}$ und $\underset{MxM}{\hat{\mathbf{C}}}$ zwar bereits alle notwendigen Informationen über Speziesspektren und -konzentrationen erhalten, aber leider noch nicht in einer physikalisch sinnvollen Form. Tatsächlich sind die Spektren verschiedener Spezies in der Regel nicht „orthogonal“, sondern korrelieren miteinander mehr oder weniger stark. Erst geeignete Transformationen machen aus den orthogonalen Eigenvektoren anschauliche Konzentrationen und Spektren.

Der erste Schritt der Faktoranalyse besteht nun in der Dekomposition der orthogonalen Kovarianzmatrix in abstrakte Faktoren, die gleichzeitig auch Eigenvektoren sind. Hierfür wird im Programm WOTAN der SVD-Algorithmus verwendet (single value decomposition, vgl. PRESS et al., 1992). Er trennt die Datenmatrix A in folgender Weise auf:

$$\underset{W\times M}{\mathbf{A}} = \underset{W\times M}{\mathbf{U}}\ \underset{M\times M}{\mathbf{S}}\ \underset{M\times M}{\mathbf{V}} \qquad (4.10)$$

Die Spalten der Matrix **U** enthalten die Eigenvektoren von $\mathbf{AA}^T$, während die Spalten von **V** die Eigenvektoren der Kovarianzmatrix $\mathbf{A}^T\mathbf{A}$ umfassen. **S** ist eine Diagonalmatrix, deren diagonale Elemente die Wurzeln der Eigen- oder Singulärwerte darstellen.

Hierbei gilt, dass

$$\underset{W\times M}{\hat{\mathbf{E}}} = \underset{W\times M}{\mathbf{U}}\ \underset{M\times M}{\mathbf{S}} \qquad (4.11)$$

und

$$\underset{M\times M}{\hat{\mathbf{C}}} = \underset{M\times M}{\mathbf{V}} \qquad (4.12)$$

Die Spaltenvektoren in $\hat{\mathbf{E}}$ wie auch die Zeilenvektoren in $\hat{\mathbf{C}}$ sind orthogonale Eigenvektoren der Datenmatrix A. Ein Paar Spaltenvektoren / Zeilenvektoren repräsentiert einen Faktor. Die Matrix S enthält die Quadratwurzeln der Eigenwerte, wobei die zur Spalte a zugehörigen Spaltenvektoren in $\hat{\mathbf{E}}$ und die in Zeile a stehenden Zeilenvektoren in $\hat{\mathbf{C}}$ die gleichen Eigenwerte aufweisen. Die Eigenwerte drücken aus, für welchen Anteil die jeweiligen Eigenvektoren an der Gesamtvarianz der Datenmenge verantwortlich sind. Die Besonderheit ist, dass nicht alle Eigenvektoren bzw. alle Zeilen und Spalten in $\hat{\mathbf{E}}$ und $\hat{\mathbf{C}}$ benötigt werden, um die signifikanten Informationen in **A** wiederzugeben. Mit statistischen Methoden lässt sich einfach nachweisen, dass sich die Anzahl der zu berücksichtigenden Eigenvektoren meistens auf eine kleine Anzahl S reduzieren lässt. S entspricht der Anzahl der signifikant absorbierenden Spezies im System, das heißt deren Absorption größer als die Messunsicherheit ist. Die verbleibenden Faktoren drücken nur das Messrauschen aus und können für die Reproduktion der Absorptionsmatrix vernachlässigt werden. Damit reduzieren sich die Matrizes $\underset{WxM}{\hat{\mathbf{E}}}$ und $\underset{MxM}{\hat{\mathbf{C}}}$ auf $\underset{WxS}{\hat{\mathbf{E}}}$ und $\underset{SxM}{\overline{\mathbf{C}}}$. Die obige Gleichung reduziert sich damit auf

$$\underset{W\times M}{\overline{\mathbf{A}}} = \underset{W\times S}{\overline{\mathbf{E}}}\ \underset{S\times M}{\overline{\mathbf{C}}} = \underset{W\times S}{\overline{\mathbf{U}}}\ \underset{S\times S}{\overline{\mathbf{S}}}\ \underset{S\times M}{\overline{\mathbf{V}}} \qquad (4.13)$$

ohne dass auf Seiten der Absorptionsmatrix signifikante Information verloren gingen. Abb. 4.1 verdeutlicht nochmals den Zusammenhang.

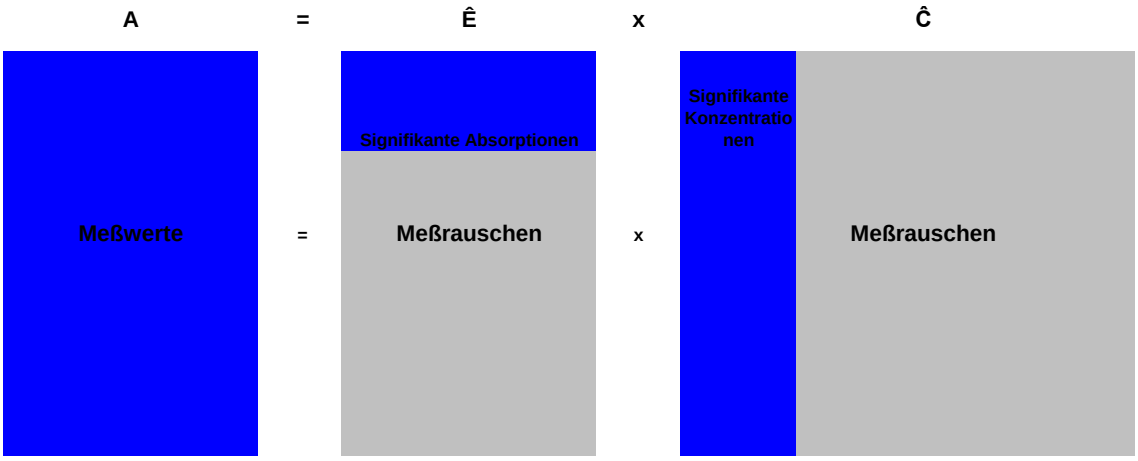


Abb. 4.1 Reduktion der abstrakten Absorptions- und Konzentrationsmatrizes auf ihre jeweils signifikanten Anteile

Wie viele signifikante Faktoren in einer Messwertmatrix enthalten sind, lässt sich mithilfe geeigneter statistischer Kenngrößen ermitteln. Sie beruhen im Wesentlichen darauf, eine bekannte oder aus der Messmatrix selbst ermittelte Messstreuung mit der mittleren Abweichung des Regressionsmodells zu vergleichen. Als Regressionsmodell dienen dabei die aus n = 1…N bestehenden Eigenvektoren aus $\hat{\mathbf{E}}$ und die dazugehörigen abstrakten Konzentrationen aus $\hat{\mathbf{C}}$. Das Modell wird schrittweise um einen Eigenvektor vergrößert, bis die berechnete Abweichung (Messwert minus berechneter Wert) einen bestimmten Schwellenwert unterschreitet. Eine gute Übersicht zu möglichen Verfahren findet sich in MALINOWSKI (1991). In Wotan wurden das χ^2-Kriterium (BARTLETT, 1950), die Fehlerfunktionen von MALINOWSKI (1977) und das „Eigenwert-Eins-Kriterium“ (MALINOWSKI, 1991) implementiert. Allen Verfahren ist gemeinsam, dass die Aussagen zur Zahl der signifikanten Faktoren nicht sehr scharf sind. Nach eigenen Erfahrungen ist mit Abweichungen von ± 1 in der Zahl der signifikanten Faktoren stets zu rechnen. In diesen Fällen kann als zusätzliches Kriterium der berechnete Restfehler der Optimierung gelten. Falls eine zusätzlich erlaubte Spezies zu keiner Verbesserung des Modells führt, ist diese Spezies als überflüssig anzusehen.

Nach Festlegung der Anzahl der signifikanten Faktoren werden die Matrizes $\hat{\mathbf{E}}$ und $\hat{\mathbf{C}}$ auf die rauschfreien $\overline{\mathbf{E}}$ und $\overline{\mathbf{C}}$ reduziert. Beide enthalten die gesuchten Spezieskonzentrationen und Einzelspektren, aber weiterhin nur in abstrakter Form. Ziel des weiteren Vorgehens ist es nun, diese Matrizen so zu transformieren, dass sie physikalisch sinnvolle Informationen enthalten.

4.4 Transformation der abstrakten Eigenvektoren in physikalisch sinnvolle Spektrenvektoren: Evolving Factor Analysis (EFA)

Wenn ein Satz von Messspektren eine innere Reihenfolge enthält, wie zunehmende Ligandenkonzentrationen oder stetig steigender pH-Wert, so bietet sich als Auswertungsmethode die *evolving factor analysis* (Entwickelnde Faktoranalyse) an. Sie wurde von GAMPP et al. (1985 ff.) beschrieben. Ihr wesentlicher Vorzug gegenüber anderen Verfahren ist ihre Modellfreiheit. Es müssen keine Annahmen bezüglich der Form der Speziesspektren (Gauß/Lorentz), die Art der beteiligten Spezies oder den physikalisch-chemischen Zusammenhang zwischen den Spezieskonzentrationen gemacht werden. Stattdessen nutzt das Verfahren die empirische Beobachtung, dass die Änderung der Ligandenkonzentration einen stetigen Einfluss auf die Anzahl und Konzentration der vorhanden Spezies hat, die Spezieskonzentrationen nehmen entweder immer zu, immer ab oder durchlaufen genau ein Maximum. GAMPP et al. (1985 ff.) konnten zeigen, dass ein Zusammenhang zwischen solch typischen Konzentrationsverläufen und der Entwicklung der Eigenwerte besteht. Hierzu werden die Messspektren nach den Ligandenkonzentrationen sortiert und die Faktoranalyse schrittweise durchgeführt:

1. Man beginnt mit den beiden Lösungen kleinster Ligandenkonzentration und bestimmt die Eigenwerte der Kovarianzmatrix $\mathbf{A}^T\mathbf{A}$. Dann wird die Lösung nachsthöherer Ligandenkonzentration hinzugefügt und die Eigenwertbestimmung wiederholt. So fährt man schrittweise fort, bis alle Messungen berücksichtigt sind (Vorwärts-EFA).

2. Im zweiten Schritt wird dieses Verfahren in umgekehrter Richtung vorgenommen, d. h. mit den Lösungen höchster Ligandenkonzentration beginnend (Rückwärts-EFA) (Abb. 4.2 oben).

3. Nun werden die Entwicklung des Eigenwertes j aus der Vorwärts-Prozedur und des Eigenwerts S+1-j aus der Rückwärts-Prozedur übereinander aufgetragen. Bei fünf relevanten Spezies sind dies z. B. die Eigenwerte 2 (Vorwärts) und die Eigenwerte 4 (Rückwärts). Die beiden zueinander gehörigen Werte bei einem Messpunkt werden verglichen und der jeweils kleinere Werte wird übernommen (Abb. 4.2 Mitte). So wird schrittweise für jeden Eigenvektor ein Profil gewonnen (Abb. 4.2 unten).

4. Die Profile bilden die Startwerte für die abstrakten Spezieskonzentrationen c_e. Alle abstrakten Konzentrationen bilden die Matrix $\mathbf{Ce}_{S\times(M-2)}$. Zu beachten ist, dass für die erste und die letzte Messung kein Wert erhalten werden kann. Sie stellen in der

EFA zwei alleinstehende Vektoren dar, für die weder Eigenwert noch Eigenvektor bestimmt werden kann. Gegenüber der Konzentrationsmatrix **C** fehlen der Matrix **Ce** also die erste und die letzte Spalte. Zur Matrix **Ce** gehört die in gleicher Weise reduzierte Absorptionsmatrix $\mathbf{Ax}_{\mathbf{W\times(M-2)}}$.

5. Zur Stabilisierung der Rechnungen hat sich die Einführung einer Diskriminierungsmatrix D bewährt. Ihre Dimension entspricht der der Konzentrationsmatrix $\mathbf{Ce}_{\mathbf{S\times(M-2)}}$. Sie enthält an all jenen Positionen eine Eins, bei der der ermittelte Eigenwert über einem kritischen Signifikanzniveau τ liegt und damit als signifikant angesehen wird, sonst steht dort eine Null. Als Signifikanzniveau schlugen GAMPP et al. (1986) den Eigenwert des Eigenvektors S + 1 (also des ersten nicht signifikanten Eigenvektors) der Kovarianzmatrix $\mathbf{A}^T\mathbf{A}$ vor.

$$d_{s,m} = \begin{cases} 1 & ce_{s,m} > \tau \\ 0 & ce_{s,m} < \tau \end{cases} \qquad (4.14)$$

6. Jedes Profil (jede Zeile in **Ce**) wird nun so normiert, dass sein Maximum Eins entspricht. Man erhält so die Elemente ca der profilnormierten Matrix **Ca**(SxM-2):

$$ca_{s,m} = \max(ce_{s,1},\ldots,ce_{s,m},\ldots,ce_{s,M}) \qquad (4.15)$$

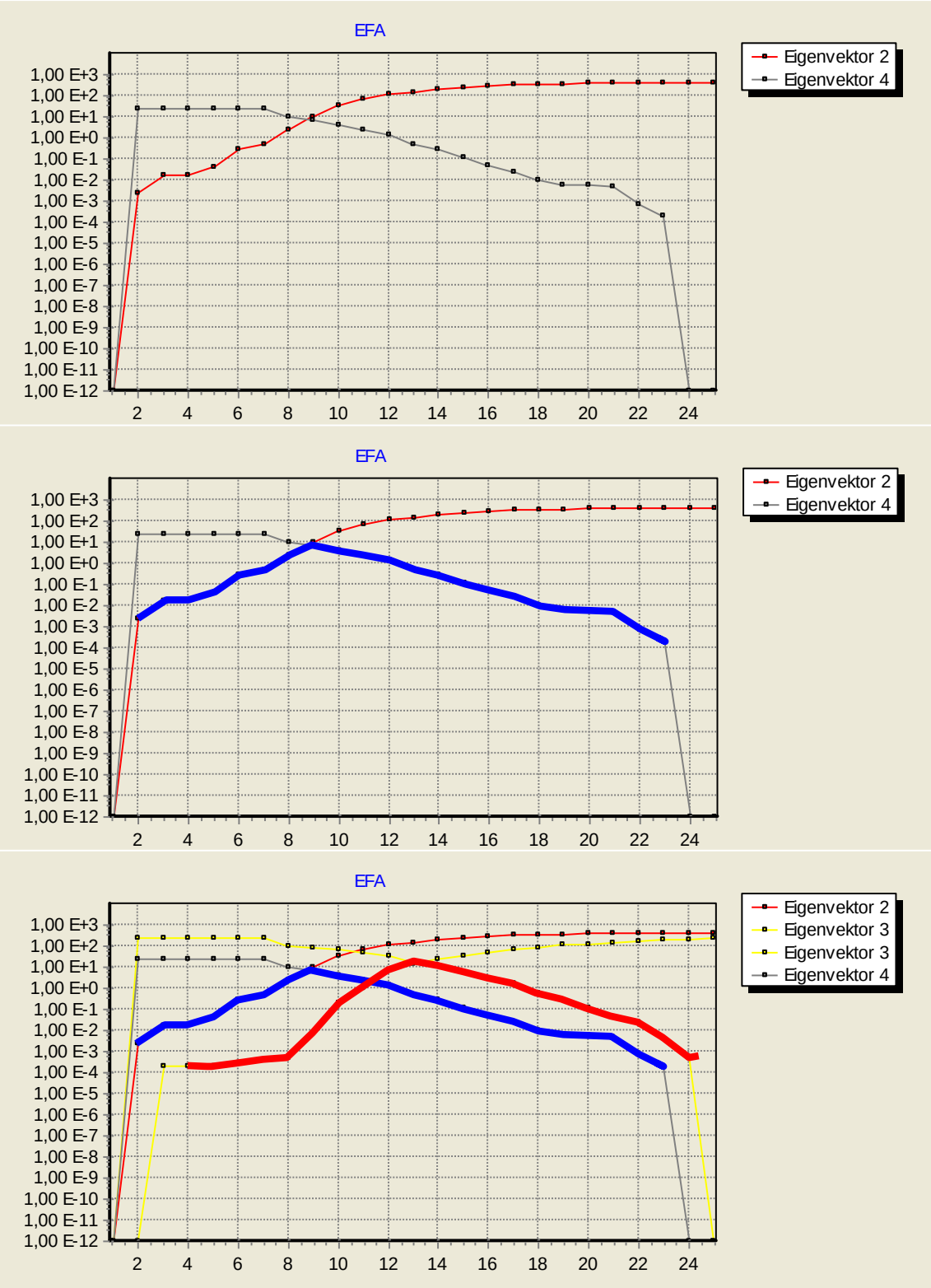


Abb. 4.2 Evolving Factor Analysis: schrittweises Hinzufügen weiterer Faktoren

7. Die molaren Konzentrationen $cn_{s,m}$ der Spezies s bei der Messung m in der Matrix **Cn** lassen sich aus der Matrix **Ca** mithilfe der bekannten Gesamtkonzentrationen c_{tot} gewinnen

$$\mathrm{cn}_{s,m} = \frac{\mathrm{ca}_{s,m}}{\sum_{s} \mathrm{ca}_{s,m}} \mathrm{c}_{tot,m} \qquad (4.16)$$

8. Mit der erhaltenen Konzentrationsmatrix **Cn** liegt nun ein guter Startwert für die folgenden Optimierungen vor. Aus ihr lässt sich gemäß

$$\mathbf{Ax} = \mathbf{ECn} \qquad (4.17)$$

$$\mathbf{E} = \mathbf{AxCn}^{T}\left(\mathbf{CnCn}^{T}\right)^{-1} \qquad (4.18)$$

die Koeffizientenmatrix **E** gewinnen.

9. Um nun auch die noch fehlenden Konzentrationen der ersten und letzten Messung zu bestimmen, wird die neugewonnene Koeffizientenmatrix E genutzt:

$$\mathbf{A} = \mathbf{EC} \qquad (4.19)$$

$$\left(\mathbf{E}^{\mathsf{T}}\mathbf{E}\right)^{-1}\mathbf{E}^{\mathsf{T}}\mathbf{A} = \mathbf{C} \qquad (4.20)$$

10. Die Konzentrationsmatrix wird bereinigt, indem alle Konzentrations-Nebenmaxima wie auch negative Konzentrationen beseitigt werden.

11. Die Residuenmatrix R, die die Abweichung zwischen berechneten und gemessen Signalstärken beschreibt, erhält man aus folgender Differenz:

$$\mathbf{R} = \mathbf{A} - \mathbf{EC} \qquad (4.21)$$

Die Gesamtabweichung wird mit der Fehlerquadratsumme FQS ausgedrückt und berechnet sich aus der Summe der Quadrate aller Elemente von R:

$$\mathrm{FQS} = \sum_{w}\sum_{m} \mathrm{r}_{w,m}^{2} \qquad (4.22)$$

12. Parallel dazu wird die Rauschstärke RS berechnet. Sie beschreibt, welcher Anteil der Messsignale nicht durch die signifikanten Eigenvektoren beschrieben werden kann:

$$\underset{W\times M}{\mathbf{Rs}} = \underset{W\times M}{\mathbf{A}} - \underset{W\times S}{\overline{\mathbf{U}}}\ \underset{S\times S}{\overline{\mathbf{S}}}\ \underset{S\times M}{\overline{\mathbf{V}}} \qquad (4.23)$$

$$RS = \sum_{w}\sum_{m} rs_{w,m}^{2} \qquad (4.24)$$

Die Fehlerquadratsumme kann nicht kleiner als die Rauschstärke werden.

Nun folgt die eigentliche Optimierungsschleife. Ziel ist die Minimierung der Fehlerquadratsumme FQS.

Zunächst wird der gegenwärtige Optimierungsstand beim Schleifendurchlauf n gesichert. Er beinhaltet die Matrix $\mathbf{Ca}_n$. Die Spezieskonzentrationen ca_i werden auf die bekannte Gesamtkonzentration des Metallkerns c_k normiert:

$$ca_i := \frac{ca_i}{\sum_{s} v_{k,s} ca_s} c_{k,tot} \qquad (4.25)$$

Anschließend wird die neue Absorptionsmatrix berechnet.

$$\mathbf{A} = \mathbf{ECa} \qquad (4.26)$$

$$\mathbf{E}_{n+1} = \mathbf{ACa}_n^{T}\left(\mathbf{Ca}_n\mathbf{Ca}_n^{T}\right)^{-1} \qquad (4.27)$$

Die neue Absorptionsmatrix wird anschließend bereinigt. Alle negativen Absorptionskoeffizienten werden auf Null gesetzt. Das Programm erlaubt an dieser Stelle die Berücksichtigung festgesetzter Speziesspektren. Falls diese aus Messungen einzeln erhältlich oder im Zuge anderer Auswertungen bereits vorhanden sind, so werden diese anstelle der berechneten Werte in E_{n+1} übernommen.

In einem nächsten Schritt erfolgt erneut eine weitere Optimierung der Spezieskonzentrationen. Hierzu wird für jede Messung anhand der oben definierten Diskriminierungsmatrix festgestellt, welche Spezies einen signifikanten Anteil an der Gesamtabsorption haben. In der Absorptionsmatrix E werden alle Spalten entfernt, die für nicht signifikante Spezies stehen oder in der jeweiligen Messung nicht signifikant sind. Es gilt:

$$\hat{e}_{w,s}(m) = e_{w,s} d_{s,m} \qquad (4.28)$$

Ausgehend von Gleichung (1) mit dem rauschfreien Faktormatrixprodukt $\overline{\mathbf{U}}\overline{\mathbf{S}}\overline{\mathbf{V}}$

$$\underset{W\times M}{\overline{\mathbf{A}}} = \underset{W\times S}{\overline{\mathbf{E}}}\ \underset{S\times M}{\overline{\mathbf{C}}} = \underset{W\times S}{\overline{\mathbf{U}}}\ \underset{S\times S}{\overline{\mathbf{S}}}\ \underset{S\times M}{\overline{\mathbf{V}}} \tag{4.29}$$

werden mit der reduzierten und diskrimierten Absorptionsmatrix **Ê(m)** für jede einzelne Messung die dazugehörigen Spezieskonzentrationen berechnet:

$$\mathbf{Ca} = \left(\hat{\mathbf{E}}(\mathbf{m})^{\mathbf{T}}\hat{\mathbf{E}}(\mathbf{m})\right)^{-\mathbf{1}}\hat{\mathbf{E}}(\mathbf{m})^{\mathbf{T}}\overline{\mathbf{U}}\overline{\mathbf{S}}\overline{\mathbf{V}} \tag{4.30}$$

Aus der berechneten Konzentrationsmatrix werden jeweils nur die zur Messung *m* gehörenden Werte verwendet.

Nachdem alle Messungen in dieser Weise bearbeitet worden sind, liegt eine erneuerte und meist auch verbesserte Konzentrationsmatrix **Ca** vor. Sie wird nun von allen negativen Werten befreit. Bei allen Messungen, die ausgehend vom Konzentrationsmaximum jenseits von Messungen mit vormals negativen Werten lagen, werden die Spezieskonzentrationen auf Null gesetzt. Mithilfe der berechneten Absorptionsmatrix **Â**

$$\hat{\mathbf{A}} = \mathbf{ECa} \tag{4.31}$$

wird die Residuenmaxtrix der Optimierungsschleife *n* berechnet:

$$R(n) = A - ECa \tag{4.32}$$

Die Optimierung ist beendet, wenn die Fehlerquadratsumme

$$FQS(n) = \sum_{w}\sum_{m} r(n)^2_{w,m} \tag{4.33}$$

nicht mehr kleiner sondern wieder größer wird.

5 Faktoranalytische Trennung der Spektren bleichloridhaltiger Lösungen

5.1 Frühere UV-Spektroskopische Untersuchungen von bleichloridhaltigen Lösungen

Bleichlorokomplexe wurden das erste Mal durch VON ENDE (1901) aufgrund von Löslichkeitsmessungen postuliert. Messungen der UV-Spektren von bleichloridhaltigen Lösungen wurden erstmals von FROMHERZ und LIH (1931) durchgeführt und ausführlich beschrieben. Ihre Schlussfolgerungen stimmen mit den Aussagen späterer Autoren weitgehend überein (CAVIGLI, 1950; HAIGHT und PETERSON, 1965; VIERLING, 1971; YURCHENKO et al. 1976; SEWARD 1984; BYRNE et al.1981; BYRNE und MILLER 1984). Danach besteht das Spektrum des freien Bleikations (genauer des Aquo-Komplexes) aus einer Bande mit dem Maximum bei 209 nm. Der Zusatz von Chlorid führt zur Ausbildung zweier neuer Bande bei etwa 227 nm und etwa 245 nm. Bei höheren Chloridkonzentrationen ändert sich das Lösungsspektrum fortwährend in der Weise, dass sich das Absorptionsmaximum langsam in langwelligere Richtung verschiebt. Einzelne Banden sind nicht eindeutig auszumachen, jedoch wird bei höchster Chloridkonzentration die Ausbildung eines Grenzspektrums bei etwa 272 nm beobachtet. Mit zunehmender Chloridkonzentration treten zudem nur teilweise beobachtbare kurzwellige Banden auf (Maxima um 180 bis 200 nm), deren Beobachtung durch die starke Absorption des Chlorid-Ions (Charge-Transfer-Bande) sehr erschwert wird.

Aufgrund der bisherigen Arbeiten sind vier Speziesspektren mit jeweils einer Hauptbande eindeutig auszumachen. Die Identität der ersten drei Banden ist in der Literatur unstrittig: 209 nm (Pb^{2+}), 226 nm ($[PbCl]^{+}$) und bei 245 nm ($[PbCl_2]^{0}$). Die schmale und hohe Grenzbande mit dem Maximum bei 272 nm muss von einer Anregung des am stärksten chlorierten Bleikomplexes herrühren. FROMHERZ und LIH (1931) schlossen aus der geringen Halbwertsbreite und der konzentrationsunabhängigen Lage dieser Bande, dass es sich hierbei um einen koordinativ gesättigten Komplex handeln müsse, der nur wenig mit der Umgebung in Wechselwirkung trete. Sie identifizierten ihn als $[PbCl_4]^{2-}$. Zeitweilig wurde die These vertreten, dass $[PbCl_6]^{4-}$ der höchstchlorierte Komplex in wässriger Lösung sei (z. B. PAPOFF et al. 1955; HAIGHT und PETERSON 1965). TSAI und COONEY (1976a) wiesen hingegen darauf hin, dass das Doppelsalz Cs_4PbCl_6,(wie auch K_4PbCl_6) in dem das Ion $[PbCl_6]^{4-}$ vorliegt (vgl. BERGERHOFF und SCHMITZ-DUMONT 1956; BERGERHOFF 2001), im Reflexionsspektrum ein Absorptionsmaximum bei 293 nm aufweist. Die höchstchlorierte Bleispezies in Lösung kann des-

halb nicht mit $[PbCl_6]^{4-}$ identisch sein. Stattdessen weisen Absorptionsmessungen an mit Bleichlorid dotierten festen wasserfreien Alkalichloriden darauf hin, dass die dort auftretende Spezies wahrscheinlich mit der höchstchlorierten Spezies in wässrigen Lösungen identisch ist. Denn hier wie dort wird eine Bande bei 272 – 274 nm beobachtet, allerdings ist die Bande in Feststoffen etwas schmaler. Das zeigt, dass selbst im starken Kristallfeld kaum eine Verschiebung der höchsten Absorptionsbande des höchsten Komplexes gegenüber konzentrierten Chloridlösungen stattfindet. Interessant ist die Identifikation einer zweiten Bande im fernen UV-Bereich mit einem Maximum bei etwa 196 nm (bei FESEFELDT Bande bei etwa 225 nm, bei HILSCH und POHL bei 193 – 198 nm).

Die Art der Alkaliionen hat dabei nur wenig Einfluss auf die Lage der Absorptionsbanden in festen Alkalichloriden (HILSCH und POHL 1928; FESEFELDT 1930, FROMHERZ 1931; BOHUN und TRNKA 1964, ZUBER und WEIL 1991). In Emissionsbanden kann man hingegen eine wahrnehmbare Verschiebung der Banden hin zu längeren Wellenlängen beobachten, wenn das Atomgewicht des Alkaliions steigt (BOHUN und TRNKA 1964).

HILSCH und POHL (1928) wie auch FESEFELDT (1930) untersuchten die UV-Absorption von reinem, kristallinem Bleichlorid und fanden zwei Banden bei 271 und 219 nm.

Schon MIRONOV (1961) konnte anhand von potentiometrischen Messungen zeigen, dass die Art der Metallkationen spürbar die Lage der Komplexgleichgewichte beeinflusst. BYRNE und MILLER (1984) untersuchten diesen Effekt für H^+, Na^+, Ca^{2+} und Mg^{2+} und quantifizierten ihn mit Hilfe spezifischer Ionenwechselwirkungskoeffizienten. Ihre Messungen reichten jedoch nur bis 1 mol/l Ionenstärke und lassen Rückschlüsse auf die Verhältnisse in höher konzentrierten Lösungen nicht zu.

Die Absorptionsspektren zeigen zwei sichtbare Banden, die einer Anregung s → p entsprechen. Die langwelligere Bande wird durch den Übergang aus dem elektronischen Grundzustand $^1S_0 \rightarrow {}^3P_1$, die kurzwelligere durch $^1S_0 \rightarrow {}^3P_2$ hervorgerufen.

Das $PbCl_3$-Ion zeigt eine trigonal-pyramidale Struktur (NIKOL et al. 1992).

Löst man Blei(II)chlorid in einer konzentrierten Blei(II)perchloratlösung, so wird im Gegensatz zum Bromid, Iodid oder Thiocyanat kein zweikerniger Bleichlorokomplex $[Pb_2Cl]^{3+}$ gefunden (FEDOROV et al. 1970).

Wie HAGEMANN (1999) in Übereinstimmung mit FROMHERZ und LIH (1931) zeigen konnte, lassen sich die UV-Spektren von bleichloridhaltigen Lösungen mit Hilfe eines Satzes von fünf 2-Parameter-Gaußkurven befriedigend beschreiben. Die Einzelspektren wurden den Spezies Pb^{2+}, $[PbCl]^{+}$, $[PbCl_2]^{0}$, $[PbCl_3]^{-}$ und $[PbCl_4]^{2-}$ zugeordnet (Tab. 5.1). Sie bestehen jeweils aus einer langwelligen Bande mit Peakmaxima bei 209 – 272 nm und einer kurzwelligen Bande, von der jeweils nur ein Teil der langwelligen Flanke in den messbaren UV-Bereich (ab 190 nm) hineinreicht. Die Messung der kurzwelligen Bande wird bei zunehmendem Chloridgehalt durch das Auftreten einer Charge-Transfer-Bande des Chloridions erschwert.

Tab. 5.1 Absorptionsmaxima und Halbwertsbreiten der langwelligen Bleikomplexbanden (HAGEMANN, 1999)

Spezies	λ_{max} **[nm]**	$\tilde{\nu}_{1/2}$ **[cm^{-1}]**	ε_{max} **[$l*mol^{-1}*cm^{-1}$]**
Pb^{2+}	209,1	1812	9010
$[PbCl]^{+}$	226,4	1996	9020
$[PbCl_2]^{0}$	244,9	1774	9160
$[PbCl_3]^{-}$	261,8	1476	9200
$[PbCl_4]^{2-}$	272,3	1057	16000

Die Ermittlung der Lagen der Einzelspektra erfolgte durch Optimierung der Bandenparamenter für fünf Gaußkurven mit den dazugehörigen kurzwelligen Bandenflanken. Modelle mit vier Spezies waren nicht ausreichend um die Messspektren zu erklären. 6-Spezies-Modelle führten zu sehr willkürlichen Bandenlagen und waren nur schwer optimierbar. Schon damals war klar, dass die verwendete Fit-Prozedur insbesondere bei mittleren und hohen Chloridkonzentrationen an ihre Grenzen stößt. So konnte die Lage der langwelligen Banden der Spezies $[PbCl_3]^{-}$ nicht sicher bestimmt werden. Je nach Datenauswahl und Optimierungsweg schwankte das Peakmaximum zwischen Werten von 260 und 265 nm. Der in Tab. 5.1 aufgeführte Wert von 261,8 nm hat sich nach zahlreichen Durchgängen als der Wert erwiesen, mit dem die Spektren am günstigsten erklärt werden können. Weitere und verbesserte Informationen sollten daher mit Hilfe der Faktoranalyse aus den Messspektren gewonnen werden.

5.2 Faktoranalytische Spektrentrennung

5.2.1 Erste Auswertung: Bestimmung der Anzahl der Bleichlorospezies

Mit der oben beschriebenen faktoranalytischen Spektrentrennung wurden die Messdaten aus HAGEMANN (1999) einer erneuten Prüfung unterzogen. In der dortigen Arbeit wurden die Spektren von Bleichlorid in verdünnten bis jeweils fast gesättigten Lösungen der Salze NaCl, KCl, $MgCl_2$ und $CaCl_2$ untersucht.

Es wurden mehrere verschiedene Modelle getestet, teils mit fünf, teils mit sechs Spezies und aufbauend auf unterschiedlichen Sätzen von Lösungsspektren. Modelle mit sieben Spezies lassen sich nicht optimieren. Die in der folgenden Tab. 5.2 dargestellten Speziesspektren ergeben sich, wenn alle Lösungsspektren gleichzeitig ausgewertet werden. Die erste Spalte zeigt die Resultate des in HAGEMANN (1999) verwendeten Verfahrens zur Spektrentrennung. Dort wurde versucht, die Lösungsspektren durch einen Satz von Gaußbanden aufzubauen, deren Parameter (Halbwertsbreite, Lage, Höhe) optimiert wurden. Die beiden rechten Spalten zeigen die Ergebnisse der Faktoranalyse bei Annahme von fünf oder sechs Spezies und unter Hinzuziehung aller verfügbaren Lösungsspektren. Wie zu sehen ist, unterscheiden sich die Ergebnisse von HAGEMANN (1999) und der Faktoranalyse (5 Spezies) vor allem in der Positionierung der Hauptbanden für $[PbCl_2]^0$ und $[PbCl_3]^-$. Schon HAGEMANN (1999) merkte an, dass die Lage der Banden nicht eindeutig zu bestimmen ist und stark von der jeweiligen Auswahl der zugrundegelegten Lösungsspektren abhängt. Dies hat zur Folge, dass bei Lösungen mittleren Chloridgehaltes deutliche Unterschiede zwischen berechneten und gemessenen Spektren auftreten. Beschränkt man sich z. B. auf NaCl-Lösungen (Tab. 5.3, rechte Spalte), so sind die berechneten Banden für $[PbCl_2]^0$ und $[PbCl_3]^-$ und selbst noch für $[PbCl]^+$ zur kurzwelligeren Seite verschoben. Die Banden sind zudem symmetrischer, der Fit für alle Lösungsspektren optimal. Nimmt man weitere Spektren von chloridreicheren Lösungen, insbesondere von $MgCl_2$- und $CaCl_2$-Lösungen hinzu, wandern alle optimierten Banden zu größeren Wellenlängen, zudem werden die Banden asymmetrisch. Ein optimaler Fit aller Lösungsspektren ist mit einem einheitlichen Satz von fünf Spezies nicht möglich. Gerade bei mittleren Chlorid-Konzentrationen werden deutliche Abweichungen zwischen berechneten und gemessenen Spektren sichtbar.

Besser wird die Optimierung, wenn man die Lösungen mit den höchsten Chloridkonzentrationen (> 5 mol/l) ausschließt (Tab. 5.3, mittlere Spalte). Dann erhält man wie

schon zuvor bei den NaCl-Lösungen eine befriedigende Modellierung. Interessant ist, dass bei Beschränkung auf NaCl-Lösungen (bis etwa 5 mol/l) und angenommenen fünf Spezies und bei Auswertung aller Spektren mit angenommenen sechs Spezies recht gute Übereinstimmungen gefunden werden für die ersten fünf Spezies.

Tab. 5.2 Absorptionsmaxima und Halbwertsbreiten der langwelligen Bleikomplexbanden I

Modell	**HAGEMANN (1999) 5 Spezies**		**Alle Lsg., 5 Spezies**		**Alle Lsg., 6 Spezies**	
Spezies	**λ_{max} [nm]**	**ε_{max} [l·mol^{-1}·cm^{-1}]**	**λ_{max} [nm]**	**ε_{max} [l·mol^{-1}·cm^{-1}]**	**λ_{max} [nm]**	**ε_{max} [l·mol^{-1}·cm^{-1}]**
Pb^{2+}	209,1	9010	**208,8**	**8655**	um 209	um 9000
$[PbCl]^{+}$	226,4	9020	**226,2**	**6311**	225,4	5661
$[PbCl_2]^{0}$	244,9	9160	**251,0**	**7126**	243,6	5582
$[PbCl_3]^{-}$	261,8	9200	**265,6**	**9773**	260,7 269,3	8463 11430
$[PbCl_4]^{2-}$	272,3	16000	**272,45**	**17786**	272,7	18686
			FQS=0,78		FQS=0,27	

Tab. 5.3 Absorptionsmaxima und Halbwertsbreiten der langwelligen Bleikomplexbanden II

Modell	**Lsg. NaCl 1-12, KCl 1-9**		**Alle Lösungen bis 5,2 mol/l Cl^-, bis $CaCl_2$ 24**		**Nur NaCl-Lösungen**	
Spezies	**λ_{max} [nm]**	**ε_{max} [l·mol^{-1}·cm^{-1}]**	**λ_{max} [nm]**	**ε_{max} [l·mol^{-1}·cm^{-1}]**	**λ_{max} [nm]**	**ε_{max} [l·mol^{-1}·cm^{-1}]**
Pb^{2+}	208,7	8709	~209,0		208,7	8678
$[PbCl]^{+}$	224,7	5333	224,9	5362	224,5	5080
$[PbCl_2]^{0}$	244,1	6061	245,9	6389	244,5	6651
$[PbCl_3]^{-}$	-	-	263,6	7907	262,9	7834
$[PbCl_4]^{2-}$	-	-	270,4	12325	269,95	11348

Tab. 5.4 Absorptionsmaxima und Halbwertsbreiten der langwelligen Bleikomplexbanden III

Modell	**Lsg. > 5 mol/l Cl 2 Spezies**		**Lsg. < 5,2 mol/l Cl 6 Spezies**	
Spezies	λ_{max} **[nm]**	ε_{max} **[l·mol^{-1}·cm^{-1}]**	λ_{max} **[nm]**	ε_{max} **[l·mol^{-1}·cm^{-1}]**
Pb^{2+}	-	-	um 209	
$[PbCl]^{+}$	-	-	224,5	5191
$[PbCl_2]^{0}$	-	-	241,6	5409
$[PbCl_3]^{-}$	270,0	11178	257,6 267,7*	6814 10415
$[PbCl_4]^{2-}$	272,2	15620	271,2	12217

* Rein formale Zuordnung, kein spektroskopischer Nachweis

Der Vergleich macht deutlich, dass *ein* einheitlicher Satz von fünf Einzelspektren nicht ausreicht, um die Messspektren aller Chloridlösungen in befriedigender Weise zu erklären:

- Je nach Höchstkonzentration der letzten berücksichtigten Lösung wird die Lage der letzten langwelligen Bande der letzten Spezies bei 270 – 272,3 nm bestimmt. Je mehr höher konzentrierte Lösungen bei der Optimierung beteiligt waren, desto mehr rückt die Bande zu höheren Wellenlängen. Das gleiche gilt für die langwellige Bande der vierten Spezies.

- Bei Annahme von fünf absorbierenden Spezies und Berücksichtigung aller aufgenommen Lösungsspektren weisen die berechneten langwelligen Banden der zweiten und dritten Spezies eine deutliche Asymmetrie auf. Die Banden scheinen zueinander gedehnt zu sein. Bei Lösungsspektren, die diese beiden Spezies in etwa gleicher Konzentration beinhalten, ist der Fehler zwischen berechnetem und gemessenem Spektrum besonders hoch.

- Insbesondere im mittleren Konzentrationsbereich gibt es deutlich wahrnehmbare Abweichungen zwischen den berechneten und den gemessenen Lösungsspektren. Das Spektrum der dritten Spezies scheint zu weit im langwelligen Bereich zu sein.

- Diese Schwierigkeiten treten nicht auf, wenn man sich auf verhältnismäßig niedrigkonzentrierte Messlösungen beschränkt (wie z. B. bei MILLERO und BYRNE 1984).

- Wesentlich symmetrischere Banden und eine erheblich bessere Reproduktion der Messspektren erhält man bei Annahme von sechs Spezies. Die Lage der berech-

neten langwelligen Hauptbanden stimmt bei den ersten drei Spezies recht gut mit den Werten überein, die man erhält, wenn man nur niedrigkonzentrierte Lösungen berücksichtigt. Die Lage der Banden der letzten Spezies ist ähnlich zu der, die man bei Auswertung nur der höchstkonzentrierten Lösungen erhält.

- Bei den höchstkonzentrierten Lösungen tritt ein isosbestischer Punkt auf. Bei Magnesiumchloridlösungen (5-spezies-Modell) liegt er bei 267,0 nm und ε = 10800 cm^{-1} mol^{-1} (zu beobachten zwischen 7,02 und 8,8 mol/l Cl). Bei Calciumchloridlösungen ist er etwas verschoben: 267,3 nm und ε = 10800 cm^{-1} mol^{-1}. (sichtbar zwischen 7,16 und 10,4 mol/l). Der im 5-Spezies-Modell berechnete Wert für den isosbestischen Punkt liegt bei 266,6 nm und ε = 11010 cm^{-1} mol^{-1}. Im 6-Spezies-Modell wird er bei 267,42 und ε = 11076 cm^{-1} mol^{-1} berechnet.

Die Beobachtungen ließen sich mit einem der folgenden drei Modelle erklären:

A. Es liegen sechs statt bisher angenommen fünf Spezies vor. Die zusätzliche sechste Spezies ist ein Strukturisiomer eines der bereits akzeptierten Spezies ($[PbCl]^+$ bis $[PbCl_4]^{2-}$).

B. Es liegen sechs statt bisher angenommen fünf Spezies vor. Die zusätzliche sechste Spezies ist $[PbCl_5]^{3-}$ oder $[PbCl_6]^{4-}$.

C. Die Lage und Form der Banden ist zunehmend konzentrationsabhängig.

Die Varianten werden im Folgenden diskutiert.

5.2.2 Zusätzliches Strukturisomer (A)

Es wird angenommen, dass sechs statt der bisher angenommen fünf Spezies vorliegen. Dies ist entweder eine Spezies jenseits $[PbCl_4]^{2-}$ oder ein Strukturisomer eines der niedriger chlorierten Komplexe. Betrachten wir zunächst letzteres. Denkbar wäre z. B. ein Speziespaar

$$\underset{\text{oktahedral}}{PbCl_3(H_2O)_3]^-} \equiv \underset{\text{tetrahedral}}{[PbCl_3(H_2O)]^-} + 2\,H_2O \qquad (5.1)$$

Die tetrahedrale Struktur ist für Komplexe des Typs $[MCl_4]^{2-}$ ($M = Cd^{2+}$, Hg^{2+}) nachgewiesen (AHRLAND 1973). SEWARD (1984) schloss in Analogie hierzu, dass auch beim

Pb(II) der Übergang von oktaedrischer zu tetraedrischer Struktur bei der Bildung des Trichlorokomplexes stattfindet:

$$\underset{\text{oktahedral}}{PbCl_2(H_2O)_3]^0} + Cl^- \equiv \underset{\text{tetrahedral}}{[PbCl_3(H_2O)]^-} + 2\,H_2O \qquad (5.2)$$

Dass es zwischen den ersten Chlorokomplexen und dem Komplex $[PbCl_4]^{2-}$ einen strukturellen Unterschied gibt, zeigen Höhe und Breite der langwelligen Bande (Tab. 5.4): Sie ist erheblich schmaler und wesentlich höher als die der Spezies Pb^{2+}, $[PbCl]^+$ und $[PbCl_2]^0$ – ein Hinweis auf höhere Symmetrie und weniger Bandenverbreiterung durch Wechselwirkung mit der Umgebung. Dagegen weist AHRLAND (1973) darauf hin, dass der Übergang von oktaedrischer zu tetraedrischer Struktur bei einigen d^{10}-Komplexen mit weichem Kern (z. B. Tl(III)-Chlorokomplexe) sehr wohl über mehrere Komplexbildungsschritte verteilt sein könnte, so dass bestimmte Komplexe in zwei Strukturen nebeneinander vorliegen. In einem solchen Fall wären sehr breite Banden zu erwarten, da unterschiedliche Strukturen unterschiedliche, sich überlagerende, Absorptionsspektren nach sich ziehen. Das beobachtbare Absorptionsspektrum wäre dann eine unbekannte Kombination aus den Einzelspektren zweier Isomere. Das „gemischte" Absorptionsspektrum hat nur dann eine konstante Lage, wenn sich das Massenverhältnis der beiden Isomere zueinander nicht ändert.

Das Gleichgewicht zwischen zwei Strukturisomeren (als Beispiel der dritte Komplex) gehorcht folgender Formel

$$\frac{[PbCl_3(H_2O)_3]^-}{[PbCl_3(H_2O)]^-}\,\frac{\gamma_{okt}}{\lambda_{tet}} = K\cdot a_W^2 \qquad (5.3)$$

Wenn man davon ausgeht, dass sich das Verhältnis der Aktivitätskoeffizienten der beiden Isomere nur wenig ändert, hängt die Lage des Gleichgewichts nur vom Quadrat der Wasseraktivität ab. Nehmen wir als Beispiel die Messungen in $CaCl_2$-Lösungen: Das Quadrat der Wasseraktivität sinkt zwischen 0,23 und 5 mol/l $CaCl_2$-Konzentration von 0,95 auf 0,25. Wenn man annimmt, dass die Aktivitätskoeffizienten von $[PbCl_3(H_20)_3]^-$ und $[PbCl_3(H_2O)]^-$ sich im genannten Konzentrationsbereich in etwa gleich entwickeln, so kann sich das Konzentrationsverhältnis der Isomere immerhin um den Faktor vier verändern. Je nachdem wie stark die Spektren der Isomere voneinander verschieden sind, könnte sich eine beträchtliche Änderung der Absorptionsspektren ergeben. Inwieweit sich dies auf die Lösungsspektren auswirkt, lässt sich derzeit nicht abschätzen.

5.2.3 Ein Komplex $[PbCl_5]^{3-}$ oder $[PbCl_6]^{4-}$ (B)

Es wird angenommen, dass sechs Spezies vorliegen, von denen eine $[PbCl_5]^{3-}$ oder $[PbCl_6]^{4-}$ ist. Abb. 5.3 sowie Tab. A.1 ff. (S. 467) zeigt die für dieses Modell berechnete Speziesverteilung. Eine Spezies $[PbCl_5]^{3-}$ scheint unwahrscheinlich, da es hierzu bislang keinen spektroskopischen Hinweis gibt. Wohl aber ist aus Festkörperuntersuchungen die Spezies $[PbCl_6]^{4-}$ bekannt. Nach MØLLER (1960a), CYGLER und GRABOWSKI (1976) sowie PETROV et al. (1987) enthält die Verbindung Cs_4PbCl_6 ein isoliertes fast ideal oktaedrisches Ion $[PbCl_6]^{4-}$. Nach Møller (1960b) bildet sich die Verbindung bereits bei 20 °C oberhalb einer CsCl-Konzentration von 6,7 mol/kg, mithin also bei Chloridkonzentrationen, wie sie in konzentrierten $MgCl_2$- oder $CaCl_2$-Lösungen, nicht aber in NaCl- und KCl-Lösungen auftreten. Mit Pb^{2+} dotierte NaCl- und KCl-Kristalle weisen Absorbtionsbanden nur bei 273 nm auf (FUKUDA 1964). MØLLER (1960a) nahm aufgrund der spektroskopischen Hinweise an, dass $[PbCl_6]^{4-}$ auch in Lösung auftreten müsse. TSAI und COONEY (1976a) gingen der gleichen Frage nach. Da das von ihnen gemessene Reflektionsspektrum des festen Cs_4PbCl_6 ein Maximum bei 293 nm aufweist, die Banden der von ihnen untersuchten Lösungen aber bei 271 nm ihr Maximum zeigten, schlossen TSAI und COONEY, dass $[PbCl_6]^{4-}$ nicht in Lösung auftritt.

Obwohl Cs_4PbCl_6 in den vergangenen Jahren mehrfach untersucht worden ist, fanden wir für die Ergebnisse von TSAI und COONEY bislang keine Bestätigung. Für das Reflektionsspektrum einer CsCl-$PbCl_2$-Mischung fanden PATHAK und SEN (1975) ein Maximum bei etwa 282 nm (4,4 eV). KONDO et al. (2001a, 2001b) untersuchten das Absorptionsverhalten eines bei tiefen Temperaturen aufgetragenen $PbCl_2$-Films auf CsCl. Nach Aufheizen auf 400 K hatte dieser nach Angaben der Autoren teilweise mit CsCl zu $CsPbCl_3$ reagiert. Der sich bei etwa 272 nm (4,55 eV) ergebende Peak wurde aber nicht reagiertem $PbCl_2$ zugeordnet. Erst weiteres Aufheizen führte, so die Annahme, zu Cs_4PbCl_6 und einem Absorptionspeak bei 285 nm (4,35 eV). Ein Nachweis, dass tatsächlich Cs_4PbCl_6 gebildet wurde, besteht aber nicht. Weiterhin ist unklar, inwieweit die Festkörper-Spektren eindeutige Hinweise auf die in wässrigen Lösungen vorkommenden Spezies geben können, oder ob die im starken Kristallfeld der Feststoffe vorhandenen Spezies geringfügig andere Spektren aufweisen können.

5.2.4 Veränderliche Banden (C)

Es gilt die Annahme, dass Lage und Form der Banden zunehmend konzentrationsabhängig sind. Schon KORTÜM (1936, 1962) konnte in einem leider viel zu wenig beachteten Übersichtsartikel zeigen, dass das Lambert-Beersche Gesetz über die Proportionalität zwischen Absorbens-Konzentration und Extinktion schon bei kleinen Änderungen des Lösungsmediums nicht mehr streng gilt. Die als „Salzeffekt" bezeichneten Abweichungen sind von der Absorptionsbande wie auch von der Art des Hintergrundsalzes abhängig. Ähnlich wie schon VON HALBAN und EBERT (1924) sowie VON HALBAN und EISENBRAND (1928) bei Pikraten und Nitraten fand auch SCHEIBE (1926a, 1926b) drastische Konzentrationseinflüsse auf die Lage der Iodid-Absorptionsbande beim Einsatz konzentrierter Magnesium- und Calciumchloridlösungen. Während ihr Maximum in Wasser bei 220 nm zu finden ist, befindet es sich in 4,5 molarer $MgCl_2$- oder $CaCl_2$-Lösung hingegen bei 227,3 nm. Eine Verschiebung von 2 nm ist bei 2,32 mol/l $MgCl_2$ oder $CaCl_2$ zu finden. Der Effekt scheint sich also bei höheren Konzentrationen zu verstärken. SCHEIBE führt das auf den stark sinkenden Gehalt der Lösung an freiem Wasser zurück. In 4,5 molaren $CaCl_2$-Lösungen liegen nur noch drei Moleküle Wasser je gelöstem Ion vor. Hierdurch wird die Solvatisierung und damit auch die Orbitalstruktur des Iodids stark beeinflusst. Bei Kaliumnitrat finden sich ähnlich starke Effekte in $CaCl_2$- und $SrCl_2$-Lösungen, seltsamerweise aber kaum in $MgCl_2$-Lösungen.

Wenn man bedenkt, dass die vierte Blei-Spezies im 5-Spezies-Modell ab 0,23 mol/l bis zur experimentellen Höchstkonzentration von $CaCl_2$ (5,2 mol/l) eine signifikante Rolle spielt, so würde eine analoge Beeinflussung der Lage der langwelligen Bande der vierten Spezies wenig wundern.

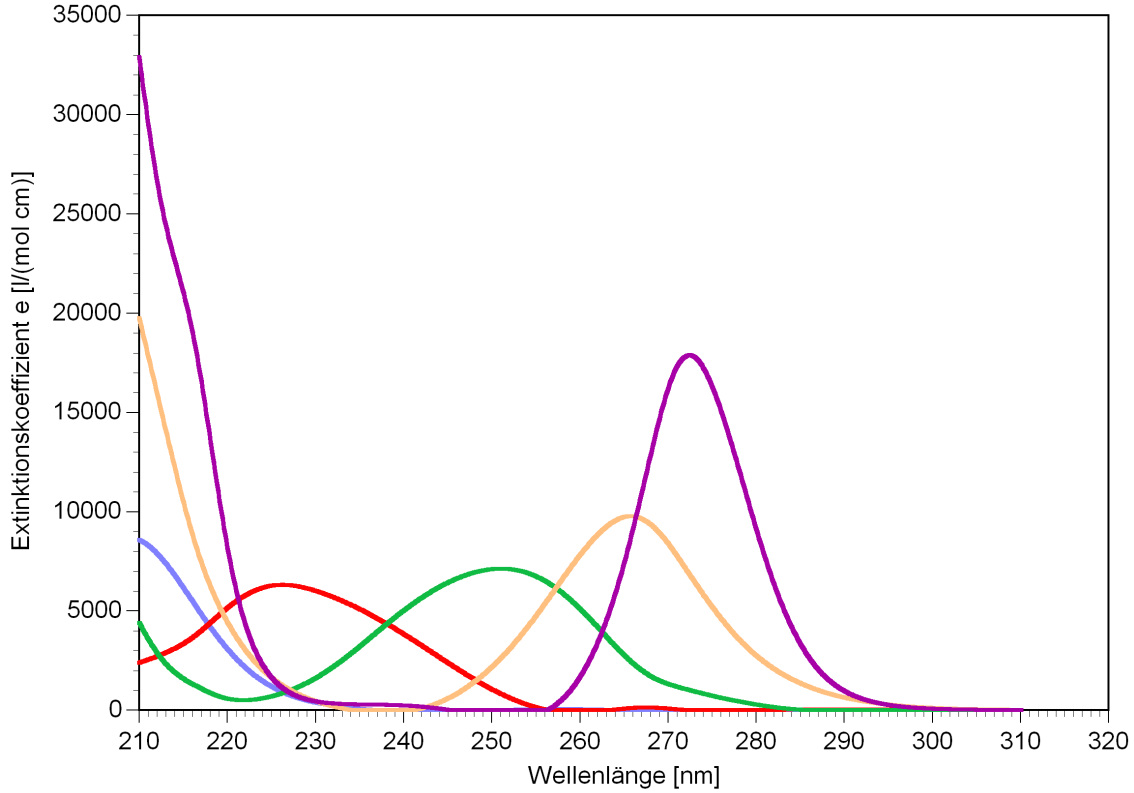


Abb. 5.1 Spezies-Spektren von Bleichlorokomplexen im 5-Spezies-Modell

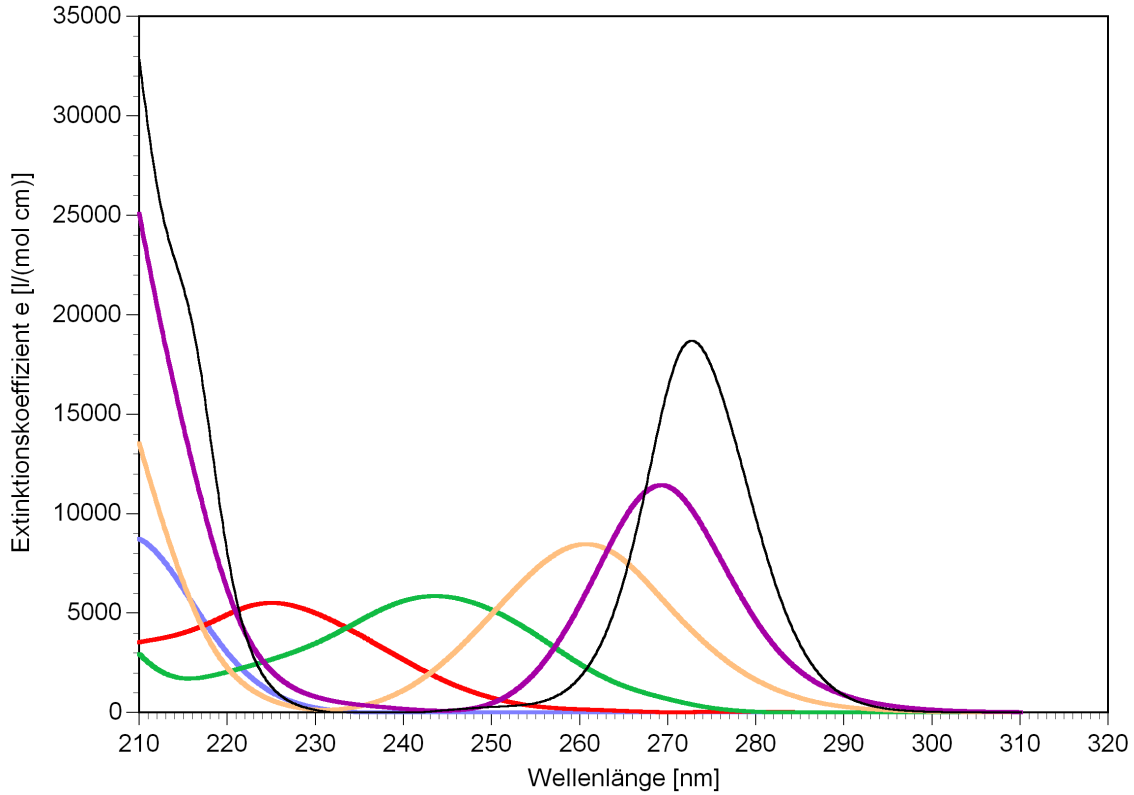


Abb. 5.2 Spezies-Spektren von Bleichlorokomplexen im 6-Spezies-Modell

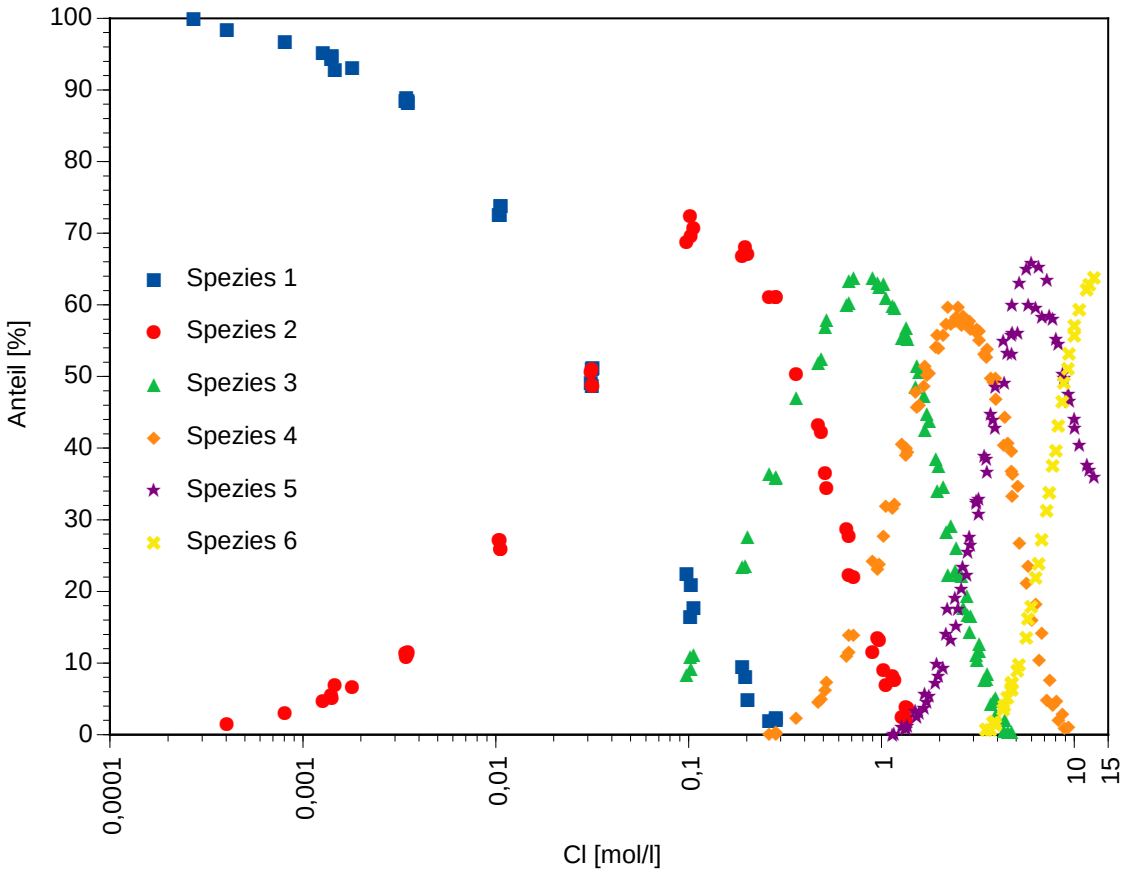


Abb. 5.3 Konzentrationsverteilung eines 6-Spezies-Modells

Schlussfolgerung

Mit einem Fünf-Spezies-Modell und konzentrationsunabhängigen Speziesspektren lassen sich die gefundenen Messspektren nicht erklären. Drei Varianten (Strukturisomere, ein fünfter Komplex, stark konzentrationsabhängige Speziesspektren) wurden diskutiert. Keine von ihnen kann zum gegenwärtigen Zeitpunkt ausgeschlossen werden. Zusätzliche Informationen, aber wahrscheinlich keine endgültige Klärung könnten Versuche mit konstanter Chloridkonzentration aber steigender Inertsalzkonzentration (z. B. mit Metallperchloraten), Messungen in Systemen mit hoher, konstanter Ionenstärke sowie spektroskopische Untersuchungen an Lösungen und Festkörpern liefern. Aufgrund der derzeit unklaren Informationslage haben wir uns entschlossen, derzeit keine Änderungen am Speziationsmodell von HAGEMANN (1999) bzw. HERBERT et al. (1999) vorzunehmen.

6 Faktoranalytische Trennung der Ramanspektren cadmium- und zinkchloridhaltiger Lösungen

6.1 Cadmiumchloridhaltige Lösungen und die Bildung von Cadmiumchlorokomplexen

Bei Abwesenheit anderer Liganden liegt Cadmium als oktaedrischer Hexaquokomplex $[Cd(H_2O)_6]^{2+}$ vor (RUDOLPH und IRMER 1994; RUDOLPH 1998). Die UV-Absorptionsbanden der Cadmium- und Zinkchlorokomplexe liegen weitestgehend im Bereich des Vakuum-UV. Nur ihre Ausläufer reichen in den Bereich um 200 nm hinein (DOEHLEMANN und FROMHERZ 1934). Sie gestatten keine quantitative Analyse. Direkte ramanspektroskopische Beobachtungen zur Aufklärung der Komplexbildung wurden erstmals von VENKATESWARAN (1935) gemacht. Aufgrund der Schwäche der Anregung konnte der Autor einen eindeutigen Nachweis für Chlorokomplexe nicht erbringen. Keinerlei Raman-Banden fanden auch ROLFE et al. (1954) bei der Untersuchung des Systems $CdCl_2 – KCl – H_2O$.

DELWAULLE (1955) fand eine Bande bei 250 cm^{-1}, die sie der Spezies $[CdCl_4]^{2-}$ zuordnete. Eine detailliertere Charakterisierung gelang DAVIES und LONG (1968), die zwei Bandenmaxima bei etwa 260 cm^{-1} ($\nu_1(a_1)$ pol) und 94 cm^{-1} (depol) lokalisierten. Abweichend hiervon und im Widerspruch zu fast allen vergleichbar schweren Tetrachlorokomplexen gehen LATYŠEVA und ANDREEVA (1971) und darauf aufbauend KHRIPUN et al. (2001) von einem oktaedrischen Aquokomplex $[Cd(H_2O)_2Cl_4]^{2-}$ aus. Dies wird durch die Messungen von ADAMS et al. (1963) an wasserfreiem Tetraethylammoniumtetrachlorocadmat $((C_2H_5)_2N)_2CdCl_4$ widerlegt. Die Verbindung weist ein Bandenmaximum an der gleichen Position wie die chloridreichen cadmiumhaltigen Lösungen auf. Es muss sich also auch in Lösung ein gleich strukturierter und wasserfreier Komplex befinden.

Zwischen den Formen $[Cd(H_2O)_6]^{2+}$ und $[CdCl_4]^{2-}$ existieren wahrscheinlich drei weitere Komplexe mit ein bis drei Chloridionen. Über die Stabilität und die Struktur dieser Komplexe herrscht Unklarheit.

Sicher ist, dass spätestens beim Übergang vom zweiten zum dritten Komplex eine Strukturänderung von oktaedrisch zu tetraedrisch und damit einhergehend eine Abspaltung von drei Wassermolekülen stattfinden muss. Dies lässt sich aus der außeror-

dentlich hohen Reaktionsenthalpie bei diesem Schritt schließen (AHRLAND 1973). Die Stabilität des dritten Komplexes scheint verhältnismäßig schwach zu sein.

Die von BUES (1955) im Zuge ramanspektroskopischer Messdaten postulierten planaren $[CdCl_3]^-$ -Komplexe in $KCl-CdCl_2$-Schmelzen werden von BREDIG und VAN ARTSDALEN (1956) verworfen. Letztere weisen darauf hin, dass die als $[CdCl_3]^-$-Banden bezeichneten Spektrenteile sich problemlos als Überlagerung von Banden der Spezies $[CdCl_2]^0$ und $[CdCl_4]^-$ interpretieren lassen. Auch Messungen der Gefrierpunktserniedrigung von $NaNO_3$-Schmelzen mit kleinen Mengen zugegebenen $CdCl_2$ und $KCl/CaCl_2$ weisen auf Cd^{2+}, $[CdCl_2]^0$ und $[CdCl_4]^{2-}$ als einzige vorhandene Spezies hin. Modelle mit $[CdCl_3]^-$ sind nicht in der Lage die Messdaten zu erklären. Auch die später von TANAKA et al. (1963) postulierten pyramidalen $[CdCl_3]^-$ Ionen sind in ähnlicher Weise zu verwerfen. Ein Grund für die Schwierigkeit der Interpretation der Raman-Spektren dürfte das in frühen Messungen aufgetretene sehr schlechte Signal/Rauschverhältnis gewesen sein. Außerdem wird aufgrund starker Überlagerungen und sehr ungleich verteilter Intensitäten nicht die Anzahl von klar getrennten Banden gefunden, die sich aufgrund der Auswahlregeln für die Molekülschwingungen für die potentiellen Komplexstrukturen ergeben sollte.

In konzentrierten Cadmiumchloridlösungen wird ramanspektroskopisch nur noch eine Bande gefunden, die sich den bisher erwähnten Chlorokomplexen nicht zuordnen lässt. Sie wird der Virbrationsschwingung eines $(CdCl_2)_n$-Polymers zugeordnet (DAVIES und LONG, 1968). In Feststoffen wird darüber hinaus eine weitere Spezies gefunden. So enthält Kaliumhexachlorocadmat K_4CdCl_6 gemäß den röntgendiffraktometrischen Aufnahmen von BERGERHOFF und SCHMIDTZ-DUMONT (1956) oktaedrische $[CdCl_6]^{4-}$-Ionen (vgl. auch BERGERHOFF, 2001).

6.2 Ramanspektroskopische Quantifizierung der Komplexbildung

In der Literatur sind zahlreiche Arbeiten erschienen, die sich mit der Komplexbildung von Cadmium in chloridischen Lösungen befassen. In der IUPAC-Datenbasis von PETTIT und POWELL (2001) sind über 86 Quellen verzeichnet, die Angaben zu Bildungskonstanten von Cadmiumchlorokomplexen enthalten. Ohne experimentellen Nachweis für ihre Existenz zu haben, wurden die jeweiligen Messdaten (potentiometrisch, polarographisch, Löslichkeiten usw.) mit Hilfe von fünf Spezies „gefittet“. Die Ausführungen im vorherigen Kapitel bescheinigen, dass erhebliche Zweifel an der Stabilität von $[Cd(H_2O)_xCl_3]^-$ und vielleicht auch von $[Cd(H_2O)_5Cl]^+$ bestehen.

Die erste Aufgabe unserer eigenen ramanspektroskopischen Messungen bestand daher in der Aufklärung der Anzahl der signifikanten Spezies in Cadmiumchloridlösungen. Als Basis dienten die Ramanspektren von 11 Lösungen des Systems $Cd(ClO_4)_2$-NaCl-H_2O und 15 Lösungen des Systems $Cd(ClO_4)_2$ – LiCl-H_2O. Perchlorat wurde jeweils als interne Referenz benötigt. Zur Auswertung werden nur die isotropen Spektren herangezogen, in denen das starke Untergrundsignal des Wassers nicht auftritt. In reinen Cadmiumperchloratlösungen ohne Chloridzusatz weist das Lösungsspektrum im Bereich von 50 bis 700 cm^{-1} eine polarisierte Bande bei 360 cm^{-1} auf, die dem totalsymmetrischen Cadmiumhexaquokomplex zugeschrieben werden kann (RUDOLPH 1998). Bei Zugabe geringer Mengen Chlorid sinkt die Höhe dieser Bande, auf deren Flanke bei etwa 245 cm^{-1} ein weiterer breiter Peak erscheint. Bei weiterer Zugabe verbreitert sich zunächst die Spitze dieser neuen Bande und es entwickelt sich eine etwas versetzt stehende schmale, leicht asymmetrische aber intensive Bande bei etwa 262 cm^{-1}, die schon früher als Schwingungsbande des tetraedrischen Ions $[CdCl_4]^{2-}$ identifiziert worden ist (DAVIES und LONG 1968).

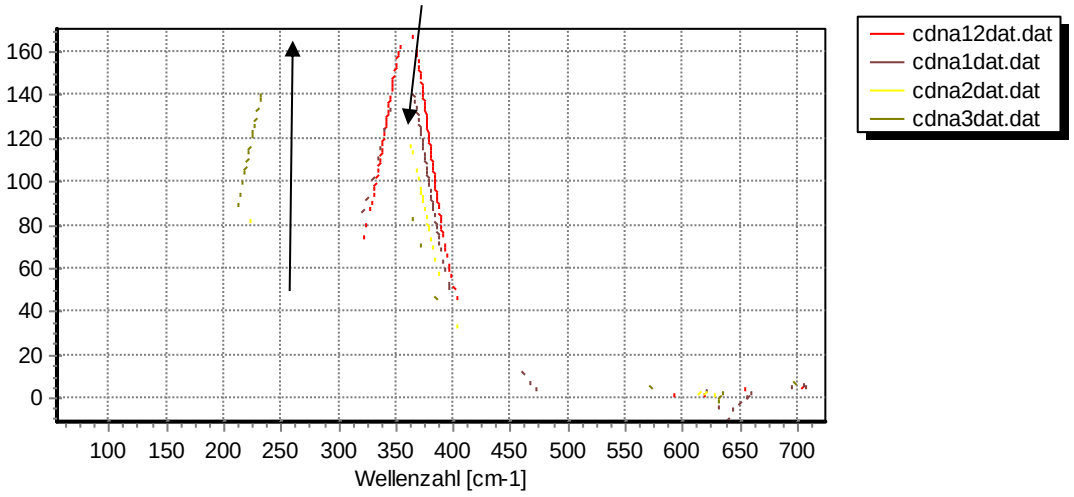


Abb. 6.1 Ramanspektren von $Cd(ClO_4)$-Lösungen (etwa 1 mol/l) mit Zusatz von 0 – 1,2 mol/l NaCl oder LiCl

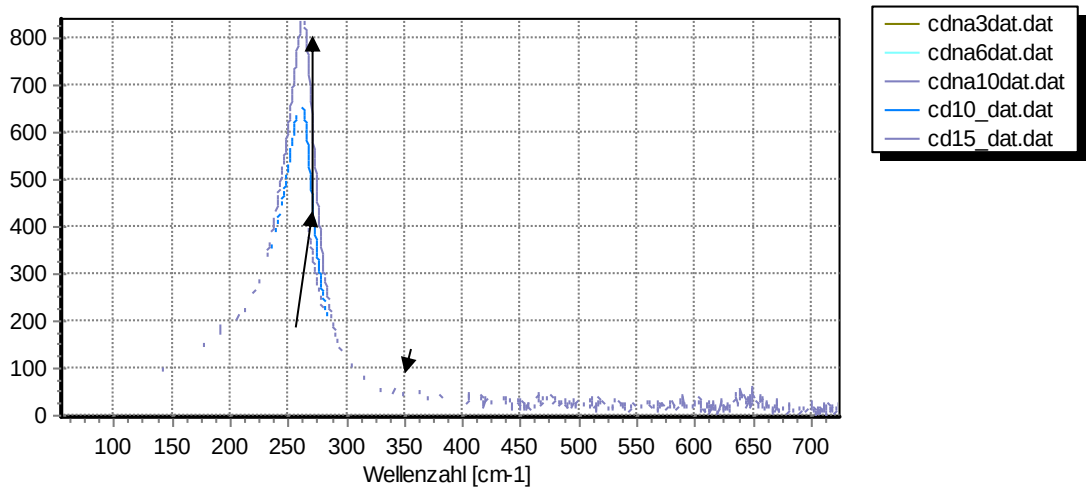


Abb. 6.2 Ramanspektren von $Cd(ClO_4)$-Lösungen (etwa 1 mol/l) mit Zusatz von 1,2 – 6,3 mol/l NaCl oder LiCl

Die faktoranalytische Behandlung der aufgenommenen Spektren wies auf die Anwesenheit von drei Spezies hin. Die Aufnahme einer vierten Spezies führt zu stark korrelierten und verzerrten Speziesspektren. Auch ein Blick auf die Lösungsspektren zeigt in keinem Fall auch nur eine Andeutung einer weiteren Bande, die auf das Vorhandensein einer weiteren signifikanten Spezies hinwiese. Es verbleiben also drei Spezies, die wir aufgrund der bisherigen Erkenntnisse als $[Cd(H_2O)_6]^{2+}$, $[CdCl_2(H_2O)_x]^0$ und $[CdCl_4]^-$ deuten. Für das Spektrum des chloridfreien Cadmiumhexaquokomplexes $[Cd(H_2O)_6]^{2+}$ wird das auf die Konzentration 1 mol/l Cadmium normierte Lösungsspektrum des Ansatzes CdLi1 herangezogen.

Als Ergebnis der Faktoranalyse erhielten wir die drei in Abb. 6.3 dargestellten polarisierten Speziesspektren. Die Lage des Spektrums des Cadmiumhexaquokomplexes war bereits aus früheren Arbeiten bekannt. Es besteht im Wesentlichen aus einem weitgehend symmetrischen Einzelpeak bei 360 cm^{-1}. Auch zur Lage des letzten Spektrums des Tetrachlorokomplexe waren bereits einige Informationen bekannt. Es weist einen hochintensiven Peak mit einem Maximum bei 262 cm^{-1} auf. Er erscheint aufgrund einer nicht genau lokalisierbaren, schwachen und breiten Nebenbande bei etwa 180 cm^{-1} asymmetrisch. Noch stärker strukturiert erscheint das berechnete Ramanspektrum des Dichlorokomplexes. Neben seinem Maximum bei 242 cm^{-1} sind noch zwei weitere darunterliegende Nebenbanden bei etwa 280 und 330 cm^{-1} auszumachen. Es ist nicht auszuschließen, dass es sich hierbei um faktoranalytische Artefakte han-

delt, die sich aus der starken Überlagerung und damit Korrelation der Speziesspektren ergeben.

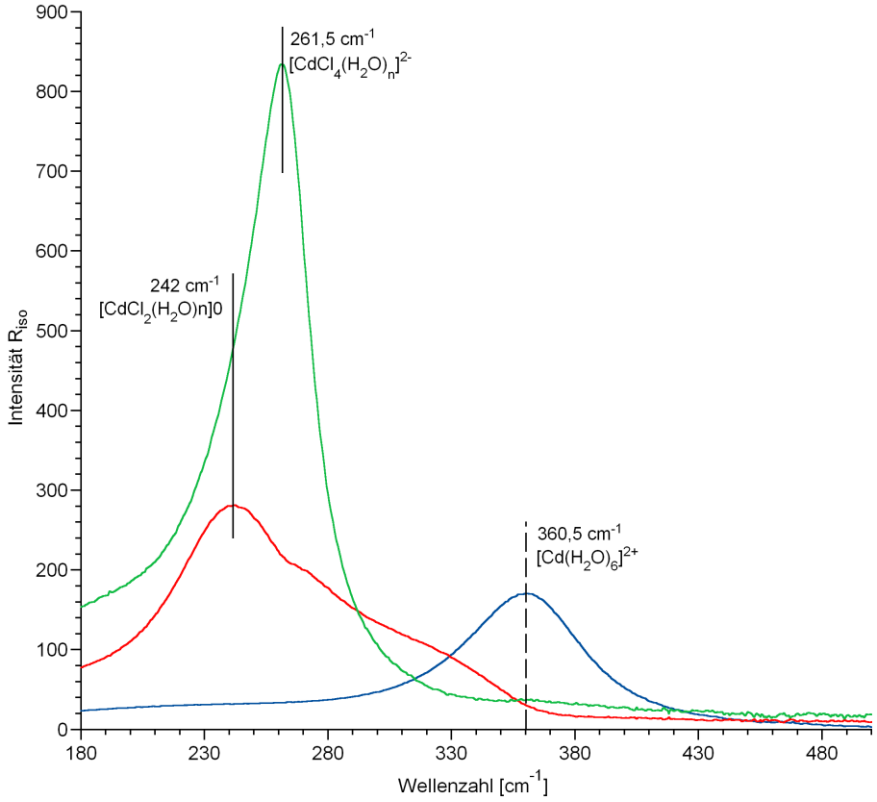


Abb. 6.3 Faktoranalytisch bestimmte isotrope Ramanspektren dreier Cadmiumspezies

Ein genauerer Blick auf die berechneten Lösungsspektren zeigt, dass gerade im Bereich von 330 cm^{-1} eine wahrnehmbare Differenz zwischen berechneten und experimentellen Werten auftritt (Abb. 6.4), solange das Chlorid/Cadmiumverhältnis noch unter 2 liegt. Unter ähnlichen Konzentrationsverhältnissen ist beim Zink bei zwei Messungen und im ähnlichen Wellenzahlbereich ein einzelner Peak erkennbar. Er lässt sich zwar lokalisieren, für die faktoranalytische Auswertung bleibt er aber zu schwach. Wir gehen davon aus, dass sich hier sowohl beim Cadmium als auch beim Zink ein Monochlorokomplex mit schmalem Existenzgebiet und schwächerer Bande bemerkbar macht. Eine Quantifizierung ist aufgrund der Schwäche des Signals nicht möglich, aber wahrscheinlich auch nicht nötig, da er bald vom Dichlorokomplex überlagert wird.

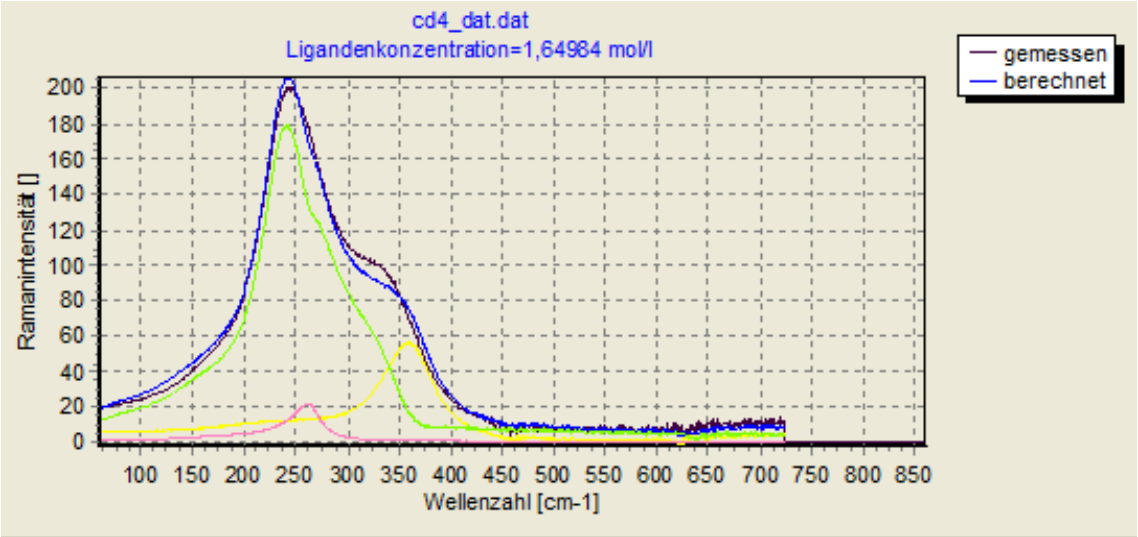


Abb. 6.4 Polarisiertes Ramanspektrum der Lösung CdLi4: Abweichungen zwischen berechnetem und gemessenem Spektrum bei 330 cm^{-1} (Hinweis auf Cadmiummonochlorokomplex)

Legt man die berechneten Speziesspektren zugrunde, so erhält man die in Tab. A.2.14 (S. 477), Abb. 7.1 enthaltene Speziesverteilung. Aus den Ergebnissen wird deutlich, dass die Komplexbildung in den betrachteten Lösungen sehr früh einsetzt. Der Cadmiumdichlorokomplex hat in den untersuchten Lösungen ein sehr breites Existenzgebiet. Er bildet sich bereits in Lösungen mit dem geringsten Chloridzusatz (0,3 mol/kg) und ist auch noch in den Lösungen mit dem höchsten Chloridgehalt (7,9 mol/kg) nachweisbar.

6.3 Faktoranalytische Auswertung der Ramanspektren von zinkchloridhaltigen Lösungen

6.3.1 Bisheriger Kenntnisstand

Zink bildet mit Chlorid wahrscheinlich vier Chlorokomplexe $[ZnCl_n]^{2-n}$ (n = 1..4). Zumindest wurde in der Vergangenheit versucht, mit Hilfe eines Fünf-Spezies-Modells potentiometrische Daten (u. a. SILLÉN und LILJEQUIST, 1944; ŠČUKAREV et al., 1956), Ionenaustauscherversuchen (SHORT und MORRIS, 1961), Löslichkeitsmessungen (RUAYA und SEWARD, 1986), ^{67}Zn-NMR-Untersuchungen (MACIEL et al. 1977) und Extraktionsdaten (SCIBONA et al., 1966) zu erklären. Auch neuere kritische Auswertungen wie APARICIO und ELIZALDE (1996) gehen ohne nähere Betrachtung von der Existenz aller vier möglichen Chlorokomplexe aus.

Der spektroskopische Nachweis der Existenz und der Struktur der einzelnen Spezies bereitet immer noch Schwierigkeiten. Die UV-Spektroskopie ist kein geeignetes Verfahren, da die Absorptionsbanden im Vakuum-UV liegen und von den Chloridbanden überlagert werden. Nur bei höchsten Chloridkonzentrationen findet man schwache Ausläufer, die bis zu Wellenlängen von etwa 200 nm reichen. Eine quantitative Auswertung ist nicht möglich (DOEHLEMANN und FROMHERZ, 1934). Als zu wenig sensitiv erwiesen sich Verfahren der Ultraschallspektroskopie (TAMURA, 1977) und der Dielektrischen Spektroskopie (KAATZE et al., 1987).

6.3.2 Frühere Ramanspektroskopische Messungen

Erste ramanspektoskopische Untersuchungen stammen aus den 30er Jahren des vergangenen Jahrhunderts (DAMASCHUN, 1932; HIBBEN, 1932; VENKATESWARAN, 1935; HIBBEN, 1937). Abgesehen von der Zuordnung der Banden werden hier bereits alle wesentlichen Charakteristiken der Ramanspektren von zinkchloridhaltigen Lösungen beschrieben: eine Bande um 390 cm^{-1}, die dem freien Zinkion bzw. Aquokomplex entspricht, eine Bande um 280 cm^{-1}, die in konzentrierten $ZnCl_2$-Lösungen bei weiterem Chloridzusatz auftritt und eine weitere Bande bei 285 cm^{-1}, die einem negativ geladenen Komplexion zugeordnet wird (DAMASCHUN, 1932, er postuliert noch $[ZnCl_6]^{4-}$).

DELWAULE (1955) untersuchte die Raman-Schwingungen von Zinkchlorid, -bromid und -iodid in verschiedenen Lösungsmitteln. Die Lage der Banden ändert sich dabei nur wenig. In Aceton, Oktanol und Butanol dissoziiert $ZnCl_2$ nicht, so dass nur eine Bande bei 305 cm^{-1} zu sehen ist.

MORRIS et al. (1963) bestätigten die Ergebnisse von DELWAULLE (1955), fanden aber nun zusätzlich bei 286 cm^{-1} in Tri-n-butylphosphat-Extrakten eine stark polarisierte aber sehr schwache Bande, die sie dem Komplex $[ZnCl_3]^-$ zuordneten.

IRISH et al. (1963) unternahmen den ersten Versuch, die bis dato vorliegenden Ergebnisse zu ordnen und zu deuten. Insbesondere versuchten sie, den gefundenen Raman-Banden bestimmte Molekülschwingungen zuzuordnen, um die Art der auftretenden Komplexe festzustellen. Sie schlossen aus ihren Ergebnissen auf die Existenz von vier Spezies: $[Zn(H_2O)_6]^{2+}$, $[ZnCl]^+(aq)$, $[ZnCl_2]^0(aq)$, und ein oktaedrisches $[ZnCl_4(H_2O)_2]^{2-}$, wobei die Hinweise für $[ZnCl]^+(aq)$ außerordentlich schwach sind.

Nach der Interpretation von IRISH (1967) weist der Vergleich der Spektren des $ZnCl_4^{2-}$ mit ZnI_4^{2-} und $ZnBr_4^{2-}$ darauf hin, dass die üblicherweise angenommene tetraedrische Struktur nicht stimmen kann. Es werden nur zwei Absorptionslinien beobachtet, während eine tetraedrische Struktur vier Linien erwarten ließe. Insbesondere sollte sich beim Chlorokomplex wegen der geringeren Masse des Chlorids eine gegenüber den Bromo- und Chlorokomplexen bessere Trennung der ν_2 (bending) und ν_4-Banden zeigen, was aber nicht der Fall ist. Eine passende Struktur wäre oktaedrisch: $[ZnCl_4(H_2O)_2]^{2-}$. Diese ist für Chlorid noch möglich, nicht aber für für die größeren Ionen Bromid oder Iodid.

QUICKSALL und SPIRO (1966) konnten jedoch zeigen, dass sowohl in Feststoffen (Cs_2ZnCl_4) wie auch in Lösung tetraedrisches $[ZnCl_4]^{2-}$ vorliegt und nicht ein oktaedrisches $[ZnCl_4(H_2O)_2]^{2-}$, wie IRISH (1963) vorschlug.

GILBERT (1967) interpretierte seine Raman-Messungen mit LiCl-Lösungen dahingehend, dass bei Konzentrationen unter 4 mol/kg $[ZnCl]^+$ neben $[ZnCl_4]^{2-}$, bei Konzentrationen oberhalb 4 mol/kg hingegen $[ZnCl_2]^0$ neben $[ZnCl_4]^{2-}$ vorliegt. Ähnliche Ergebnisse fanden SHURVELL und DUNHAM (1976), die oberhalb einer Chloridkonzentration von 3,01 mol/l und einer konstanten Zn-Konzentration von 1,505 mol/l entsprechen einer Faktoranalyse nur zwei Zinkchlorokomplexe beobachteten, die als $[ZnCl_4]^{2-}$ und $[ZnCl_2]^0$ identifiziert wurden().

AUCH KANNO und HIRAISHI (1980) fanden bei Raman-Messungen in konzentrierten (gelartigen) Lösungen von $ZnCl_2$ – LiCl-Mischungen vor allem zwei Spezies: $[Zn(H_2O)_6]^{2+}$ sowie $[ZnCl_4]^{2-}$.

MARLEY und GAFFNEY (1990) fanden neben $[ZnCl_4]^{2-}$ und $[ZnCl_2]^0$ auch $[ZnCl_3]^-$ bei 286 cm^{-1} und bei höheren Temperaturen auch $[ZnCl]^+$ bei 328 cm^{-1}. Ihre Auswertung zeigt allerdings Widersprüche, da sie bei 25 °C je nach Auftragung $[ZnCl]^+$ eine dominierende oder vernachlässigbare Rolle zuschreiben.

PARCHMENT et al. (1996) unternahmen eine ab initio Rechnung, um die wahrscheinlich stabilsten Konformationen der vier Chlorokomplexe abzuschätzen. Danach sind die Komplexe mit ein und zwei Chloratomen als oktaedrisch, die Komplexe mit drei oder vier Chloratomen wahrscheinlich als tetraedrisch anzusehen. Stabil sollen alle Komplexe mit n = 2, 3, 4 sein, nicht aber $[ZnCl]^+(aq)$. Interessant für die Raman-Spektroskopie ist die Aussage, dass sich die vorausgesagten Ramanschwingungsfrequenzen für

$[Zn(H_2O)_6]^{2+}$ und $[Zn(H_2O)Cl]^{+}$ nur sehr wenig voneinander unterscheiden (etwa 5 cm^{-1}). In diesem Fall könnte es sein, dass die Komplexbildung in Lösung schon dann auftritt, wenn noch keine deutlich sichtbare Veränderung in der Bande bei 390 cm^{-1} zu bemerken ist. Die bisherigen Messungen geben allerdings keinen Hinweis auf ein dicht neben der $[Zn(H_2O)_6]^{2+}$-Bande liegendes Signal.

Ergänzende Aussagen lieferten WERTZ und BELL (1973a, 1973b) mit Hilfe röntgendiffraktometrischer Untersuchungen (XRD) an Lösungen. Danach haben die beiden Komplexe $[ZnCl_4]^{2-}$ und $[ZnCl_2(H_2O)_2]^{0}$ pseudotetraedrische Struktur. Andere Komplexe (Mono- oder Trichlorokomplex) können keinen wesentlichen Anteil an der Speziation haben.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die Existenz der Spezies $[Zn(H_2O)_6]^{2+}$, $[ZnCl_2(H_2O)_2]^{0}$ und $[ZnCl_4]^{2-}$ spektroskopisch als bewiesen gelten kann. Die Spezies $[ZnCl(H_2O)_5]^{+}$ und $[ZnCl_3H_2O]^{-}$ treten, wenn überhaupt, wahrscheinlich nur in untergeordneten Anteilen oder (Monochlorokomplex) bei höherer Temperaturen auf.

6.3.3 Eigene Messungen: Anzahl der Faktoren und Zuordnung der Spektren

Als Ausgangsbasis zur Bestimmung der Anzahl der Faktoren diente eine Spektrenmenge, die aus den Messungen der Reihen $Zn(ClO_4)_2 - NaCl$ und $Zn(ClO_4)_2 - LiCl$ (Tab. A.15, S. 478) bestand. Diese beiden Reihen weisen die jeweils größte Bandbreite an Cl/Zn-Verhältnissen auf. Die Auswertung erfolgte für den Wellenzahlbereich 100 bis 700 cm^{-1}. Alle Spektren wurden bezüglich ihrer Zinkperchloratkonzentration normiert. Das Spektrum $Zn(ClO_4)_2$-LiCl-2 wurde wegen des starken Rauschens des Messsignals ausgeschlossen. Die Messreihe $Zn(ClO_4)_2 - MgCl_2$ (Tab. A.6, S. 472) wurde wegen der störenden MgO_6-Bande (s. o.) zunächst nicht verwendet. Die Messreihe $Zn(ClO_4)_2 - CaCl_2$ (Tab. A.7, S. 472) wurde ebenso zunächst nicht betrachtet, da sich herausstellte, dass die Lage des Peakmaximums bei der höchsten $CaCl_2$ – Konzentration um 2 cm^{-1} gegenüber den aus den anderen Systemen ermittelten Wert verschoben war. Die Messungen aus dem System $Zn(NO_3)_2 - KCl$ (Tab. A.6, S. 472) wurden zunächst nicht verwendet, da nicht klar war, welchen Einfluss das abweichende Hintergrundmedium (Nitrat) auf die Lage der Zinkchlorokomplex-Banden hatte. Lediglich das erste Spektrum bei $c_{KCl} = 0$ wurde berücksichtigt, da hier nachweislich das Speziesspektrum von $[Zn(H_2O)_6]^{2+}$ die gleiche Lage und Form hatte.

Die Anzahl der Faktoren, aus denen sich Messspektren aufbauen, wurde durch mehrmalige Anwendung der Evolving Factor Analysis mit jeweils unterschiedlicher Anzahl an möglichen Faktoren bestimmt. Dabei zeigte sich, dass der Gesamtfehler, der sich aus den quadrierten Differenzen zwischen berechneten und gemessenen Spektren ergibt, dann minimal wird, wenn drei Faktoren zugelassen werden. Hierbei erwies es sich als sehr hilfreich, das Spektrum des freien Zinkions aus der Messung $Zn(ClO_4)_2$ – LiCl-1 mit $c_{LiCl} = 0$ als Spektrum des ersten Faktors zu setzen. Andernfalls wird für die erste Spezies ein Spektrum mit teilweise negativen Intensitäten erhalten.

Modelle mit vier oder mehr Spezies weisen eine um eine Größenordnung höhere Fehlerquadratsumme aus, Modelle mit zwei Spezies haben zwar eine nur doppelt so hohe Fehlerquadratsumme, sind aber nicht in der Lage, die Spektren von Lösungen mittleren Chloridgehaltes befriedigend wiederzugeben.

Aufgrund der bisherigen auch durch andere Messmethoden gewonnenen Erkenntnisse gehen wir davon aus, dass es sich bei den drei in den Raman-Messungen gefundenen Spezies um $[Zn(H_2O)_6]^{2+}$, $[ZnCl_2(H_2O)_n]^0$ und $[ZnCl_4(H_2O)_n]^{2-}$ handelt.

6.3.4 Lage und Form der Raman-Spektren von $[Zn(H_2O)_6]^{2+}$ und Zinkchlorokomplexen

In Abb. 6.5 sind die durch Faktoranalyse ermittelten isotropen Speziesspektren dargestellt. Neben dem bekannten Spektrum von $[Zn(H_2O)_6]^{2+}$ bei 388,5 cm^{-1} wurden die Peakmaxima für $[ZnCl_2(H_2O)_2]^0$ bei 286 cm^{-1} und von $[ZnCl_4]^{2-}$ bei 281 cm^{-1} gefunden (Tab. 6.1). Es kann nicht ausgeschlossen werden, dass das Maximum des $[ZnCl_4]^{2-}$ bei noch niedrigeren Wellenzahlen liegt, als mit der Faktoranalyse berechnet. Mindestens eine Probe ($Zn(ClO_4)_2$ – LiCl-16) zeigt ein Maximum bei 280,5 cm^{-1}. Zur Klärung dieser Frage wären zusätzliche Messungen bei noch höheren Li/Zn-Verhältnisse notwendig.

Ein Peak bei 295 cm^{-1} ist bei Lösung $Zn(ClO_4)_2$ – NaCl-1 zu beobachten. Außer bei dieser Messung lässt er sich noch schwach bei der Lösung $Zn(ClO_4)_2$ – NaCl-2 ausmachen. Bei den folgenden Messungen wird er vollständig von der starken Bande bei 286 cm^{-1} überdeckt. Es ist möglich, dass hier ein schwacher Hinweis auf die Spezies $[ZnCl(H_2O)_5]^+$ vorliegt. Mit Hilfe der Faktoranalyse war eine Charakterisierung und Quantifizierung aber nicht möglich.

Tab. 6.1 Lage der Raman-Banden von Zinkspezies in LiCl- und NaCl-Lösungen

Spezies	Maximum [cm^{-1}]
$[Zn(H_2O)_6]^{2+}$	388,5
$[ZnCl_2(H_2O)_n]^0$	286
$[ZnCl_4(H2O)_m]^{2-}$	281

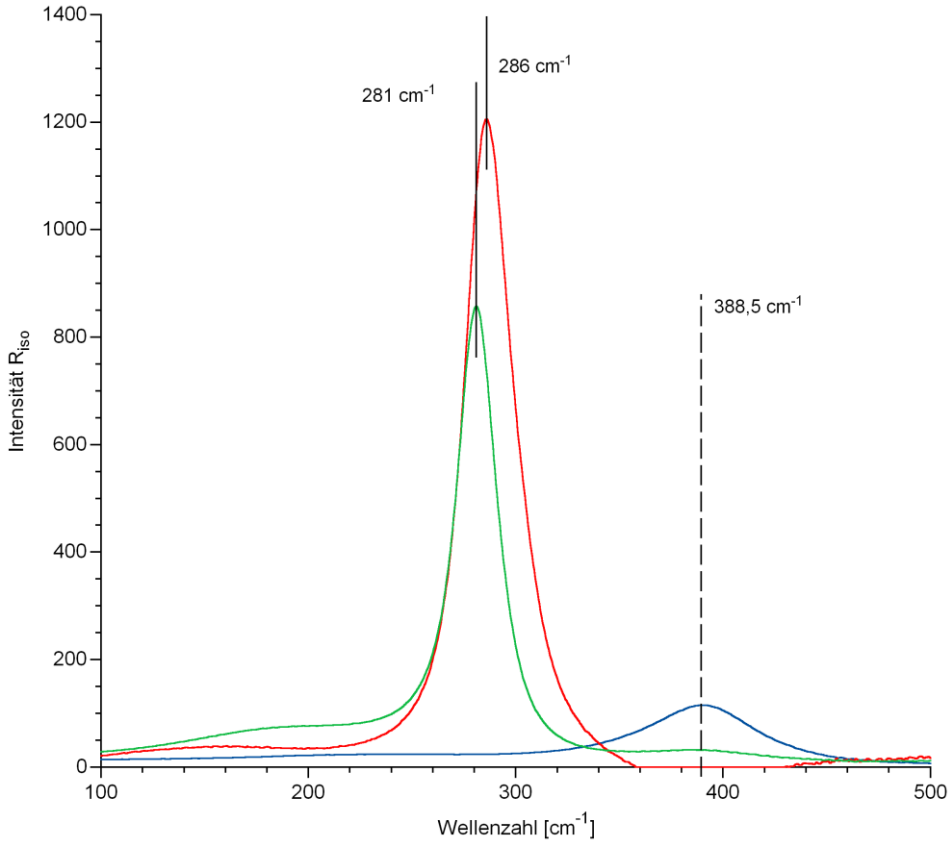


Abb. 6.5 Berechnete isotrope Raman-Spektren von Zinkspezies

6.3.5 Zinkspeziation in LiCl- und NaCl-Lösungen

Auf dieser Grundlage wurde anschließend die Konzentrationsverteilung für die einzelnen Zinkspezies berechnet (Tab. A.11, S.475). Abb. 6.6 zeigt rechts eine Auftragung der Zinkspeziation über der LiCl-Gesamtkonzentration und der freien Chlorid-Konzentration nach Berücksichtigung des in den Zinkchlorokomplexen gebundenen Chlorids. Die Konzentration von $[Zn(H_2O)_6]^{2+}$ nimmt kontinuierlich ab und verschwindet bei etwa 5 – 6 mol/l LiCl ganz. Ab etwa 1 mol/l LiCl-Konzentrationen macht sich das neutrale $[ZnCl_2(H_2O)_n]^0$-Molekül bemerkbar, dessen Anteil an der Gesamtspeziation

30 % nicht überschreitet. Ab etwa 3 mol/l LiCl lässt sich rechnerisch $[ZnCl_4]^{2-}$ nachweisen, das ab 5 mol/l LiCl überwiegt und bei etwa 7 mol/l LiCl praktisch ausschließlich vorliegt.

Die Streuung in den Kurven ist auf die veränderlichen $Zn(ClO_4)_2$-Konzentrationen zurückzuführen. Bei gleichen LiCl-Konzentrationen kann es daher zu unterschiedlichen Konzentrationen an freiem Chlorid (Abb. 6.8) und veränderter Zinkspeziation kommen. Abb. 6.6 zeigt rechts die Zinkspeziation in Abhängigkeit von der berechneten freien Chlorid-Konzentration. Falls die Ableitungen richtig sind, so tritt etwa zwischen 1,5 und 2 mol/l freiem Chlorid ein dramatischer Wandel der Speziation ein. Das in Lösung vorhandene Zink bindet den größten Teil des zugefügten Chlorids in Form von Chlorokomplexen (noch deutlicher in Abb. 6.8). Erst ab Konzentrationen von etwa 5 mol/l LiCl beginnt die freie Chlorid-Konzentration wieder zu steigen.

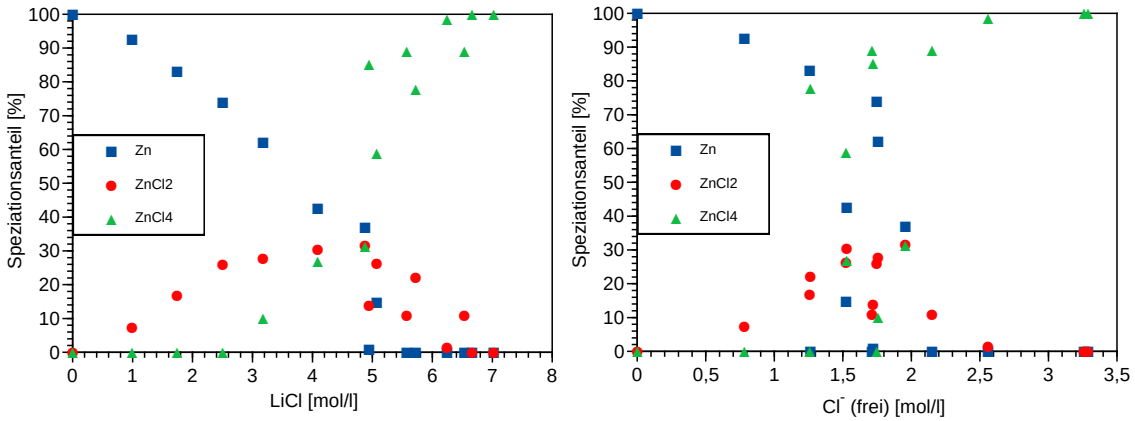


Abb. 6.6 Speziationsverteilung von Zink in LiCl-Lösungen

Falls das Peakmaximum des Spektrums von $[ZnCl_4]^{2-}$ wie oben angedeutet tatsächlich noch weiter in Richtung 280 cm^{-1} verschoben sein sollte, würde dies zu einer Verbreiterung und Verstärkung des berechneten Existenzgebietes von $[ZnCl_2(H_2O)_n]^0$ führen.

Die Resultate sind in NaCl-Lösungen weitgehend identisch (Abb. 6.7). Die ermittelten Zinkspeziation ist in Tab. A.12 (S. 475) dargestellt.

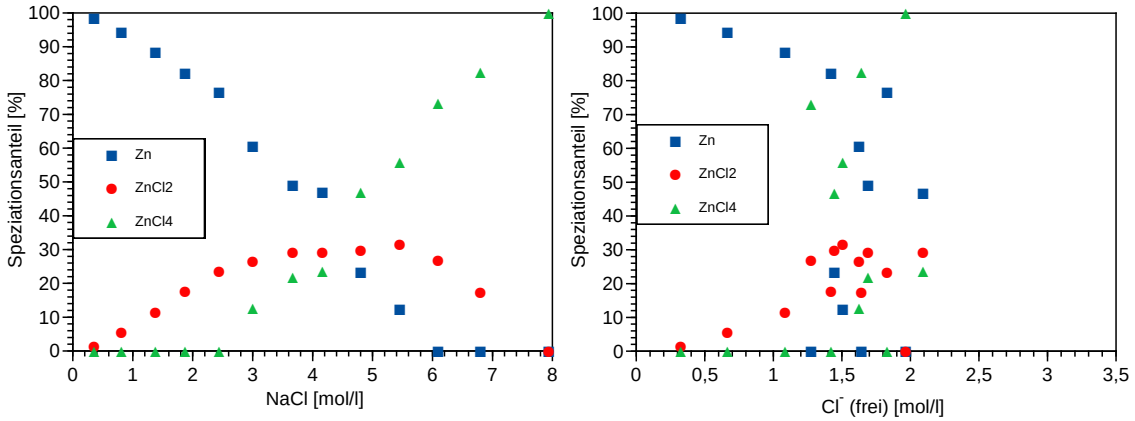


Abb. 6.7 Speziationsverteilung von Zink in NaCl-Lösungen

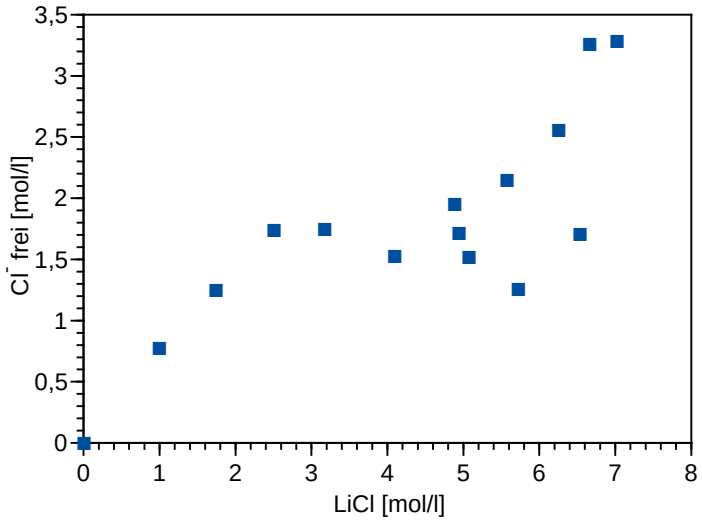


Abb. 6.8 Abhängigkeit der freien Chlorid-Konzentration vom Gesamt-LiCl-Gehalt (Zn_{Gesamt} = 0,7 – 1,5 mol/l)

6.3.6 Zinkspeziation in $CaCl_2$-Lösungen

Die Ramanspektren in den höchstkonzentrierten $CaCl_2$-Lösungen sind etwa um 2 cm^{-1} in Richtung großer Wellenzahlen gegenüber den Messungen in LiCl- und NaCl-Lösungen verschoben. Nimmt man die in NaCl- und LiCl-Lösungen bestimmten Speziesspektren als Grundlage, so scheinen ab einer $CaCl_2$-Konzentration von 3 mol/l konstant 20 % des Zinks in $[ZnCl_2]^0$ gebunden zu sein scheinen. Dieser Analyse widerspricht die Erfahrung, dass mit zunehmender Chloridkonzentration der Komplexierungsgrad grundsätzlich steigt. Auch in $CaCl_2$-Lösungen ist zu erwarten, dass mit steigender Chloridkonzentration die Bildung des Tetrachlorokomplexes $[ZnCl_4]^{2-}$ gegenüber dem Dichlorokomplex $[ZnCl_2]^0$ bevorzugt wird.

Es wurde deshalb angenommen, dass es in konzentrierten $CaCl_2$-Lösungen zu einer Verschiebung der Bande gekommen ist. Die Lage und Form der Speziesspektren wurde für $CaCl_2$ neu vorgenommen.

Wie in der vorherigen Auswertungen wurde das Spektrum $Zn(ClO_4)_2$ – LiCl-1 als Spektrum des Ions $[Zn(H_2O)_6]^{2+}$ gesetzt. Zusätzlich wurde das Spektrum der höchstkonzentrierten Lösung Zn – Ca – Cl – 1 als Spektrum der Spezies $[ZnCl_4]^{2-}$ angenommen. Diese Annahme halten wir für gerechtfertigt, da sich die Spektren der drei höchstkonzentrierten Lösungen mit c_{CaCl2} = 3 – 4 mol/l praktisch nicht mehr ändern und somit als Grenzspektrum angesehen werden können. Unter diesen Umständen erhalten wir die in Tab. 6.2 aufgeführten Maxima. Auf dieser Grundlage wurden die Tab. A.13 (S. 476) und in Abb. 6.9 dargestellten Speziationsverteilungen berechnet. Ähnlich wie bei den LiCl- und NaCl-Systemen erreichen die Konzentrationen von Zn^{2+} und $[ZnCl_4]^{2-}$ bei etwa 4 mol/l Cl-Konzentration Gleichstand, allerdings fällt der Anteil der neutralen $[ZnCl_2]^0$ geringer aus (max. 13 %), was qualitativ gut mit den Prognosen übereinstimmt.

Tab. 6.2 Maxima der Raman-Banden von Zinkspezies in $CaCl_2$-Lösungen

Spezies	$CaCl_2$: Maximum [cm^{-1}]	LiCl, NaCl: Maximum [cm^{-1}]
$[Zn(H_2O)_6]^{2+}$	388,5	388,5
$[ZnCl_2(H2O)_n]^0$	289	286
$[ZnCl_4]^{2-}$	282,5	281

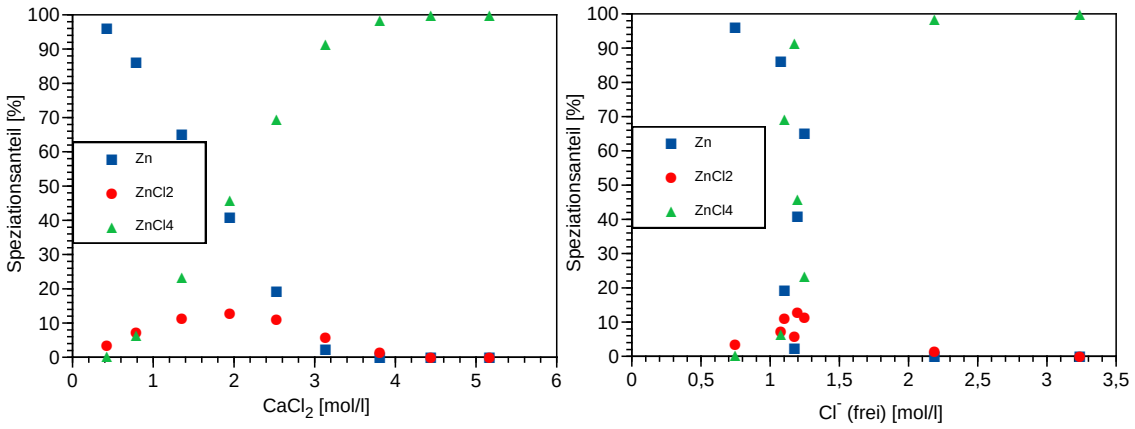


Abb. 6.9 Speziationsverteilung von Zink in $CaCl_2$-Lösungen

6.3.7 Zinkspeziation in $MgCl_2$-, und KCl-Lösungen

Wie schon weiter oben erläutert, sind die Messungen in $MgCl_2$-Lösungen zurzeit nicht auswertbar. Für eine quantitative Korrektur der Messspektren hinsichtlich der MgO_6-Bande fehlen ausreichende Daten. Bei den KCl-Lösungen bleibt unklar, welchen Einfluss das veränderte Medium (Zinknitrat) auf die Lage der Ramanbanden hat. Auch waren die gewählten KCl-Konzentrationen nicht hoch genug, um die Lage eines Grenzspektrums in diesen Lösungen festzulegen. Eine Auswertung musste daher auch hier unterbleiben.

7 Thermodynamisches Modell für Cadmium in salinaren Lösungen

7.1 Entwicklung eines Parametersatzes für Cadmium unter Berücksichtigung der Komplexbildung

7.1.1 Berücksichtigung der Komplexbildung

Es nicht möglich einen thermodynamischen Parametersatz für Cadmium zu entwickeln, der die Löslichkeit von Cadmium in Lösungen der ozeanischen Salz bis zur Sättigungsgrenze beschreibt, aber ohne explizite Berücksichtigung der Chlorokomplexe auskommt. Während es FILIPPOV et al. (1987) noch gelang, das System $Cd,Na\,||\,Cl,SO_4-H_2O$ durch Einführung zusätzlicher Wechselwirkungsparameter zu beschreiben, die in gewisser Weise die Komplexbildung mit ausdrücken sollten, schlug ein entsprechender Versuch für das analoge System $Cd,K\,||\,Cl,SO_4-H_2O$ fehl (RUMJANCEV, persönliche Mitteilung). Ähnliche Erfahrungen mussten HERBERT und MÖNIG (1996) machen, die erstmals einen Parametersatz für Cadmium entwickeln wollten. Hinderlich war hier aber auch der Mangel an geeigneten Daten in vielen Teilsystemen. Die von ihnen identifizierten Datenlücken konnten nun durch Einsatz von Löslichkeitsmessungen und isopiestischen Untersuchungen geschlossen werden. Cadmium bildet auch mit Sulfat Komplexe. Frühere Arbeiten zeigten jedoch, dass eine explizite Berücksichtigung der Sulfatokomplexe bei der Modellierung nicht notwendig ist (HERBERT und MÖNIG, 1996).

7.1.2 Ergebnisse der Raman-Messungen und Speziationsmodell

Die in diesem Vorhaben durchgeführten Raman-Messungen erlaubten erstmals eine spektroskopisch begründbare Quantifizierung der Chlorokomplexbildung des Cadmiums. Auf Grundlage der in Tab. A.2.14 aufgeführten Speziationsdaten für das System $Cd(ClO_4)_2$-NaCl-H_2O sowie weiterer potentiometrischer und isopiestischer Daten für die Systeme $CdCl_2$ und $CdCl_2-NaCl-H_2O$ wurde mit Hilfe des Programms Wotan (HAGEMANN, 1999) ein Parametersatz für Cadmium und seine Chlorokomplexe in NaCl-Lösungen entwickelt (Tab. 7.15).

Hierbei galten folgende Annahmen:

- Bis zu einer Cd-Gesamt-Konzentration von 2 mol/l ist die Wechselwirkung zwischen verschiedenen Cd-Spezies vernachlässigbar. Von den in Tab. 7.1 aufgeführten Untersuchungen wurden nur Messdaten mit weniger als 2 mol/kg Cadmium berücksichtigt.
- In verdünnten Lösungen verhält sich $CdCl_2$ wie $SrCl_2$. Die Wechselwirkungskoeffizienten wurden daher vom $SrCl_2$ (KIM und FREDERICK, 1988) übernommen.

Tab. 7.1 Für die Bestimmung von Ionenwechselwirkungsparametern berücksichtigte Messdaten

System	Datentyp	Quelle
$CdCl_2$-H_2O	potentiometrisch	REILLY und STOKES (1970)
$CdCl_2$-H_2O	isopiestisch	ROBINSON (1940)
$CdCl_2$-H_2O	isopiestisch	PAN und NI (1968)
$CdCl_2$-H_2O	potentiometrisch	QUINTIN (1936)
$CdCl_2$-H_2O	potentiometrisch	GETMAN (1928)
$CdCl_2$-H_2O	potentiometrisch	GETMAN (1931)
$CdCl_2$-NaCl-H_2O	Löslichkeit/isopiestisch	LILIČ und MOGILEV (1967)
$CdCl_2$-NaCl-H_2O	isopiestisch	FILIPPOV und VIVČARIK (1978)
$CdCl_2$-H_2O	potentiometrisch	HORSCH (1919)
$CdCl_2$-H_2O	potentiometrisch	VISIĆ und MEKJAVIĆ (1989)
$CdCl_2$-H_2O	potentiometrisch	TREUMANN und FERRIS (1958)
$CdCl_2$-H_2O	potentiometrisch	HEFLEY und AMIS (1965a,1965b)
$CdCl_2$-H_2O	isopiestisch	RARD und MILLER (1985)
$CdCl_2$-NaCl-H_2O	Löslichkeit	BASSET et al. (1939)
$CdCl_2$-NaCl-H_2O	Löslichkeit/isopiestisch	FILLIPPOV et al. (1991)
$CdCl_2$-H_2O	isopiestisch	FILIPPOV et al. (1975)

Das so entwickelte Modell ist sehr gut in der Lage die Speziation des Cadmiums in konzentrierten NaCl- und LiCl-Lösungen wiederzugeben (Abb. 7.1 f.). Leider konnte keine Übereinstimmung bei den Aktivitätskoeffizienten in verdünnten $CdCl_2$-Lösungen gefunden werden (Abb. 7.3). Hier ist die Modellierung ohne Komplexe besser. Die berechneten mittleren Aktivitätskoeffizienten für $CdCl_2$ blieben bis hinunter zu Konzentrationen von 0,0001 mol/kg zu hoch. Bei diesen Konzentrationen wirken sich elementspezifische Unterschiede nicht mehr aus. $SrCl_2$-, $MgCl_2$- oder auch $FeCl_2$-Lösungen

weisen alle die gleichen Aktivitätskoeffizienten auf. Die Vielzahl der übereinstimmenden experimentellen Daten macht Messfehler gänzlich unwahrscheinlich. Es besteht also eine systematische Abweichung, die nur durch ein wesentlich früheres Einsetzen der Komplexbildung erklärt werden kann.

Aus der Differenz zwischen den berechneten und den gemessenen Aktivitätskoeffizienten lässt sich der Anteil des komplexierten Cadmiums ableiten. Die Ergebnisse sind in Abb. 7.4 dargestellt. Wie zu sehen ist, beginnt die Komplexbildung sehr früh. Bereits bei 0,1 mol/kg $CdCl_2$ sind mehr als 50 % des Cadmiums in Form von Chlorokomplexen gebunden. Aus den Daten lässt sich eine Komplexbildungskonstante $\beta_1([CdCl]^+)$ in Höhe von etwa 100 ableiten. Dies stimmt sehr gut mit Literaturdaten überein (Tab. 7.4: Mittelwert um 96). Leider lassen sich diese Erkenntnisse nicht mit den Schlussfolgerungen aus der Raman-Spektroskopie in Übereinstimmung bringen. Ein Komplex $[CdCl]^+$ ließ sich nicht finden und kommt dementsprechend im abgeleiteten Speziationsmodell nicht vor. Bis Cd^{2+} ist bis zu einer Chlorid-Konzentration um 1 mol/kg die vorherrschende Spezies.

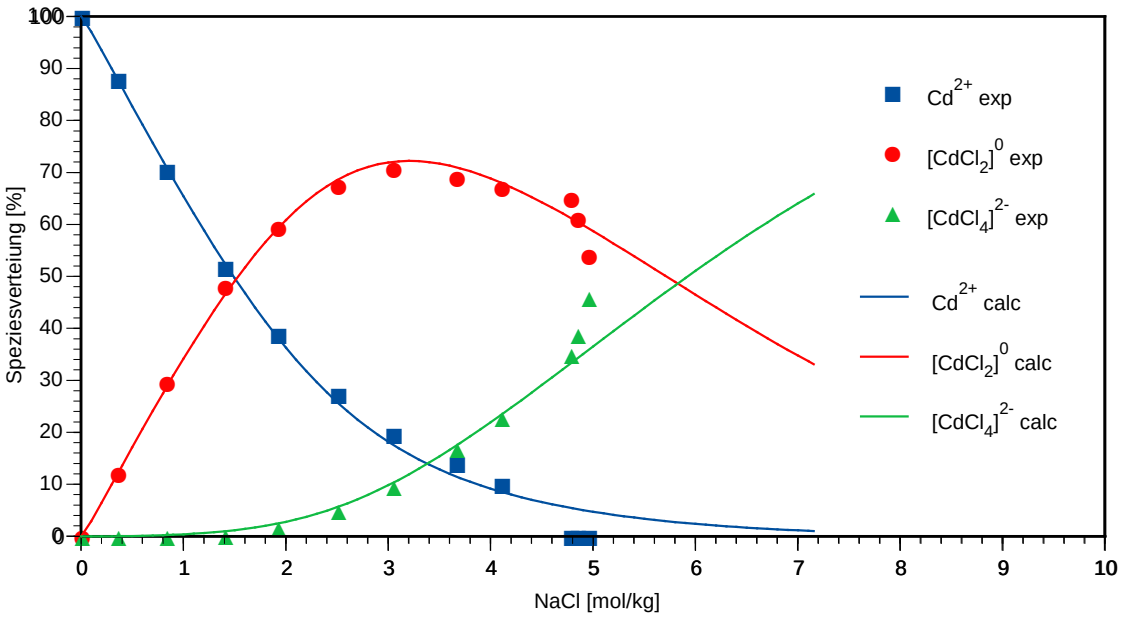


Abb. 7.1 Experimentell bestimmte (Raman) und berechnete Chlorokomplexbildung im System $Cd(ClO_4)_2 - NaCl - H_2O$ bei 25 °C ($c[Cd(ClO_4)_2]$ = 1,2 mol/kg)

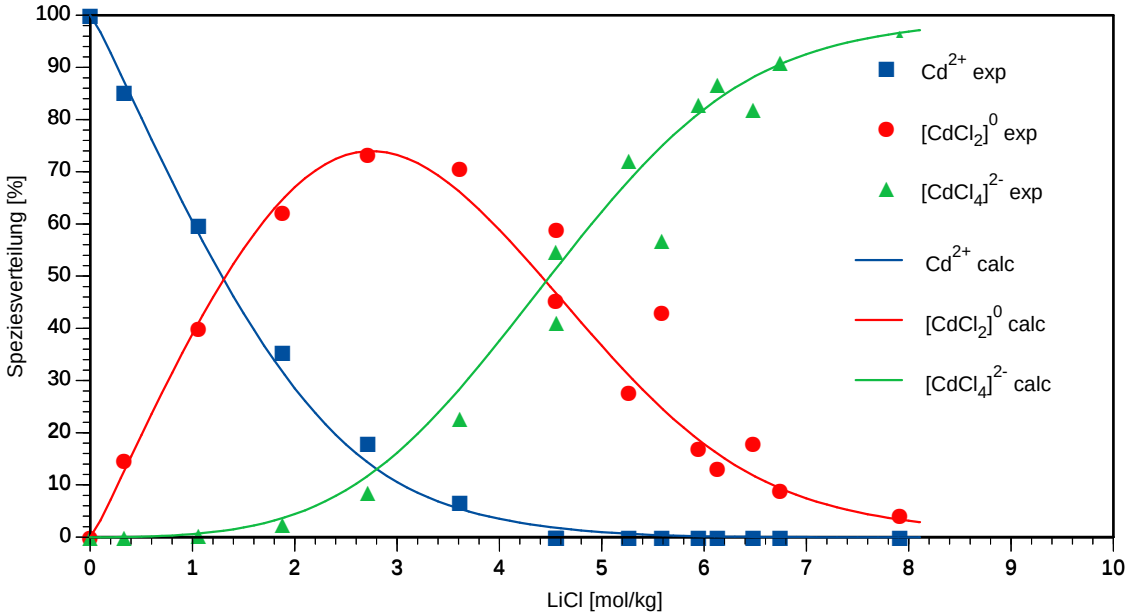


Abb. 7.2 Experimentelle (Raman) und berechnete Speziesverteilung im System $Cd(ClO_4)_2 - LiCl - H_2O$ bei 25 °C

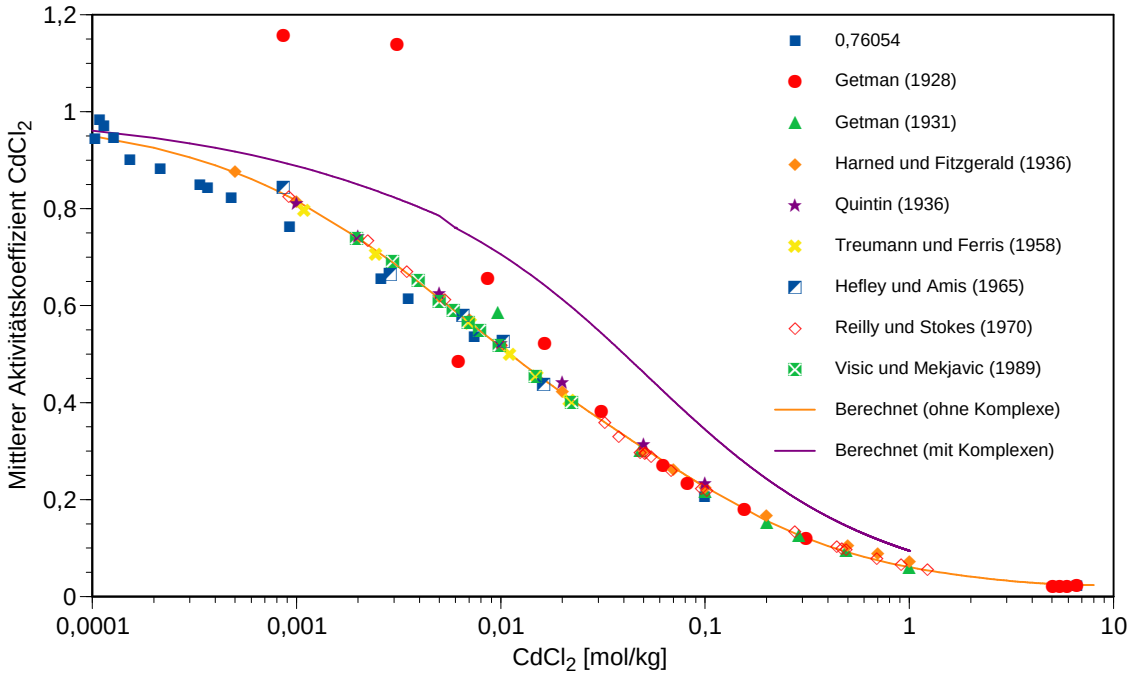


Abb. 7.3 Experimentelle und berechnete Aktivitätskoeffizienten im System $CdCl_2 - H_2O$

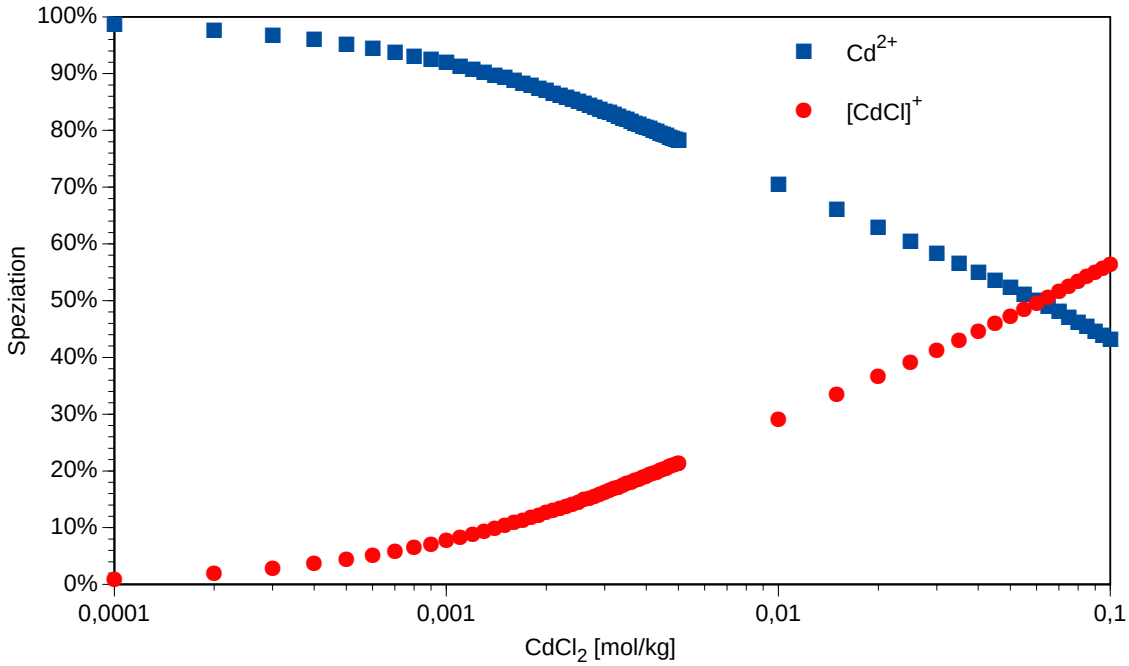


Abb. 7.4 Abgeleitete Speziation für kleine $CdCl_2$-Konzentrationen

Wie lassen sich die unterschiedlichen Ergebnisse bewerten? Die Faktoranalyse der Raman-Spektroskopie hat keine Hinweise auf die Spezies $[CdCl]^+$ ergeben. Denkbar wäre, dass die beiden Spezies $[Cd(H_2O)_6]^{2+}$ und $[CdCl(H_2O)_5]^+$ sehr ähnliche Ramanspektren aufweisen und daher nicht unterscheidbar sind. Möglicherweise könnten zusätzliche Messungen mit Lösungen kleiner Chloridkonzentrationen (0,001 bis 0,1 mol/l) interessante Aufschlüsse liefern. Zum jetzigen Zeitpunkt ist jedoch nicht möglich einen Parametersatz unter explizitem Einschluss der Cadmiumchlorokomplexe zu entwickeln.

7.2 Entwicklung eines Parametersatzes für Cadmium ohne Berücksichtigung der Komplexbildung

Als pragmatischen Ausweg aus dieser Situation wurde ein Parametersatz entwickelt, der zumindest bei den für Umweltfragen relevanten Cadmiumkonzentrationen eine gute Leistungsfähigkeit zeigt, aber auf die Anwendbarkeit in gemischten Systemen mit $CdCl_2$-Konzentrationen oberhalb 2 mol/kg verzichtet. Die Ableitung der Parameter ist in den folgenden Abschnitten beschrieben. Die abgeleiteten Parameter sind in Tab. 7.14 und Tab. 7.15 aufgelistet. Wegen der Bedeutung potentiometrischer Untersuchungen erfolgt zunächst eine kritische Bewertung der vorliegenden Daten zum Standardelektrodenpotential von Cadmiumamalgam- und wichtigen Referenz-Elektroden.

7.3 Notwendige Elektrodenpotentiale zur Auswertung potentiometrischer Untersuchungen

7.3.1 Die Chlorid-Elektroden $Hg_2^{2+}|Hg_2Cl_2|Hg$ und $AgCl|Ag$

Das Standardpotential der Kalomelelektrode $Hg_2^{2+}|Hg_2Cl_2|Hg$ wurde eingehend von GRZYBOWSKI (1958) untersucht und auf 0,26813 V festgelegt[3]. Für das Potential der Silber-Silberchloridelektrode fanden BATES und BOWER (1954), BATES et al. (1956) sowie HETZER et al. (1964) 0,22234 V. Die Reproduzierbarkeit des Elektrodenpotentials lässt sich selbst nach sorgfältigster Vorbereitung nicht auf weniger als ± 0,2 mV senken (BATES und MACASKILL 1978). Daher wird weiterhin empfohlen, die Elektrode anhand eines angenommenen Aktivitätskoeffizienten von 0,904 für 0,01 m HCl zu normieren (BATES et al. 1956).

7.3.2 Die Sulfat-Elektroden $Hg_2^{2+}|Hg_2SO_4|Hg$ und $Pb^{2+}|PbSO_4|Pb(Hg,$ 2-Phasen

Bis in die heutige Zeit bestehen erhebliche Unsicherheiten zum Standardelektrodenpotential der Quecksilber(I)Sulfatelektrode $Hg_2^{2+}|Hg_2SO_4|Hg$. Während z. B. ALBRIGHT et al. (2000) darauf hinwiesen, dass die neueren Messungen, Abschätzungen und Ableitungen sich auf Werte um 0,61224 bis 0,61257 mV konzentrieren (bes. RONDININI et al., 1988; MUSSINI et al., 1989; CLEGG et al., 1994; RARD und CLEGG, 1995, aber auch COVINGTON et al, 1965), unterstrichen HAMER und WU (1995) mit ihren Untersuchungen, dass das Elektrodenpotential einige mV höher liegen müsste. In weitgehender Übereinstimmung mit der frühen Arbeit von HARNED und HAMER (1935) schlagen sie den Wert 0,61544 V vor. ALBRIGHT et al. (2000) selbst leiteten einen dazwischenliegenden Wert von 0,61360 V ab. Wir schließen uns der Meinung dieser Autoren an und setzen das Elektrodenpotential entsprechend der letzten experimentellen Untersuchung (RONDININI et al., 1988; MUSSINI et al., 1989) und in Übereinstimmung mit COVINGTON et al. (1965) auf 0,61257 V.

Die Bleisulfat-Bleiamalgam-Elektrode $Pb^{2+}|PbSO_4|Pb(Hg,$ 2-Phasen) wurde zuletzt von FUSI und MUSSINI (1997) charakterisiert. Als Ergebnis ausgiebigen Datenver-

[3] MARCUS (1980) empfahl entsprechend READ (1960) den sehr nahe liegenden Wert 0,26828 ± 0,0002 V. Die kleine Differenz hat keinen signifikanten Einfluss auf die hier vorgenommenen Auswertungen.

gleichs und eigener Experimente bestimmten sie als Standardpotential -0,35272 V. Für die Elektrode Pb^{2+} | Pb erhielten sie -0,35857 ± 0,0006 V.

Tab. 7.2 Standardelektrodenpotentiale wichtiger Elektroden und Messketten

Typ	Wert [V]	Quelle
Zn(Hg 2-Phasen) | $ZnCl_2$(m) | AgCl | Ag	0,98428 ± 0,00015	LUTFULLAH et al. (1976), bestätigt von RARD und MILLER (1989)
Cl- | AgCl | Ag	0,22234	BATES und BOWER (1954)
Cl^- | Hg_2Cl_2 | Hg	0,26813	GRZYBOWSKI (1958)
SO_4^{2-} | Hg_2SO_4 | Hg	0,61257	RONDININI et al. (1988)
SO_4^{2-} | $PbSO_4$ | Pb(Hg,2-Phasen)	-0,35272 ± 0,00002	FUSI und MUSSINI (1997)
SO_4^{2-} | Pb	-0,35857 ± 0,00060	FUSI und MUSSINI (1997)
Zn | Zn(Hg,2-Phasen)	0,0006	COHEN (1900)
Zn(Hg,sat) | Zn^{2+}	0,76194	abgeleitet
Zn | Zn^{2+}	0,76251	abgeleitet
Zn(Hg,2-Phasen) | $ZnCl_2$(m) | Hg_2Cl_2 | Hg	1,03007	abgeleitet
Zn | $ZnCl_2$(m) | Hg_2Cl_2 | Hg	1,03064	abgeleitet

7.3.3 Die Cadmium-Amalgam-Elektrode

Zur Auswertung der potentiometrischen Messungen wird ein einheitlicher Wert für das Standardelektrodenpotential der am häufigsten verwendeten Messkette Cd(Hg,Cd-gesättigt) | $CdCl_2$(m) | AgCl | Ag benötigt. Die hierfür ermittelten Werte werden in Tab. 7.4 zusammengefasst. Bereits HARNED und FITZGERALD (1936) wiesen darauf hin, dass bereits bei kleinen Cadmiumchloridkonzentrationen mit der Komplexbildung zu $CdCl^+$ zu rechnen ist. Der Wert von QUINTIN (1936) enthält keine entsprechende Betrachtung und scheidet deshalb aus. Die Resultate von HEFLEY und AMIS (1965a, 1965b) fallen sowohl wegen ihrer großen Unsicherheit wie auch wegen der von ihnen bestimmten, sehr stark abweichenden Komplexbildungskonstante heraus (Tab. 7.4). Als Mittelwert erhalten wir 0,5738 ± 0,0006 V. Geht man von 0,22234 V als Potential der AgCl | Ag-Elektrode aus (HETZER et al. 1964, BATES und BOWER 1954, BATES et al. 1956) so erhält man für die Halbzelle Cd(Hg,sat) | Cd^{2+}: 0,3514 V. LONGHI et al. (1979)

wiesen darauf hin, dass es sich hierbei streng genommen nicht um ein Standardelektrodenpotential handelt, sondern nur um ein Referenzpotential der cadmiumgesättigten Amalgamelektroden. Das Standardelektrodenpotential bezöge sich auf eine Amalgamelektrode mit $x_{Cd} \rightarrow 0$. Für die Auswertung ist diese nomenklaturische Diskussion letztlich ohne Belang.

Die Daten von LUCASSE (1929) und FEAKINS et al. (1973) lassen sich nicht auswerten, da keine Angaben zur Art des verwendeten Cd-Amalgams vorliegen. HARNED und FITZGERALD (1936) ließen in ihrer Publikation nur geglättete Daten abdrucken, die Messdaten liegen nicht vor. GÓMEZ HERRERA et al. (1944) gaben für die von ihnen untersuchten Lösungen nur Molaritäten an, deren Umrechnung in Molalitäten zu zusätzlichen Unsicherheiten führen würde. Die zuletzt veröffentlichten Messdaten von STOKES (1990) beziehen sich auf eine Messzelle mit einer Konzentration von 1,000 mol/kg $CdCl_2$, deren Zellspannung nicht angegeben ist. Die Auswertung erfordert den Bezug auf einen für diese Konzentrationen berechneten Aktivitätskoeffizienten von Cadmiumchlorid, der aus anderen Kompilationen zu entnehmen ist. Auf eine Einbeziehung dieser Daten verzichten wir.

GETMAN (1928,1931a) arbeitete mit den Ketten Cd(Hg,Cd-10%) | $CdCl_2$(m) | Hg_2Cl_2 | Hg und Cd | $CdCl_2$(m) | Hg_2Cl_2 | Hg. Seine Messwerte sind immer in letzterer Form angegeben. Für die Halbzelle Cl^- | Hg_2Cl_2 | Hg nehmen wir als Elektrodenpotential 0,26813 V (GRZYBOWSKI 1958), für das Potential Cd | Cd(Hg,Cd-10 %) | 0,04742 V (GETMAN, 1928), so dass sich für die von ihm verwendete Messzelle Cd | $CdCl_2$(m) | Hg_2Cl_2 | Hg folgende Standardzellspannung ergibt: 0,6670 V.

HORSCH (1919) nutzte eine Amalgamelektrode, die nur 4,6 Gew.-% Cadmium enthielt. Durch Vergleichsmessungen bestimmte GETMAN (1931) das Potential Cd(Hg, 4,6 Gew.-%) | Cd zu 0,0534 V, so dass als Standardelektrodenpotential 0,5678 V folgt. Die von Horsch bei sehr kleinen Konzentrationen gewonnen Messwerte sind etwas in Zweifel zu ziehen, da sich hier die Löslichkeit des Silberchlorids ($Ksp = 1{,}77 \cdot 10^{-10}$) auszuwirken beginnt.

Die Messwerte von HARNED und FITZGERALD (1936) oberhalb von 0,1 mol/kg erscheinen im Vergleich mit isopiestisch gewonnenen Daten zu hoch (ROBINSON 1940; STOKES 1990) und werden verworfen.

Tab. 7.3 Potentiometrische Messungen an Cadmiumchloridlösungen

Cadmiumelektrode	Gegenelektrode	Quelle
Cd-Amalgam (4,6%)	AgCl | Ag	HORSCH (1919)
Cd-Amalgam (10%)	$HgCl_2$ | Hg	GETMAN (1928)
Cd-Amalgam (%?)	AgCl | Ag	LUCASSE (1929)
Cd-Metall	$HgCl_2$ | Hg	GETMAN (1931)
Cd-Amalgam (sat)	AgCl | Ag	QUINTIN (1936)
Cd-Amalgam (sat)	AgCl | Ag	HARNED und FITZGERALD (1936)
Cd-Amalgam (10%)	$HgCl_2$ | Hg	ISHIKAWA und TAKAI (1937)
Cd-Amalgam (sat)	AgCl | Ag	TREUMANN und FERRIS (1957)
Cd-Amalgam (sat)	AgCl | Ag	HEFLEY und AMIS (1965a, 1965b)
Cd-Amalgam (sat)	AgCl | Ag	REILLY und STOKES (1970)
Cd-Amalgam (%?)	AgCl | Ag	FEAKINS et al. (1973)
Cd-Amalgam (sat)	AgCl | Ag	Višić und Mekjavić (1989)
Cd-Amalgam (sat)	AgCl | Ag	STOKES (1990)

Tab. 7.4 Standardelektrodenpotential der Messkette Cd(Hg, 11 Gew.-% Cd = sat = 2-Phasen) **|** $CdCl_2$(m) **|** AgCl **|** Ag

Wert [V]	Verwendete Komplexbildungs-konstante β_1 ($CdCl^+$)	Quelle
0,5776	-	QUINTIN (1936)
0,573	91	HARNED und FITZGERALD (1936)*
0,5745 ± 0,0002	90 ± 4	TREUMANN und FERRIS (1957)*
0,57162 ± 0,0013	14	HEFLEY und AMIS (1965a)
0,5739	85 ± 1	REILLY und STOKES (1970)*
0,57368	100	VIŠIC und MEKJAVIĆ (1989)*
0,5738 ± 0,0006	**91 ± 6**	**Mittelwert (aus *)**

Tab. 7.5 Standardpotentiale wichtiger cadmiumhaltiger Elektroden und Messketten

Typ	Wert [V]	Quelle
Cd(Hg, 11 Gew.-% Cd = sat = 2-Phasen) | $CdCl_2$(m) | AgCl | Ag	0,5738 ± 0,0006	Diese Arbeit
Cd | Cd(Hg, Cd-10%)	0,04742	GETMAN (1928)
Cd | Cd(Hg, Cd-4,5%)	0,0534	GETMAN (1931)
Cd(Hg,sat) | Cd^{2+}:	0,35146	abgeleitet
Cd(Hg,Cd-10%) | $CdCl_2$(m) | Hg_2Cl_2 | Hg	0,61959	abgeleitet
Cd(Hg,Cd-4,5%) | $CdCl_2$(m) | AgCl | Ag	0,5678	abgeleitet
Cd | $CdCl_2$(m) | Hg_2Cl_2 | Hg	0,66701	abgeleitet
Cd | Cd^{2+}	0,3989	abgeleitet
Cd(Hg, sat) | Cd^{2+},SO_4^{2-} | $PbSO_4$ | Pb(Hg, sat)	-0,0013	abgeleitet

7.4 Das binäre System $CdCl_2 - H_2O$

7.4.1 Dampfdruckmessungen

Für das System liegen direkte Dampfdruckmessungen (ISHIKAWA und TAKAI, 1937; LILIČ und MOGILEV, 1967) sowie isopiestische Messungen vor (ROBINSON, 1940; FILIPPOV und VIVČARIK, 1978; PAN und NI, 1968; ŠUL'C et al., 1971; RARD und MILLER, 1985; FILIPPOV et al., 1991, eigene Messungen siehe Tab. 2.27). Die Dampfdruckmessungen von ISHIKAWA und TAKAI (1937) weichen stark von den Ergebnissen der anderen Autoren ab und wurden nicht in die Parameterauswertung einbezogen. Der Dampfdruck der gesättigten Lösung wurde von ISHIKAWA et al. (1932) publiziert, allerdings ohne Angabe der dazugehörigen Konzentration. Die Werte von ŠUL'C et al. (1971) standen uns zu spät zur Verfügung und flossen ebenfalls nicht mehr ein.

Tab. 7.6 Frühere isopiestische Messungen an $CdCl_2$-Lösungen bei 25,0 °C

Frühere Arbeit	Anzahl der Messpunkte	Konzentrationsbereich [mol/kg]
ISHIKAWA und TAKAI (1937)*	8	0,89 – 6,40
ROBINSON (1940)	39	0,11 – 5,33
LILIČ und MOGILEV (1967)	9	0,37 – 5,48
PAN und NI (1968)	19	0,18 – 5,88
FILIPPOV und VIVČARIK (1978)	11	0,19 – 6,46
RARD und MILLER (1985)	29	1,23 – 5,09
FILIPPOV et al. (1991)	6	1,95 – 6,44
Diese Arbeit	12	1,03 – 6,71

* direkte Dampfdruckmessungen

7.4.2 Potentiometrische Messungen

Es liegen eine Vielzahl potentiometrischer Messungen vor (Tab. 7.3). Weitere potentiometrische Messungen beruhten auf Messketten mit unbekanntem Übergangspotential (BRESTER 1927; HASS und JELINEK 1932; RILEY und GALLAFENT 1932; NÁRAY-SZABÓ und SZABÓ 1935). Sie wurden nicht berücksichtigt.

Auf dieser Datengrundlage wurden die Ionenwechselwirkungskoeffizienten für Cadmiumchlorid ermittelt (Tab. 7.7). Es erwies sich als vorteilhaft, die Berechnung in zwei Schritten vorzunehmen. Auf der Grundlage der vor allem für mittlere und hohe Konzentrationen vorliegenden isopiestischen Daten wurden zunächst $\beta^{(0)}$, $\beta^{(1)}$, und $C\gamma$ bestimmt. Die potentiometrischen Daten wurden dann für die Kalkulation von $\beta^{(2)}$ herangezogen. Mit der Hinzunahme von $\beta^{(2)}$ wird implizit die frühe Komplexbildung mit Chlorid berücksichtigt. Die Übereinstimmung der berechneten Daten mit den Messwerten ist bis zu einer Konzentration von etwa 2 mol/kg $CdCl_2$ gut bis sehr gut, danach machen sich vor allem bei den zahlreicher vorliegenden osmotischen Daten deutliche Abweichungen bemerkbar (Abb. 7.5 und Abb. 7.6).

Tab. 7.7 Binäre Ionenwechselwirkungskoeffizienten für Cadmiumchlorid

Ionenpaar	$\beta^{(0)}$	$\alpha^{(1)}$	$\beta^{(1)}$	$\alpha^{(2)}$	$\beta^{(2)}$	$C\gamma$
Cd^{2+} - Cl^-	-0,04008	2,5	-3,1761	12	-44,9301	0,00188

7.4.3 Löslichkeit von $2CdCl_2 \cdot 5H_2O$

Eine gesättigte Cadmiumchloridlösung bildet bei 25 °C den Bodenkörper $2CdCl_2 \cdot 5H_2O = CdCl_2 \cdot {}^5/_2 H_2O$ aus. Er tritt in zwei Modifikationen auf, einer leichter löslichen, nadelförmigen, sowie einer schwerer löslichen, rhomboedrischen. Für die Löslichkeit von $2CdCl_2 \cdot 5H_2O$ lieferten BASSETT et al. (1939), FILIPPOV und VIVČARIK (1978), FILIPPOV et al. (1991) übereinstimmend 6,57 mol/kg. Die für diese Phase berechnete Löslichkeitskonstante beträgt bei 25 °C

$$\log K = -4{,}05$$

Bei 34 °C geht $CdCl_2 \cdot {}^5/_2 H_2O$ in das Monohydrat $CdCl_2 \cdot H_2O$ über (DIETZ, 1899), kann aber bei niedrigeren Temperaturen metastabil auftreten. Aus den Untersuchungen des Autors übere einen weiten Temperaturbereich lässt sich die Löslichkeit des Monohydrates bei 25 °C interpolieren. Sie beträgt etwa 57,48 Gew.-% oder 7,373 mol/kg.

BASSETT et al. (1939) fanden hingegen 7,56 mol/kg. Da nicht zu entscheiden ist, welcher Wert als verlässlicher anzusehen ist, gehen wir zunächst von einem Mittelwert von 7,47 mol/kg aus. Die für diese Phase berechnete Löslichkeitskonstante beträgt bei 25 °C:

$$\log K = -1{,}736$$

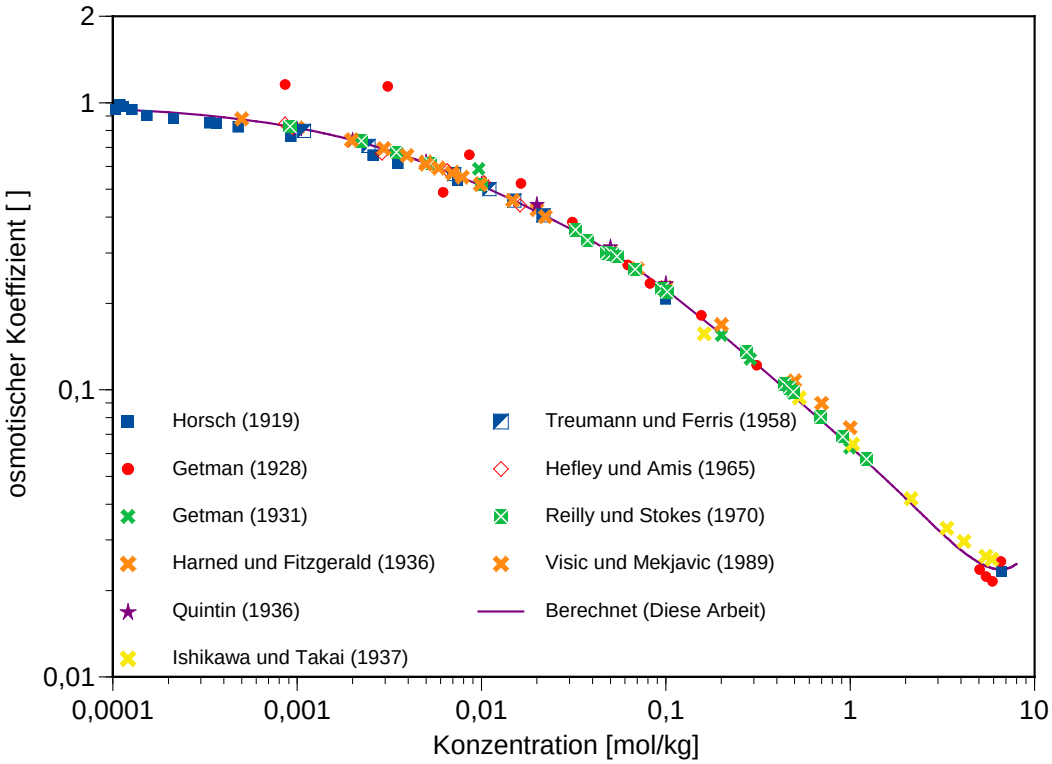


Abb. 7.5 Potentiometrisch bestimmte Aktivitätskoeffizienten im System $CdCl_2 – H_2O$

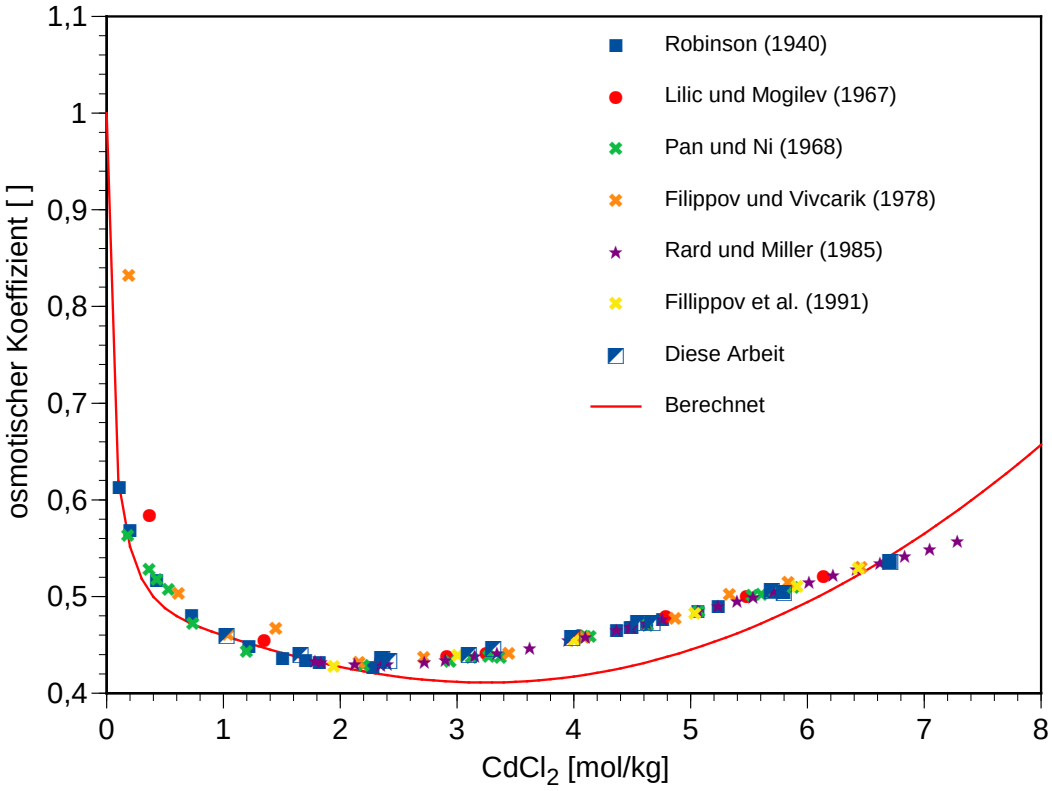


Abb. 7.6 Isopiestisch bestimmte osmotische Koeffizienten im System $CdCl_2 – H_2O$

7.5 Das binäre System $CdSO_4 - H_2O$

7.5.1 Dampfdruckmessungen

Die thermodynamischen Eigenschaften von Cadmiumsulfatlösungen wurden bei 25 °C mit Hilfe isopiestischer Messungen untersucht (Tab. 7.8). Im Zusammenhang mit der Untersuchung ternärer Systeme (s. u.) liegen zudem noch einige eigene neue Messungen vor (Tab. 2.28).

Tab. 7.8 Frühere isopiestische Messungen an $CdSO_4$-Lösungen bei 25,0 °C

Frühere Arbeit	Anzahl der Messpunkte	Konzentrationsbereich [mol/kg]
DIESNIS (1935)	1	gesättigt
ROBINSON und JONES (1936)	62	0,1 – 3,6 (ca.)
FILIPPOV et al. (1973)	9	0,37 – 5,48
FILIPPOV et al. (1985)	19	0,18 – 5,88
MAJIMA et al. (1988)	8	0,20 – 2,70
Diese Arbeit	20	1,39 – 4,82

ROBINSON und JONES (1936) führten Messungen mit insgesamt 52 Lösungen im Bereich von etwa 0,1 bis 3,6 mol/kg durch. Leider veröffentlichten sie nicht die isopiestischen Konzentrationen, sondern nur interpolierte Werte bei glatten Konzentrationen. Wir haben Sie dennoch berücksichtigt, da sie zum einen sehr gut mit den Ergebnissen von FILIPPOV et al. (1985) und unserer Messungen übereinstimmen und zum anderen auch den Konzentrationsbereich von 0,1 bis 2 mol/kg $CdSO_4$ abdecken, für den sonst kaum andere Daten vorliegen. Beim Vergleich der verschiedenen Messreihen zeigt sich, dass die Daten von FILIPPOV et al. (1973) signifikant von den anderen Arbeiten abweichen. Sie werden daher nicht bei der Parameterauswertung berücksichtigt. Auch die Auswertung der Dampfdruckmessung von CARPENTER und JETTE (1923) wie auch DIESNIS (1935) an gesättigten Cadmiumsulfatlösung musste wegen der dort fehlenden Konzentrationsangaben unterbleiben. Die Messdaten von MAJIMA et al. (1988) liegen nur in einer japanischen Monographie vor, die wir erst nach erfolgter Parameterbestimmung beschaffen konnten.

7.5.2 Potentiometrische Messungen

Potentiometrische Messdaten stammen von GETMAN (1928) sowie LA MER und PARKS (1931) (Tab. 7.9). Messungen mit unbekannten Übergangspotentialen wurden bei der Auswertung nicht weiter berücksichtigt (BRESTER, 1927; HASS und JELINEK, 1932; WOLTEN und KING, 1949; MALATESTA et al., 1999). Ebenfalls nicht ausgewertet wurden die Messungen von GÓMEZ HERRERA et al. (1944), die für ihre Lösungen nur Molaritäten angaben.

Tab. 7.9 Potentiometrische Messungen an Cadmiumsulfatlösungen

Cadmiumelektrode	Gegenelektrode	Quelle
Cd-Amalgam (10 %)	$Hg_2SO_4 \mid Hg$	GETMAN (1928)
Cd-Amalgam (sat)	$PbSO_4 \mid Pb(Hg,sat)$	LA MER und PARKS (1931,1933)

Das Standardelektrodenpotential der von LA MER und PARKS (1931) verwendeten Messkette $Cd(Hg, sat) \mid Cd^{2+},SO_4^{2-} \mid PbSO_4 \mid Pb(Hg, sat)$ ergibt sich unter Berücksichtigung der oben abgeleiteten Werte für die Halbzelle $Cd(Hg, sat) \mid Cd^{2+}$ (0,3514 V) und den Wert für $SO_4^{2-} \mid PbSO_4 \mid Pb(Hg, sat)$ (-0,35272 ± 0,00002 V, FUSI und MUSSINI, 1997; MUSSINI und MUSSINI, 2002) zu

$$U_0[Cd(Hg, sat) \mid Cd^{2+},SO_4^{2-} \mid PbSO_4 \mid Pb(Hg, sat)] = -0{,}0013\,V.$$

Auf dieser Datengrundlage wurden die in Tab. 7.10 aufgeführten Ionenwechselwirkungsparameter bestimmt.

Tab. 7.10 Binäre Ionenwechselwirkungskoeffizienten für Cadmiumsulfat

Ionenpaar	$\beta^{(0)}$	$\alpha^{(1)}$	$\beta^{(1)}$	$\alpha^{(2)}$	$\beta^{(2)}$	$C\gamma$
Cd^{2+} - SO_4^{2-}	0,22487	1,4	2,3385	12	-59,824	0,001302

Die Übereinstimmung zwischen Messdaten und berechneten Werten ist in allen Konzentrationsbereichen sehr gut (Abb. 7.7, Abb. 7.8). Nur bei den höchsten Konzentrationen über 3 mol/kg machen sich kleinere Abweichungen im osmotischen Koeffizienten bemerkbar.

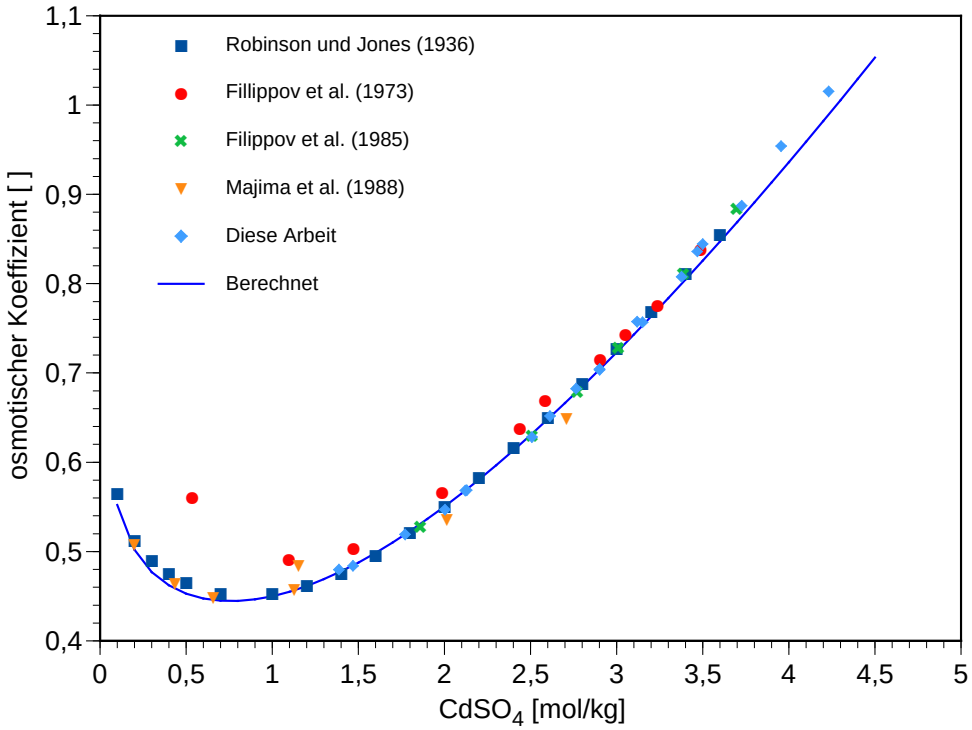


Abb. 7.7 Experimentelle und berechnete osmotischen Koeffizienten von Cadmiumsulfatlösungen

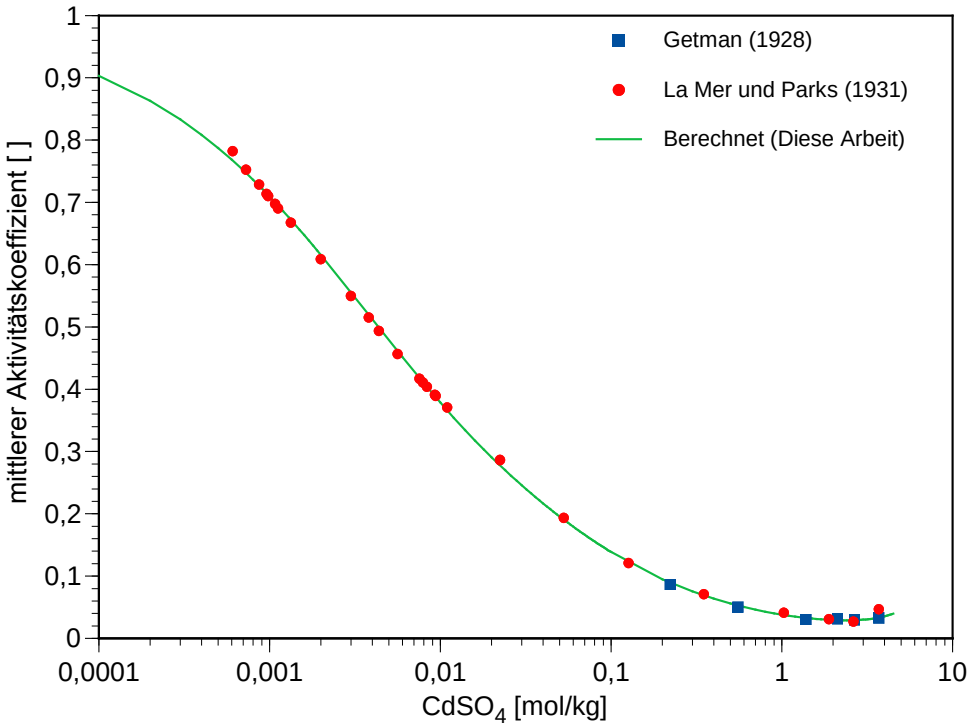


Abb. 7.8 Experimentelle und berechnete mittlere Aktivitätskoeffizienten von Cadmiumsulfatlösungen

7.5.3 Gesättigte Cadmiumsulfatlösung

Bei 25 °C steht eine gesättigte Cadmiumsulfatlösung mit der Phase $CdSO_4 \cdot 8/3H_2O$ im Gleichgewicht. Ihre Konzentration beträgt auf der Grundlage mehrerer Messungen (Tab. 7.11) 3,70 ± 0,01 mol/kg. Dies entspricht unter Verwendung der obigen Wechselwirkungsparameter einer Löslichkeitskonstante von

$$\log K(3CdSO_4 \cdot 8H_2O) = -5{,}858$$

Aufgrund der präzisen Messungen von VINAL und BRICKWEDDE (1941) lässt sich die Übergangstemperatur zum Monohydrat α-$CdSO_4 \cdot H_2O$ auf 43,4 °C festlegen. Eine etwas abweichende Temperatur (41,5 °C) fanden BENRATH und THÖNNESSEN, 1932. Bei 74,5 °C geht die Phase in β-$CdSO_4 \cdot H_2O$ über. Löslichkeitsdaten für 25 °C liegen nicht vor.

Tab. 7.11 Löslichkeit von $3CdSO_4 \cdot 8H_2O$ bei 25,0 °C

Löslichkeit [mol/kg]	Quelle
3,698	GETMAN (1928)
3,698	LA MER und PARKS (1931)
3,728	BENRATH und THÖNNESSEN (1932)
3,667	VINAL und BRICKWEDDE (1941)
3,690	KARNAUKHOV et al. (1974)
3,708	BALAREW und DOBREVA (1979)
3,702	FILIPPOV et al. (1985)
3,70 ± 0,01	**Mittelwert**

7.6 Das binäre System $Cd(ClO_4)_2 - H_2O$

Die früher für $Cd(ClO_4)_2$ und $Zn(ClO_4)_2$ veröffentlichten Ionenwechselwirkungskoeffizienten (KIM und FREDERICK, 1988) beruhen auf geglätteten Daten in GOLDBERG (1981). Wir haben stattdessen die Originaldaten von PAN und NI (1968) herangezogen, die isopiestische Versuche im Bereich von 0,13 bis 1,9 mol/kg $Cd(ClO_4)_2$ durchführten. Ihre parallel veröffentlichten Daten zu $CdCl_2$ stimmen gut mit den anderen Literaturdaten überein. Gleichartige Versuche unternahmen KÁLMÁN et al. (1970). Sie veröffentlichten jedoch nur in Aktivitätskoeffizienten umgerechnete interpolierte Daten, auf deren Auswertung wir verzichten mussten.

Die Wasseraktivitäten der verwendeten, von PAN und NI (1968) angegebenen KCl-Referenzlösungen wurden mit der Regressionsfunktion von ARCHER (1999) umgerechnet. Es war vorgesehen, ähnlich wie bei $NaClO_4$ oder $LiClO_4$ über Korrelationen künstliche Daten für den unteren Konzentrationsbereich zu erzeugen. Es zeigte sich jedoch, dass sinnvolle Korrelationen weder mit NaCl noch mit gleich konzentrierten $MgCl_2$-Lösungen zu erhalten waren. Bezogen auf den osmotischen Koeffizienten ϕ strebten bei Cadmiumperchloratkonzentrationen gegen Null weder das Verhältnis

$$\frac{\varphi_{NaCl}}{\varphi_{Cd(ClO_4)_2}} \text{ noch } \frac{\varphi_{MgCl_2}}{\varphi_{Cd(ClO_4)_2}} \qquad (7.1)$$

dem Wert Eins zu, sondern wichen um 0,02 bis 0,04 Einheiten davon ab. Wir schließen daraus, dass möglicherweise unerkannte Fehler bei der Bestimmung der Stammlösungskonzentrationen aufgetreten sind. Es wäre deshalb sinnvoll, die Messungen von PAN und NI durch eigene Versuche zu überprüfen. Dies muss jedoch einem zukünftigem Vorhaben vorbehalten bleiben. Wegen der erkannten Unsicherheiten haben wir auf eine Ergänzung der Messdaten im unteren Konzentrationsbereich verzichtet. Die von uns neu bestimmten Ionenwechselwirkungsparameter (Tab. 7.14, S.183) ermöglichen eine sehr gute Beschreibung der Messdaten (Abb. 7.9).

7.6.1 Gesättigte Cadmiumperchloratlösung

Die Löslichkeit von $Cd(ClO_4)_2$ beträgt nach KÁLMÁN et al. (1970) 4,666 mol/kg. Die Messdaten reichen aber nicht annähernd bis an diese Konzentration heran, so dass eine Bestimmung der Löslichkeitskonstante unterblieb.

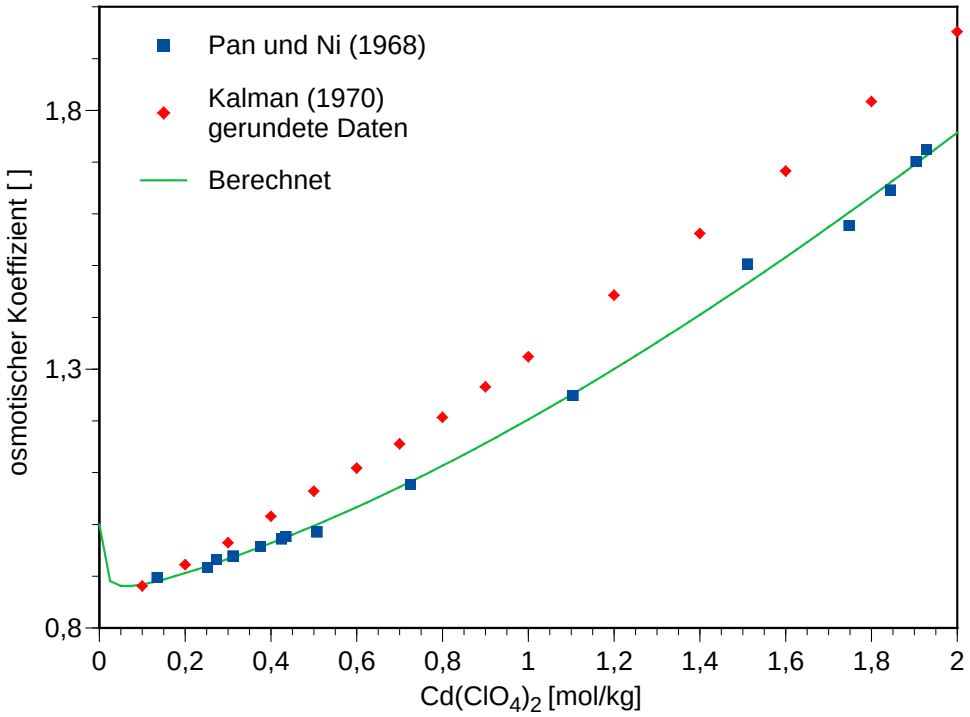


Abb. 7.9 Experimentelle und berechnete osmotische Koeffizienten im System $Cd(ClO_4)_2 - H_2O$ bei 25 °C

7.6.2 Das binäre System $Cd(NO_3)_2 - H_2O$

Isopiestische Messungen bei 25 °C liegen von MOTORNAJA et al. (1973), MOTORNAJA und BEN'JASH (1973) sowie ROBINSON et al. (1942) vor. Weitere Messungen führt GOLDBERG (1981) auf. Sie weichen in Temperatur oder Messwerten aber so stark ab, dass auf eine Verwendung verzichtet wird. Mit den in Tab. 7.12 enthaltenen Wechselwirkungsparametern lassen sich die experimentellen Daten gut wiedergeben (Abb. 7.10).

Tab. 7.12 Ionenwechselwirkungsparameter für Cadmiumnitrat

Ionenpaar	$\beta^{(0)}$	$\alpha^{(1)}$	$\beta^{(1)}$	$\alpha^{(2)}$	$\beta^{(2)}$	$C\gamma$
$Cd^{2+} - NO_3^-$	0,27940	2	1,77126			-0,00826

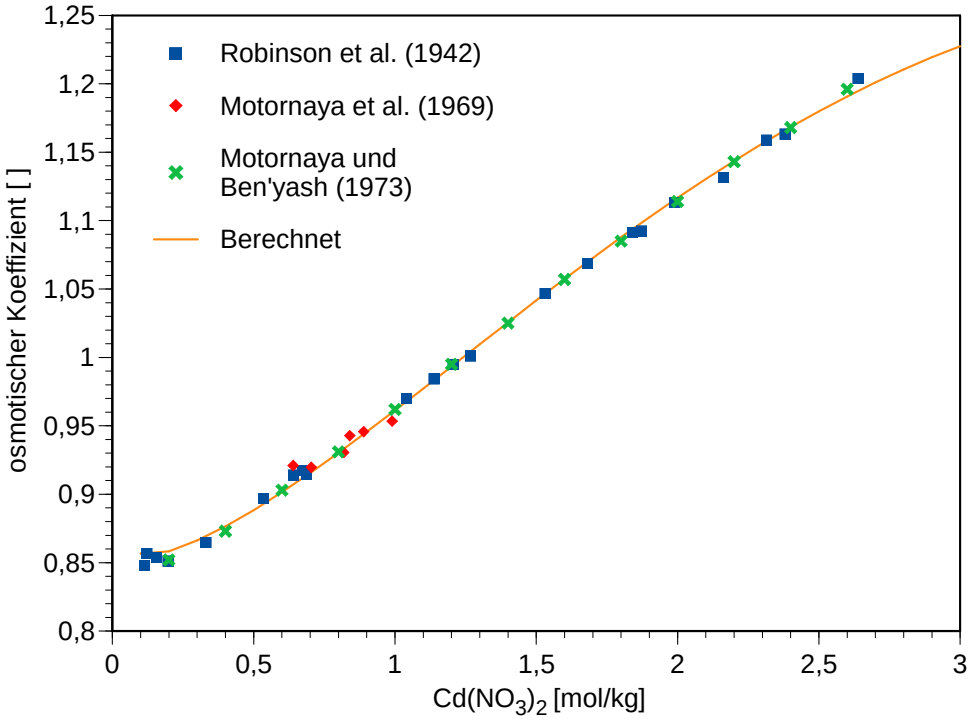


Abb. 7.10 Experimentelle und berechnete osmotische Koeffizienten im System $Cd(NO_3)_2 - H_2O$ bei 25 °C

7.7 Das System $CdCl_2 - CdSO_4 - H_2O$

Zu diesem System lagen bislang Löslichkeitsmessungen von MOSHINSKI (1975) sowie FILIPPOV et al. (1991) vor. Während FILIPPOV et al. (1991) ein einfaches eutonisches System fand, in dem nur die beiden Randsalze $3CdSO_4 \cdot 8H_2O$ und $2CdCl_2 \cdot 5H_2O$ auftreten, fand MOSHINSKI zusätzlich Löslichkeitsäste der hydratwasserärmeren Verbindungen $CdCl_2 \cdot H_2O$ und $CdSO_4 \cdot H_2O$. Diese weisen aber eine ungleich höhere Löslichkeit auf und sind daher als metastabil anzusehen. FILIPPOV et al. (1991) wiesen darauf hin, dass es sich bei diesem System bezüglich der Wasseraktivitäten um ein ZDANOVSKIJ-System handelt, welches also lineare Isoaktivitätslinien aufweist. Sie belegen dies mit einer selbst gemessenen Isoaktivitätslinie, deren experimentellen Daten im Artikel aber nicht genannt wurden. Zur Überprüfung dieser Aussage haben wir einige zusätzliche Messungen selbst unternommen. Dabei konnten wir insbesondere bei den konzentrierteren Mischlösungen eine schwache Kurvatur der Isoaktivitätslinien feststellen (Abb. 2.17, S. 59). Die Löslichkeitskurve in diesem System lässt sich mit Hilfe der berechneten Parameter sehr gut wiedergeben (Abb. 7.11).

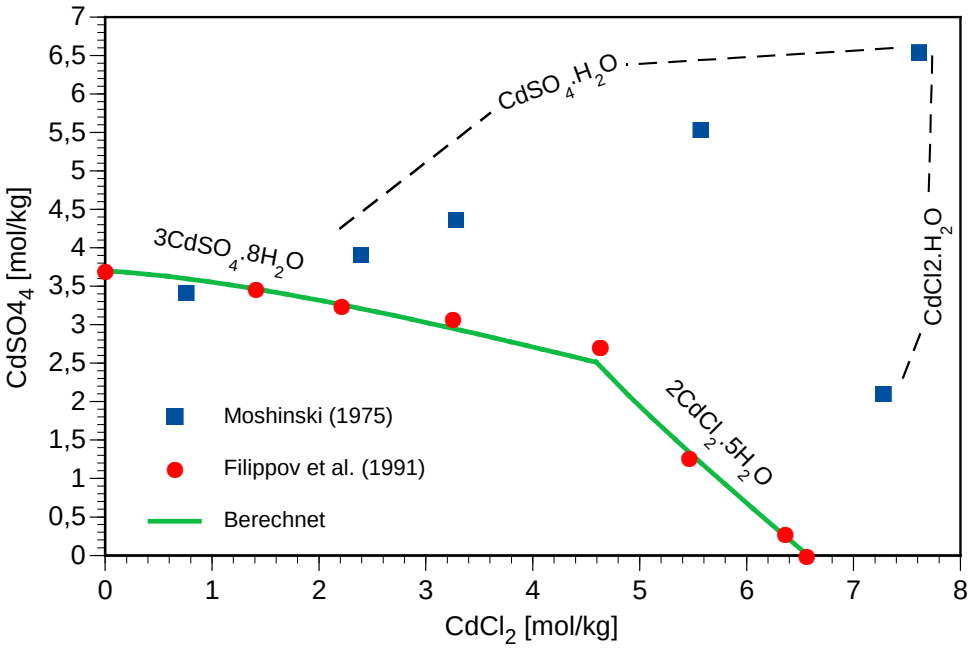


Abb. 7.11 Phasengleichgewichte im System $CdCl_2 – CdSO_4 – H_2O$ bei 25 °C

7.8 Das System $CdCl_2 – NaCl – H_2O$

Es liegen drei Reihen an Löslichkeitsmessungen mit übereinstimmenden Ergebnissen vor (BASSETT et al. 1939, FILIPPOV und VIVČARIK 1978, FILIPPOV et al. 1991). Danach bilden Cadmiumchlorid und Natriumchlorid bei 25 °C zwei stabile Doppelsalze: $4CdCl_2 \cdot 3NaCl \cdot 14H_2O$ sowie $CdCl_2 \cdot 2NaCl \cdot 3H_2O$. ADOLFF und HERING (1934) fanden bei 19,3 °C das Doppelsalz $5CdCl_2 \cdot 4NaCl \cdot 17H_2O$. Aus dem Artikel lassen sich keine näheren Angaben über das Existenzgebiet entnehmen. Da auch SUDHAUS (1914) bei 19 – 54 °C nur das Doppelsalz $CdCl_2 \cdot 2NaCl \cdot 3H_2O$ nachweisen konnte, dürften die Resultate von ADOLFF und HERING (1934) fehlerhaft sein. Das System wurde auch von VOTINSKÝ und KLIKORKA (1971) untersucht, jedoch finden sich in der Publikation keine Daten.

Das System wurde außerdem mit Hilfe direkter Dampfdruckmessungen (LILIČ und MOGILEV 1964, 1967), isopiestischer Messungen (FILIPPOV und VIVČARIK 1978; FILIPPOV et al. 1991), sowie potentiometrischer Messungen (BRÜLL 1934c; REILLY und STOKES 1970) untersucht. Nach Aussage von FILIPPOV et al. (1991) enthalten die Messwerte aus FILIPPOV und VIVČARIK (1978) einen systematischen Fehler im binären System $CdCl_2$-H_2O. Welcher Art dieser Fehler ist, wird von den Autoren nicht näher spezifiziert, ein Fehler in der Maßanalyse der Stammlösung von $CdCl_2$ wäre naheliegend. Eine systematische Differenz zwischen den Messwerten aus FILIPPOV und VIVČARIK (1978)

und FILIPPOV et al. (1991) ist allerdings nicht zu erkennen. Beide Messreihen werden daher zur Parameterauswertung verwendet.

Die frühen potentiometrischen Messungen von BIRON und AFANAS'EV (1908) haben mehr historischen und orientierenden Charakter und werden nicht weiter betrachtet.

FILLIPPOV et al. (1991) versuchten erfolgreich, das System mit Hilfe zusätzlich eingeführter Pitzer-Terme für angenommene Cadmiumchlorokomplexe zu beschreiben. Ein ähnlicher Versuch für das System $CdCl_2 - KCl - H_2O$ schlug jedoch fehl (RUMJANCEV, persönliche Mitteilung).

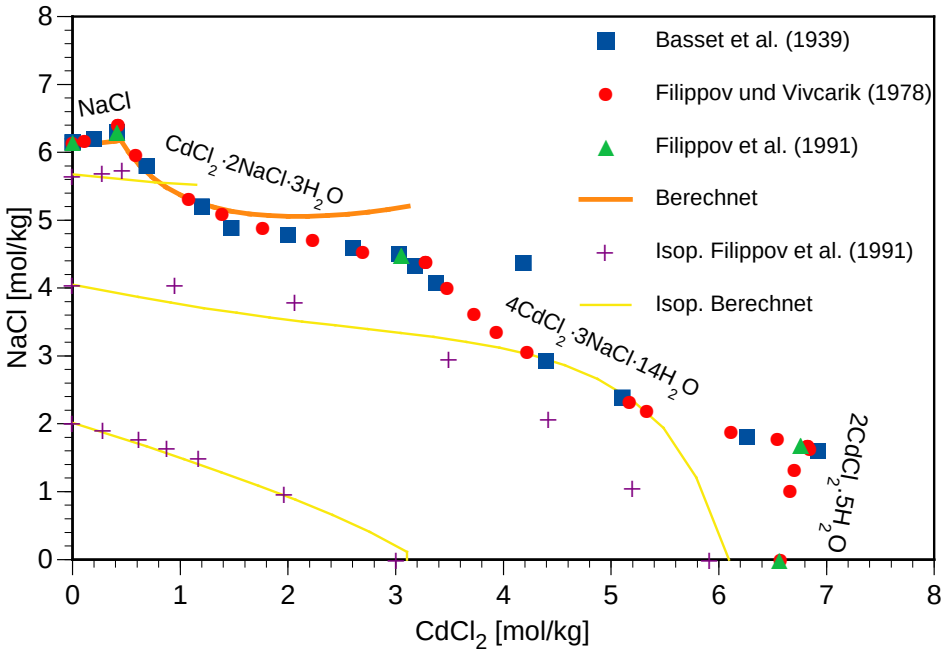


Abb. 7.12 Phasengleichgewichte im System $CdCl_2 - NaCl - H_2O$ bei 25 °C

Die Bestimmung der Wechselwirkungsparameter erfolgte für dieses System in zwei Schritten. Zunächst wurden nur die isopiestischen Messungen und die Löslichkeitsmessungen mit dem Bodenkörper NaCl herangezogen. Anschließend wurden die Ionenaktivitäten für die Löslichkeitsmessungen mit dem Bodenkörper $2NaCl \cdot CdCl_2 \cdot 3H_2O$ berechnet und daraus die Löslichkeitskonstante für diese Verbindung abgeleitet (log K = -0,64). Auf gleichem Wege wurde eine Löslichkeitskonstante für $3NaCl.4CdCl_2 \cdot 14H_2O$ berechnet. Da aber schon die Messpunkte für $2NaCl \cdot CdCl_2 \cdot 3H_2O$ bei steigenden Konzentrationen nicht richtig wiedergegeben werden, ist der abgeleitete Wert für $3NaCl.4CdCl_2 \cdot 14H_2O$ nur wenig vertrauenswürdig.

Bis zu einer Cadmium-Konzentration von etwa 2 mol/kg ist die Übereinstimmung zwischen berechneten und gemessenen Löslichkeiten sowie Isoaktivitätskurven gut bis befriedigend (Abb. 7.12).

7.9 Das System $CdCl_2 - KCl - H_2O$

Das System wurde mit Hilfe von Löslichkeitsmessungen durch HERING (1936), DMITREVSKIJ et al. (1961) sowie FILIPPOV et al. (1971a) untersucht. Die Messwerte von DMITREVSKIJ et al. streuen stark und werden nicht weiter berücksichtigt. Im System treten nach übereinstimmenden Angaben im Temperaturbereich von 19 bis 54 °C insgesamt drei Kalium-Cadmium-Doppelsalze auf: $CdCl_2 \cdot 4KCl$, $CdCl_2 \cdot KCl \cdot H_2O$ und $3CdCl \cdot KCl \cdot 4H_2O$ (SUDHAUS, 1914).

Zusätzliche isopiestische Daten stammen von FILIPPOV et al. (1971b). Potentiometrische Messungen steuerten BRÜLL (1934c) sowie NÁRAY-SZABÓ und SZABÓ (1935) bei. Die Daten der zuletzt genannten Autoren beziehen sich auf Messzellen mit Übergangspotential und werden hier nicht ausgewertet. Die Bestimmung der Wechselwirkungsparameter erfolgte für dieses System in zwei Schritten. Zunächst wurden nur die isopiestischen Messungen und die Löslichkeitsmessungen mit dem Bodenkörper NaCl herangezogen. Anschließend wurden die Ionenaktivitäten für die Löslichkeitsmessungen mit den Bodenkörpern $CdCl_2 \cdot 4KCl$ und $CdCl_2 \cdot KCl \cdot H_2O$ berechnet und daraus die Löslichkeitskonstante für diese Verbindung abgeleitet. Folgende Werte wurden erhalten:

$\log K (CdCl_2 \cdot 4KCl) = -0{,}96$

$\log K (CdCl_2 \cdot KCl \cdot H_2O) = -3{,}04$

Die abgeleiteten Werte für $3CdCl \cdot KCl \cdot 4H_2O$ streuten zu stark. Im Existenzgebiet dieser Verbindung ist der Parametersatz für Cd^{2+} nicht anwendbar.

Wie schon oben angedeutet, bereitet die Modellierung des kaliumhaltigen Systems Schwierigkeiten. Bis zu einer $CdCl_2$-Konzentration von etwa 1 mol/kg ist die Übereinstimmung der berechneten mit den experimentellen Daten recht gut. Danach werden die Abweichungen immer stärker. Über $CdCl_2$-Konzentration von etwa 1,5 mol/kg ist der Parametersatz nicht mehr verlässlich anwendbar (Abb. 7.13).

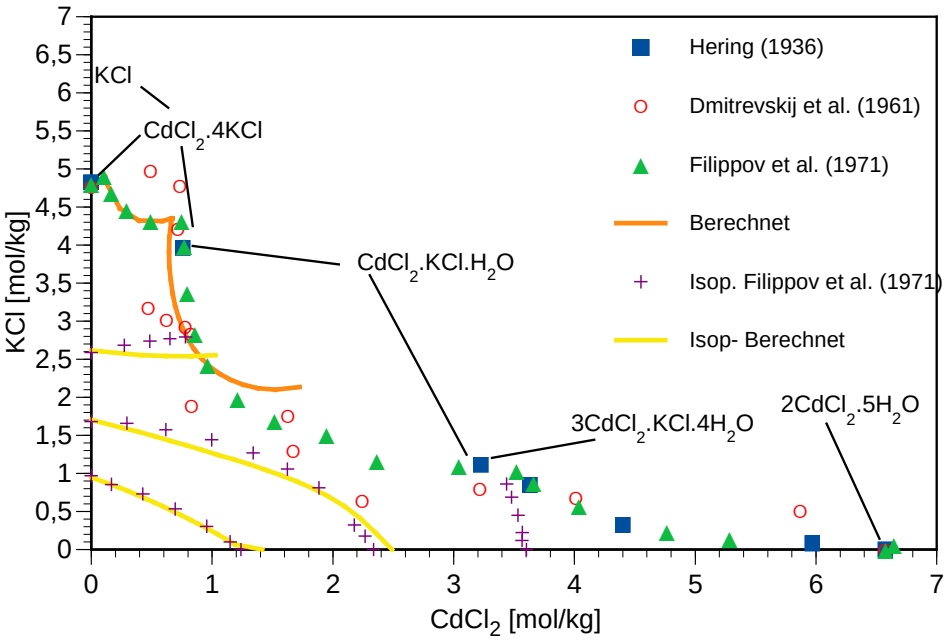


Abb. 7.13 Phasengleichgewichte im System $CdCl_2 - KCl - H_2O$ bei 25 °C

7.10 Das System $CdCl_2 - MgCl_2 - H_2O$

Löslichkeitsuntersuchungen liegen hierzu nur von BASSETT und STRAIN (1952) vor. Im System treten die beiden Doppelsalze $CdCl_2 \cdot 2MgCl_2 \cdot 12H_2O$ und $2CdCl_2 \cdot MgCl_2 \cdot 12H_2O$ auf. Wegen der sehr hohen Löslichkeiten aller im System auftretenden Salze war eine Modellierung dieses Systems wie auch des Ca-Analogons bislang nicht möglich. Um die Datenbasis auch auf das Gebiet mittlerer und niedriger Konzentrationen auszudehnen, wurden eigene isopiestische Messungen vorgenommen. Während sich die isopiestischen Daten bis hin zu sehr hohen $CdCl_2$-Konzentrationen gut nachvollziehen lassen, werden die Löslichkeitskurven von BASSETT und STRAIN (1952) nur bis in den Bereich 1,5 – 2 mol/kg ausreichend gut wiedergegeben (Abb. 7.14). Nachdem die Wechselwirkungsparameter aus den isopoietischen Messungen abgeleitet worden waren, ergab sich für die Löslichkeitskonstante für $CdCl_2 \cdot 2MgCl_2 \cdot 12H_2O$ ein Wert von log K = 5,4. Für $2CdCl_2 \cdot MgCl_2 \cdot 12H_2O$ ergaben sich keine konstanten Werte.

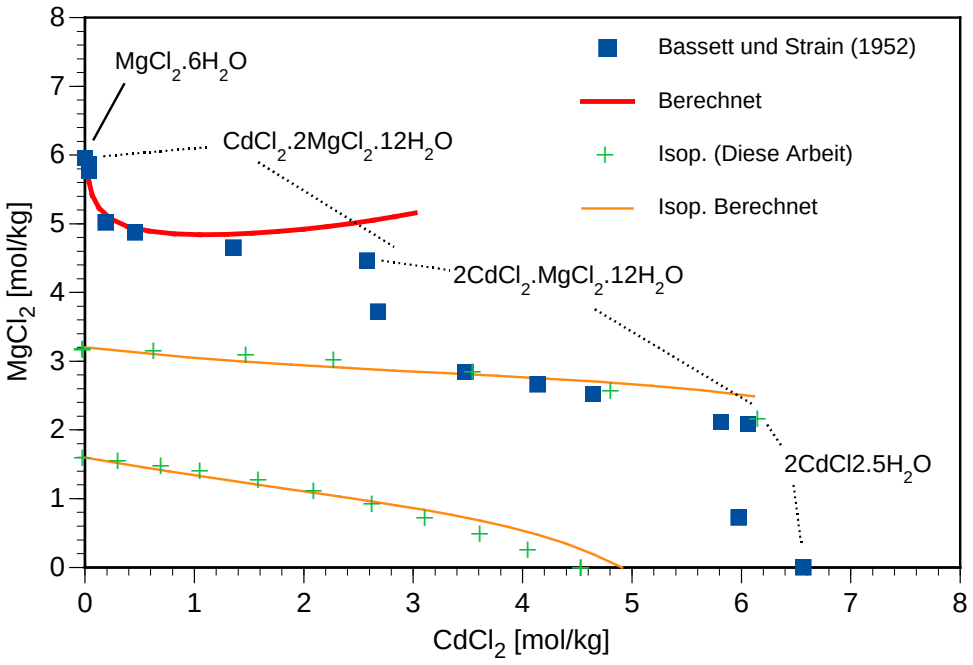


Abb. 7.14 Phasengleichgewichte im System $CdCl_2 - MgCl_2 - H_2O$ bei 25 °C

7.11 Das System $CdCl_2 - CaCl_2 - H_2O$

Löslichkeitsuntersuchungen liegen hierzu nur von BASSETT und STRAIN (1952) vor. Im System tritt neben dem Doppelsalz $CdCl_2 \cdot 2CaCl_2 \cdot 12H_2O$ eine feste Lösung der Formel $(Cd,Ca)Cl_2 \cdot 4H_2O$ auf. Einige potentiometrische Messungen bei niedrigen Konzentrationen stammen von BRÜLL (1934c). Weitere Messungen des gleichen Typs stammen von BEN`JAŠ und MASLAKOVA (1964), lassen sich wegen fehlender molaler Konzentrationsangaben aber nicht auswerten. Zur Ergänzung wurden isopiestische Messungen vorgenommen. Wie im System mit $MgCl_2$ ließen sich die isopiestischen Daten bis hin zu sehr hohen $CdCl_2$-Konzentrationen gut nachvollziehen. Die berechneten Löslichkeiten stimmen aber nur bis etwa 1 mol/kg mit den experimentellen Daten überein (Abb. 7.15). Hierzu ist allerdings zu ergänzen, dass die Modellierung von konzentrierten $CaCl_2$-Lösungen auch mit dem Datensatz von HARVIE et al. (1984) nur bis zu $CaCl_2$-Konzentration von etwa 4 mol/kg gelingt. Nachdem die Wechselwirkungsparameter aus den isopoietischen Messungen abgeleitet worden waren, ergab sich für die Löslichkeitskonstante für $CdCl_2 \cdot 2CaCl_2 \cdot 12H_2O$ ein Wert von log K = 5,0.

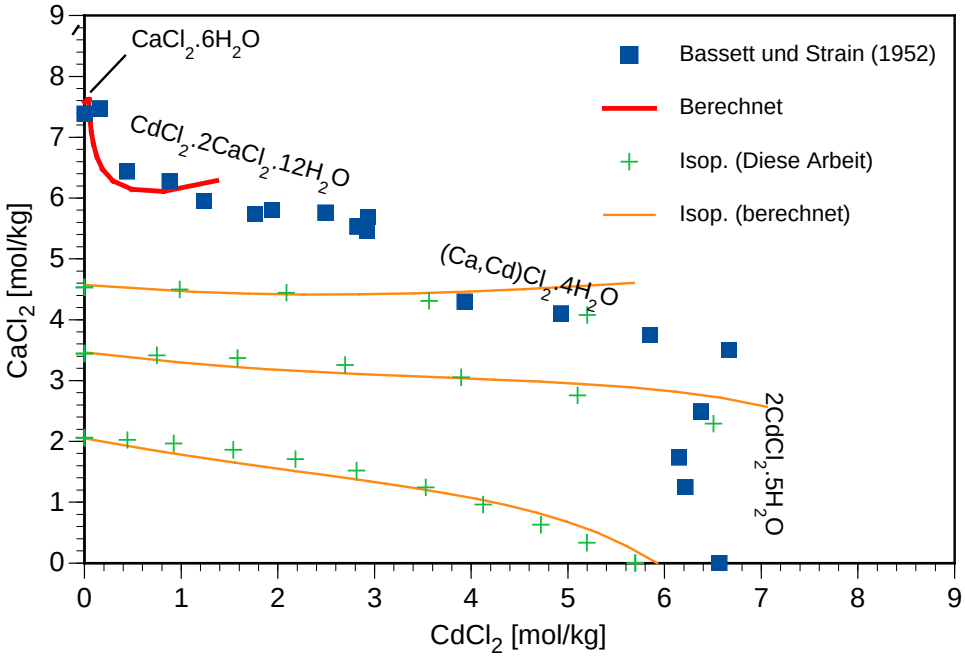


Abb. 7.15 Phasengleichgewichte im System $CdCl_2 - MgCl_2 - H_2O$ bei 25 °C

7.12 Das System $CdCl_2 - LiCl - H_2O$

Die heterogenen Phasengleichgewichte im System $CdCl_2 - LiCl - H_2O$ wurden bei 25 °C erstmals von BLIDIN (1954) untersucht. Die Ergebnisse und insbesondere auch die Phasenfolge konnten durch FILIPPOV et al. (1975) nicht bestätigt werden. Nach ihren Ergebnissen, die auch durch analytische Untersuchung gezüchteter Einkristalle erhärtet werden konnten, treten im System neben $LiCl \cdot H_2O$ und $2CdCl_2 \cdot 5H_2O$ die beiden Doppelsalze $3CdCl_2 \cdot 4LiCl \cdot 12H_2O$ und $2CdCl_2 \cdot LiCl \cdot 5H_2O$ auf (Abb. 7.16). Die Daten von BLIDIN werden daher nicht berücksichtigt. Für die Auswertung wurden zusätzlich auch die isopiestischen Untersuchungen von FILIPPOV et al. (1975) berücksichtigt.

Die frühen potentiometrischen Messungen von BIRON UND AFANAS'EV (1908) sind zur Auswertung nicht geeignet.

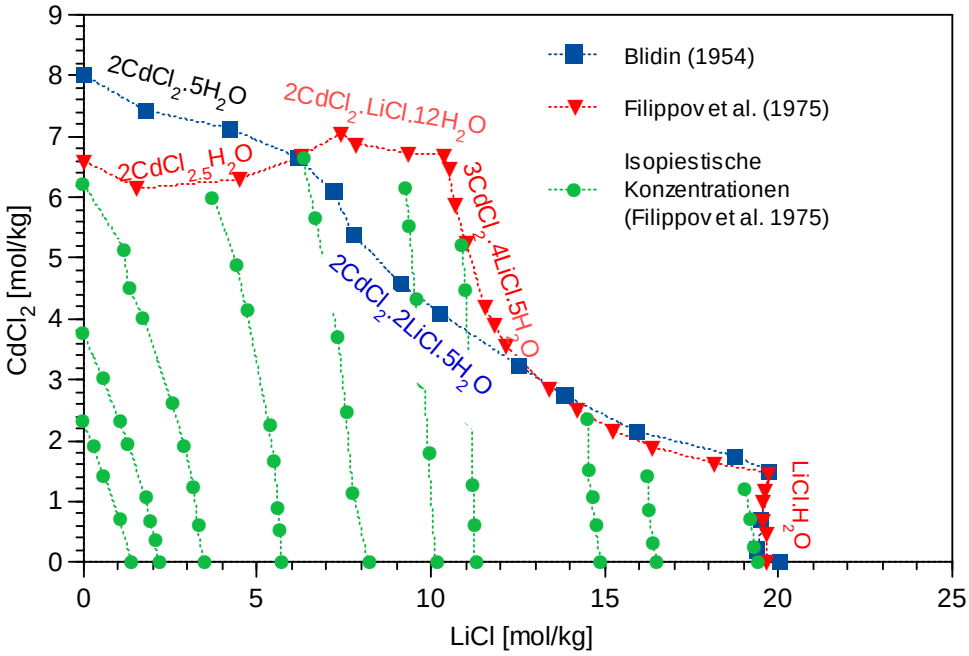


Abb. 7.16 Phasengleichgewicht im System LiCl – $CdCl_2$ – H_2O bei 25 °C

7.13 Das System $CdSO_4$ – Na_2SO_4 – H_2O

Die Phasengleichgewichte im System wurden von KOPPEL (1905), KARNAUCHOV et al. (1971), BALAREW und DOBREVA (1979) sowie FILIPPOV et al. (1985) untersucht. Von letzteren Autoren wurden zusätzlich einige isopiestische Messungen vorgenommen. Es wurde übereinstimmend neben den Randsalzen $3CdSO_4 \cdot 8H_2O$ und $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ das Doppelsalz $CdSO4 \cdot Na_2SO_4 \cdot 2H_2O$ gefunden. Der Befund von KARNAUCHOV et al. (1971) über eine Verbindung $3CdSO4 \cdot 4Na_2SO_4 \cdot 3H_2O$ ließ sich nicht bestätigen, ebenso wenig wie die anderen Löslichkeitsdaten dieser Autoren. Zur Parameterbestimmung wurden nur die isopiestischen Versuche und jene Löslichkeitsdaten herangezogen, bei denen $3CdSO_4 \cdot 8H_2O$ oder $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ als Bodenkörper vorlagen. Anschließend wurden die neu bestimmten Parameter verwendet, um die Ionenaktivitätskoeffizienten und die Wasseraktivitäten bei den Gleichgewichtslösungen des Löslichkeits-Astes $CdSO_4 \cdot Na_2SO_4 \cdot 2H_2O$ zu bestimmen. Es ergab sich hier ein konstantes Ionenaktivitätsprodukt von

$$\log K = -3{,}39 \pm 0{,}01$$

Die Übereinstimmung der berechneten Kurve mit den Messdaten ist sehr gut. Lediglich die von KOPPEL (1905) gefundenen Zweisalzpunkte $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$/ $CdSO_4 \cdot Na_2SO_4 \cdot 2H_2O$ und $CdSO4 \cdot Na_2SO_4 \cdot 2H_2O/3CdSO_4 \cdot 8H_2O$/gesättigte Lösung wie-

chen stark von den anderen Messdaten ab. Sie wurden bei der Berechnung der Löslichkeitskonstanten für $CdSO_4 \cdot Na_2SO_4 \cdot 2H_2O$ nicht berücksichtigt.

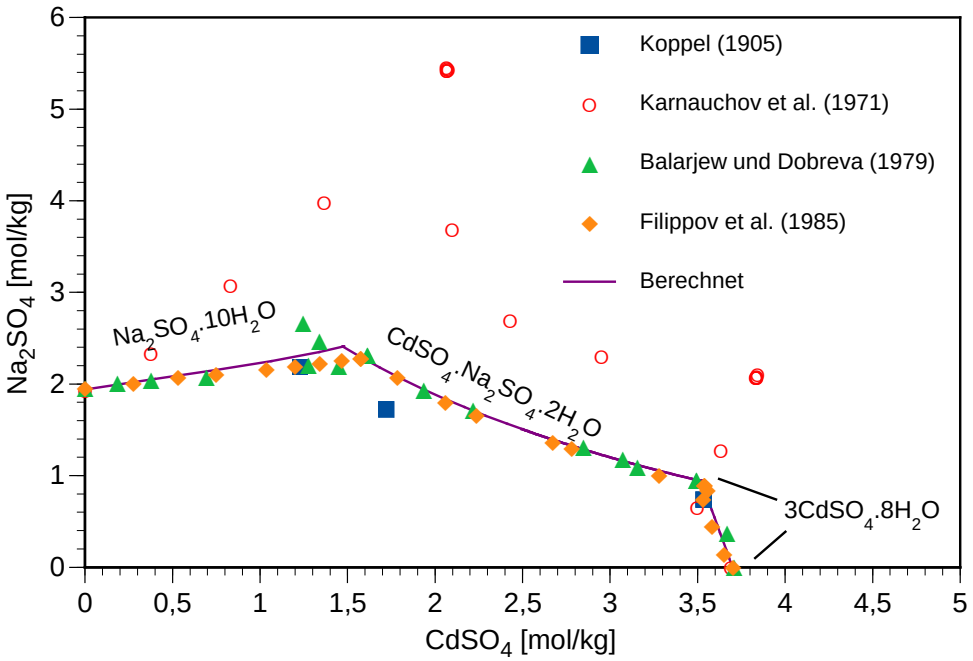


Abb. 7.17 Phasengleichgewichte im System $CdSO_4 - Na_2SO4 - H_2O$ bei 25 °C

7.14 Das System $CdSO_4 - K_2SO_4 - H_2O$

Löslichkeitsmessungen zu diesem System liegen vor von MALHOTRA und SURI (1930), BENRATH und THÖNNESSEN (1932) sowie FILIPPOV et al. (1973). Letztere legten zudem isopiestische Messungen vor. Die Parameterauswertung erfolgt daher zunächst nur auf der Basis der isopiestischen Messungen sowie der Löslichkeiten der Randsalze K_2SO_4 und $3CdSO_4 \cdot 8H_2O$. Keine Berücksichtigung fanden die potentiometrischen Messungen von STONEHILL (1938), der sich nur mit sehr verdünnten Lösungen beschäftigte. Sie sind für die Bestimmung von Ionenwechselwirkungsparameter ohne Belang.

Nach BENRATH und THÖNNESSEN (1932) sowie FILIPPOV et al. (1973) treten bei 25 °C die beiden Doppelsalze $2CdSO_4 \cdot 2K_2SO_4 \cdot 3H_2O$ (bereits durch VON HAUER, 1868 beschrieben) sowie $3CdSO_4 \cdot K_2SO_4 \cdot 5H_2O$ auf, während MALHOTRA und SURI (1930) nur eine wasserfreie Verbindung $CdSO_4 \cdot K_2SO_4$ fanden. Insbesondere im Stabilitätsbereich der Doppelsalze unterscheiden sich die verschiedenen Versuchsergebnisse erheblich. Während der Löslichkeits-Ast von $3CdSO_4 \cdot K_2SO_4 \cdot 5H_2O$ bei BENRATH und THÖNNESSEN sowie FILIPPOV et al. (1973) eine übereinstimmende Lage aufweist, fanden FILIPPOV et

al. für $2CdSO_4 \cdot 2K_2SO_4 \cdot 3H_2O$ deutlich höhere Löslichkeiten (Abb. 7.18). Das drückt sich auch in den Löslichkeitskonstanten aus. Für $3CdSO_4 \cdot K_2SO_4 \cdot 5H_2O$ ergibt sich übereinstimmend:

log K = -9,19 ± 0,03

Für $2CdSO_4 \cdot 2K_2SO_4 \cdot 3H_2O$ hingegen:

log K = -9,29 (BENRATH und THÖNNESSEN)
log K = -9,06 (FILIPPOV et al.)

Aufgrund der Datenlage ist derzeit nicht zu entscheiden, welche Löslichkeitskonstante der Wirklichkeit näher liegt und wir setzen als Mittelwert:

log K = -9,18 ± 0,14

Die Übereinstimmung zwischen berechneten und experimentellen Werten ist allen Löslichkeitsbereichen bis auf den Ast des Doppelsalzes $2CdSO_4 \cdot 2K_2SO_4 \cdot 3H_2O$ sehr gut.

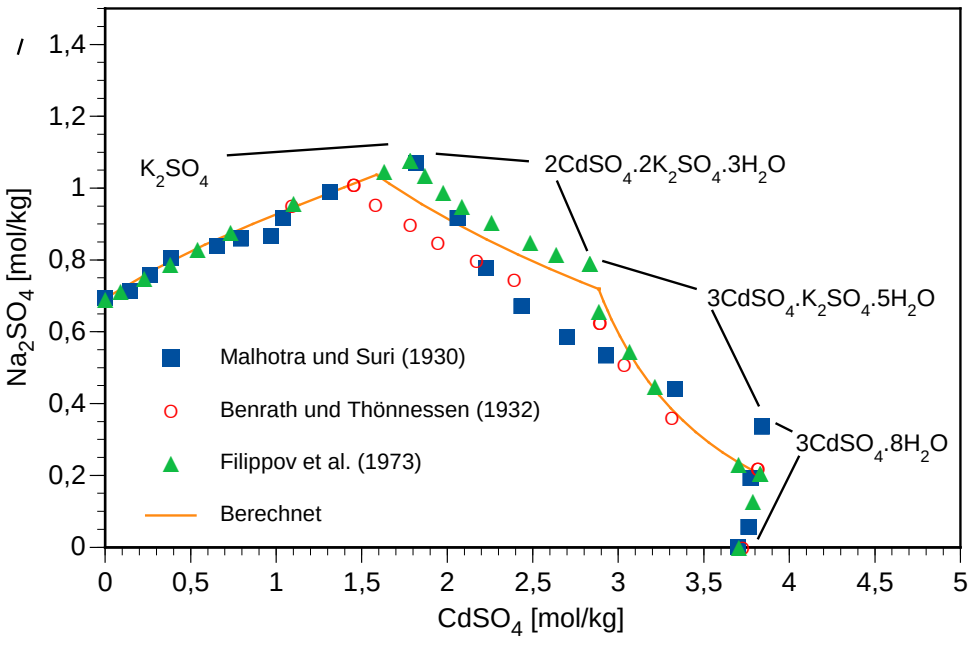


Abb. 7.18 Phasengleichgewichte im System $CdSO_4 - K_2SO4 - H_2O$ bei 25 °C

7.15 Das System $CdSO_4 – MgSO_4 – H_2O$

Dieses System wurde eingehend und mit übereinstimmenden Ergebnissen von VOSBURGH et al. (1940) sowie OJKOVA und BARKOV (1980) untersucht. Im System treten unterhalb von 30,2 °C weder ein Doppelsalz noch eine feste Lösungen auf, sondern nur die einfachen Metallsulfate. Die berechnete Löslichkeitskurve weicht von den Messwerten nicht signifikant ab (Abb. 7.19).

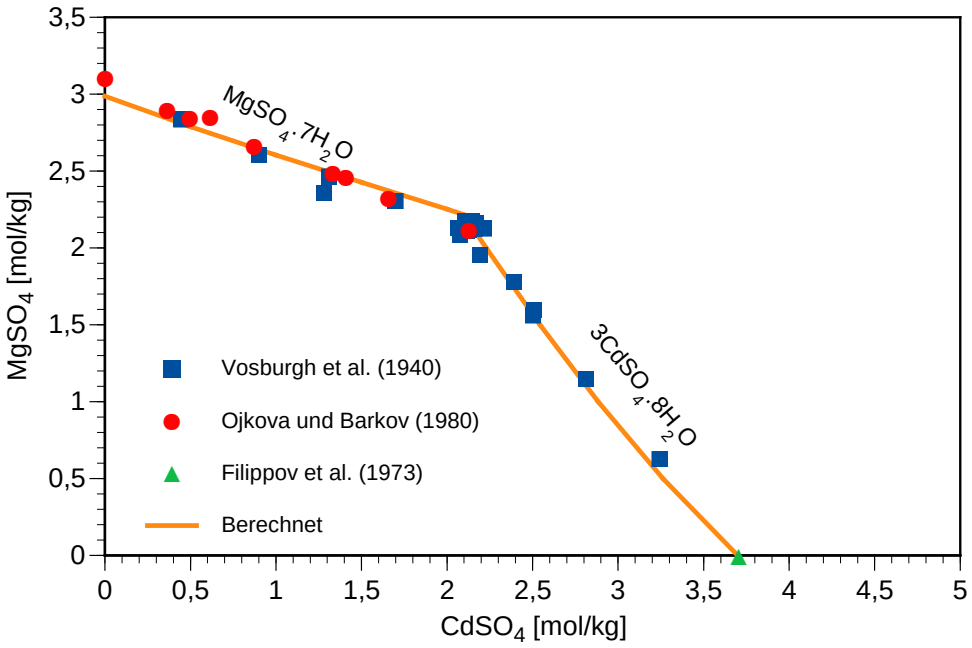


Abb. 7.19 Phasengleichgewichte im System $CdSO_4 – MgSO_4 – H_2O$ bei 25 °C

7.16 Das System $CdSO_4 – CaSO_4 – H_2O$

Hierzu lagen bislang nur einige einzelne Punkte von KARNAUKHOV et al. (1974) vor, die wir durch eigene Löslichkeitsversuche ergänzt haben (Tab. 7.13). Die Phasenzusammensetzung wurde röntgenographisch bestimmt und war in allen Fällen Gips. Der Verlauf der Löslichkeitskurve ähnelt stark den Ergebnissen im analogen System $ZnSO_4$-$CaSO_4$-H_2O (siehe dort). Bei kleinen Konzentrationen bis etwa 0,2 mol/kg $CdSO_4$ durchläuft die Calciumkonzentration ein Minimum, steigt dann bis 1,5 mol/kg $CdSO_4$ wieder an und fällt dann kontinuierlich wieder ab. Die Löslichkeitskurve wird durch die Modellierung gut wiedergegeben. Allerdings wird der invariante Punkt $CaSO_4 \cdot 2H_2O/3CdSO_4 \cdot 8H_2O$/gesättigte Lösung, den KARNAUKHOV et al. (1974) bestimmten, verfehlt (Abb. 7.20).

Tab. 7.13 Experimentelle Löslichkeiten im System $CdSO_4$-$CaSO_4$-H_2O. Die Lösungen standen jeweils mit Gips ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$) im Gleichgewicht

$CdSO_4$ [mol/kg]	**$CaSO_4$ [mol/kg]**
0,094	0,0152
0,167	0,0139
0,388	0,0162
0,609	0,0174
0,830	0,0197
1,193	0,0208
1,370	0,0198
1,550	0,0210
2,098	0,0177
2,289	0,0173
2,489	0,0164
2,607	0,0168
2,741	0,0164
0,094	0,0152
0,167	0,0139

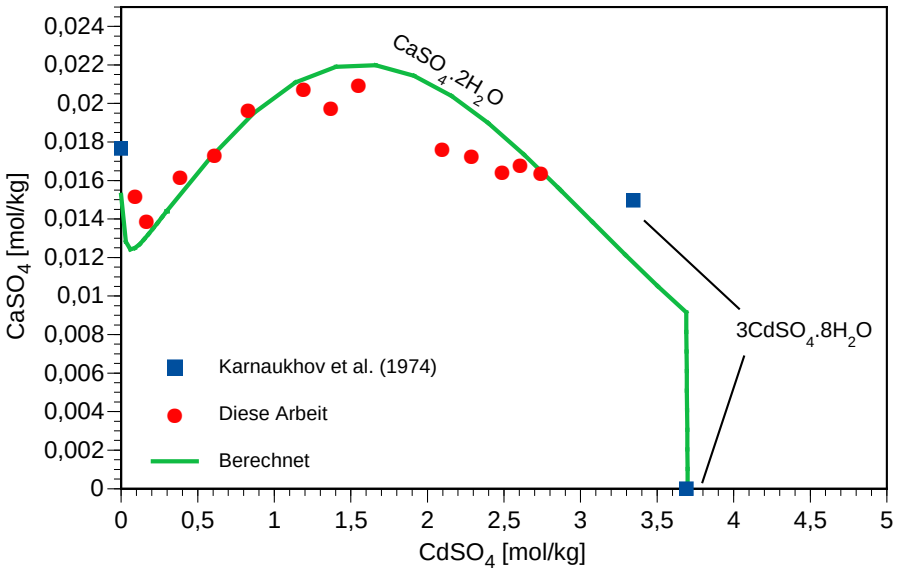


Abb. 7.20 Phasengleichgewichte im System $CdSO_4 - CaSO_4 - H_2O$ bei 25 °C

7.17 Systeme mit Chlorid und Sulfat

Es liegen nur wenige Messdaten zu höheren (quaternären, quinären etc.) Systemen vor. In der Literatur beschrieben ist nur das durch Löslichkeitsmessungen charakterisierte System Cd, $Na \,||\, Cl$, $SO_4 - H_2O$ (FILIPPOV et al. 1988; RUMYANTSEV und CHARYKOV 1989; FILIPPOV et al. 1991). Zum Kalium-Analogon ist nur bekannt, dass sich im Gegensatz zum Zink Cadmium-Kainit $KCdClSO_4$ nicht synthetisieren lässt (LUŠNAJA, 1949).

Die Arbeitsgruppe FILIPPOV führte auch isopiestische Messungen im analogen System Cd, $K \,||\, Cl$, $SO_4 - H_2O$ durch, veröffentlichte jedoch die Arbeiten nicht (RUMJANCEV, persönliche Mitteilung). Erstmals wurde von uns das System Cd, $Mg \,||\, Cl$, $SO_4 - H_2O$ untersucht. Die isopiestischen Daten zu den beiden Subsystemen $CdCl_2 - MgSO_4 - H_2O$ und $CdSO_4 - MgCl_2 - H_2O$ finden sich in Tab. 2.42 bis Tab. 2.45. Das System $CdCl_2$-$MgSO_4$-H_2O präsentiert sich mit mäßig gekrümmten Isoaktivitätslinien, die die prognostizierte Löslichkeitsgrenze von Epsomit in $CdCl_2$-Lösungen nur knapp überschreiten. Bis zu mittleren Lösungskonzentrationen (um 2 mol/kg Metallsalz) ist die Übereinstimmung zwischen gemessen und vorausgesagten Isoaktivitätslinien befriedigend bis gut. Bei konzentrierteren Lösungen werden die Abweichungen deutlich (Abb. 7.23). Hingegen zeigt das Subsystem $CdSO_4 - MgCl_2 - H_2O$ sehr stark gekrümmte Kurven (Abb. 7.24). Anders als im vorherigen System treten hier aufgrund des Zusatzes von $MgCl_2$ hohe Chlorid/Cadmium-Verhältnisse auf, die die Cadmiumchlorokomplexbildung begünstigen. Die rechnerische Wiedergabe der gemessenen Isoaktivitätskurven gelingt bereits bei mittleren Lösungskonzentrationen nur noch mäßig bis schlecht. Es fällt ebenfalls auf, dass in den Versuchen Kristallisation in Bereichen auftrat, die eigentlich noch ausreichend entfernt von eventuellen Löslichkeitskurven lagen.

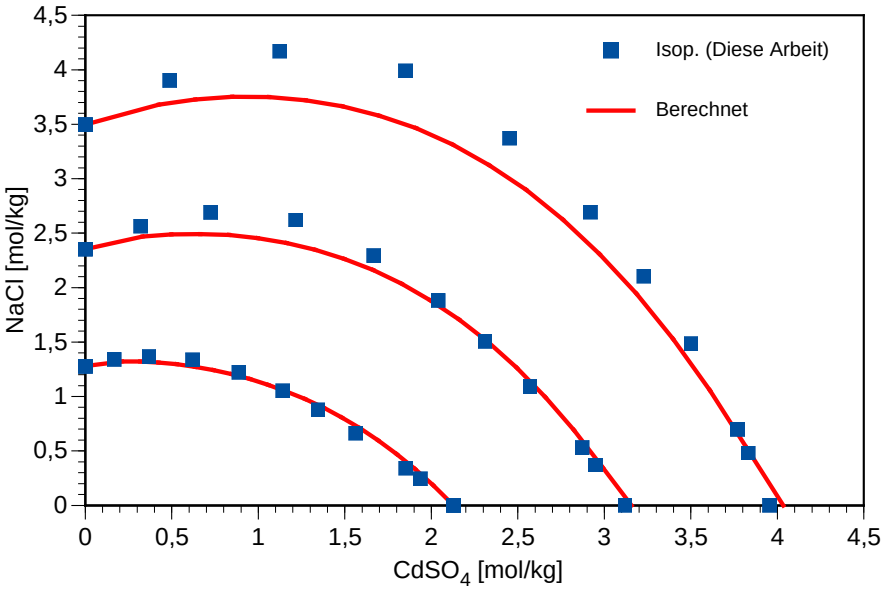


Abb. 7.21 Phasengleichgewichte im System $CdSO_4 - NaCl - H_2O$ bei 25 °C

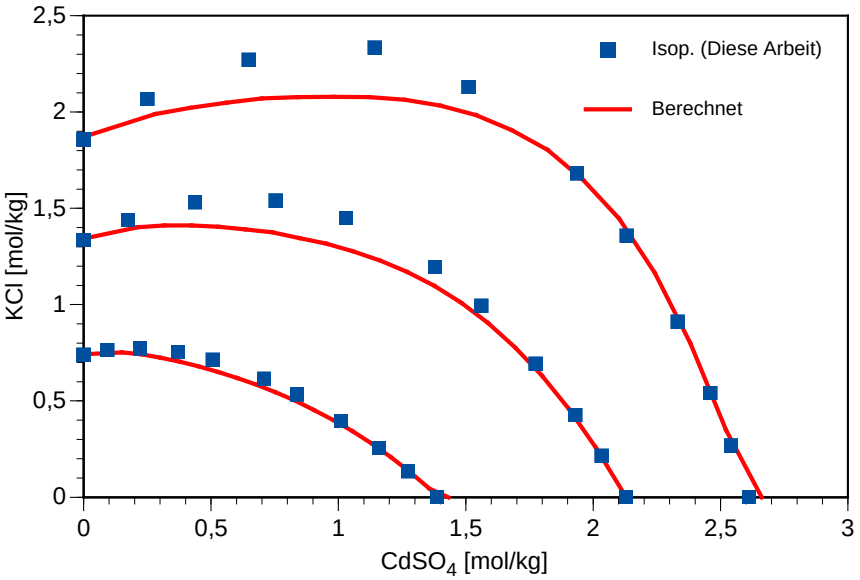


Abb. 7.22 Phasengleichgewichte im System $CdSO_4 - KCl - H_2O$ bei 25 °C

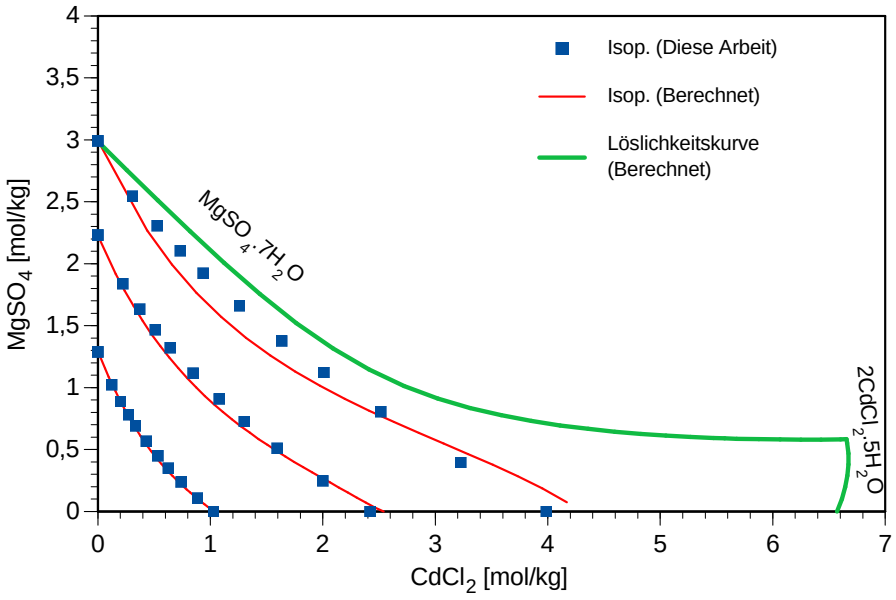


Abb. 7.23 Phasengleichgewichte im System $CdCl_2 - MgSO_4 - H_2O$ bei 25 °C

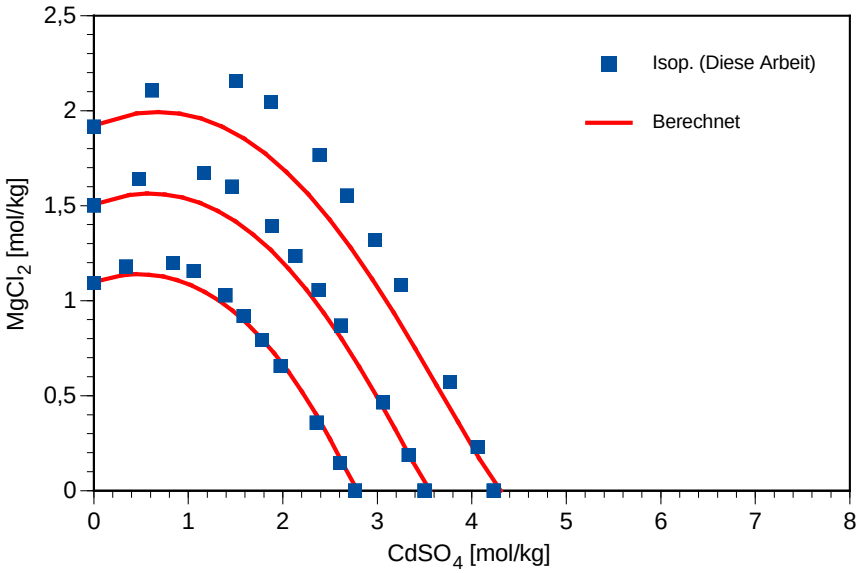


Abb. 7.24 Phasengleichgewichte im System $CdSO_4 - MgCl_2 - H_2O$ bei 25 °C

7.18 Die Systeme $NaClO_4 - H_2O$ und $LiClO_4 - H_2O$

Wechselwirkungskoeffizienten für die Ionenpaare Na-ClO_4 und Li-ClO_4 finden sich zwar auch in KIM und FREDERICK (1988), sie beruhen aber stets auf den geglätteten Werten aus HAMER und WU (1972), nicht auf den Originaldaten. Isopiestische Messdaten liegen hierzu von JONES (1947) im Konzentrationsbereich 0,2 bis 6,4 mol/kg ($NaClO_4$) bzw. 0,2 bis 4,2 mol/kg ($LiClO_4$) vor. Die isopiestischen Konzentrationen der Referenz-

lösungen (NaCl) wurden mithilfe der Regressionsfunktion in CLARKE und GLEW (1985) in Wasseraktivitäten und osmotische Koeffizienten umgewandelt. Zur Abdeckung von niedrigeren Konzentrationen wurde auf die Korrelation der osmotischen Koeffizienten gleich konzentrierter Natriumperchlorat- und Natriumchloridlösungen zurückgegriffen. Im Konzentrationsbereich von 0 bis 2 mol/kg ergibt sich ein linearer Zusammenhang zwischen den beiden Größen

$$\frac{\varphi_{NaCl}}{\varphi_{NaClO_4}} = 0{,}0241\, c_{NaClO_4} + 1 \qquad R^2 = 0{,}9878 \qquad (7.2)$$

der die ausreichend genaue Prognose von osmotischen Koeffizienten niedrig konzentrierter Natriumperchloratlösungen aus dem berechneten osmotischen Koeffizienten gleich konzentrierter Natriumchloridlösungen erlaubt (Abb. 7.25). Auch zwischen niedrig konzentrierten Lithiumperchlorat- und Natriumchloridlösungen ließ sich ein ähnlicher Zusammenhang herstellen (Abb. 7.27). Hier lautet die Beziehung

$$\frac{\varphi_{NaCl}}{\varphi_{LiClO_4}} = 0{,}0369 c_{LiClO_4}^2 - 0{,}1701 c_{LiClO_4} + 1 \qquad R^2 = 0{,}9962 \qquad (7.3)$$

Jeweils 20 äquidistant verteilte Werte für Lösungskonzentrationen zwischen 0,01 und 0,2 mol/kg $NaClO_4$/$LiClO_4$ wurden bei der Bestimmung der Ionenwechselwirkungsparameter (Tab. 7.14, S. 183) berücksichtigt. Mit ihrer Hilfe lassen sich die experimentellen Daten sehr gut nachvollziehen (Abb. 7.26, Abb. 7.28).

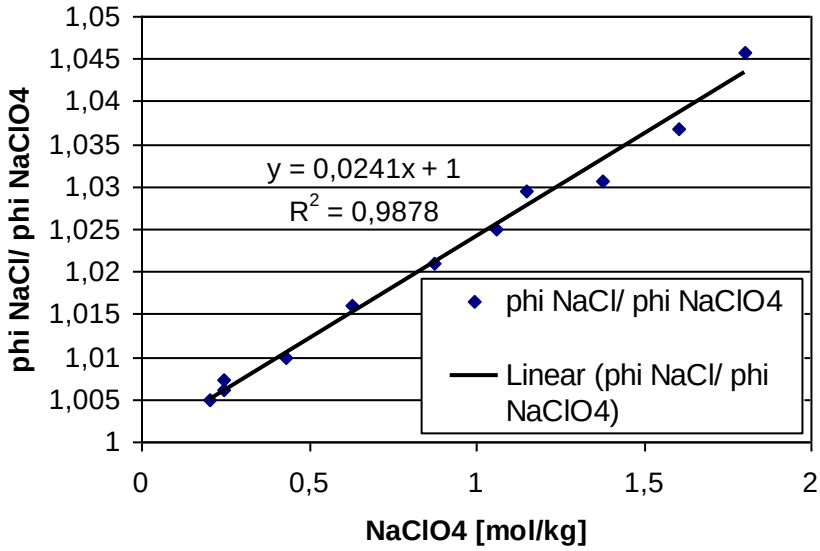


Abb. 7.25 Korrelation zwischen den Osmotischen Koeffizienten gleich konzentrierten Natriumchlorid- und Natriumperchloratlösungen

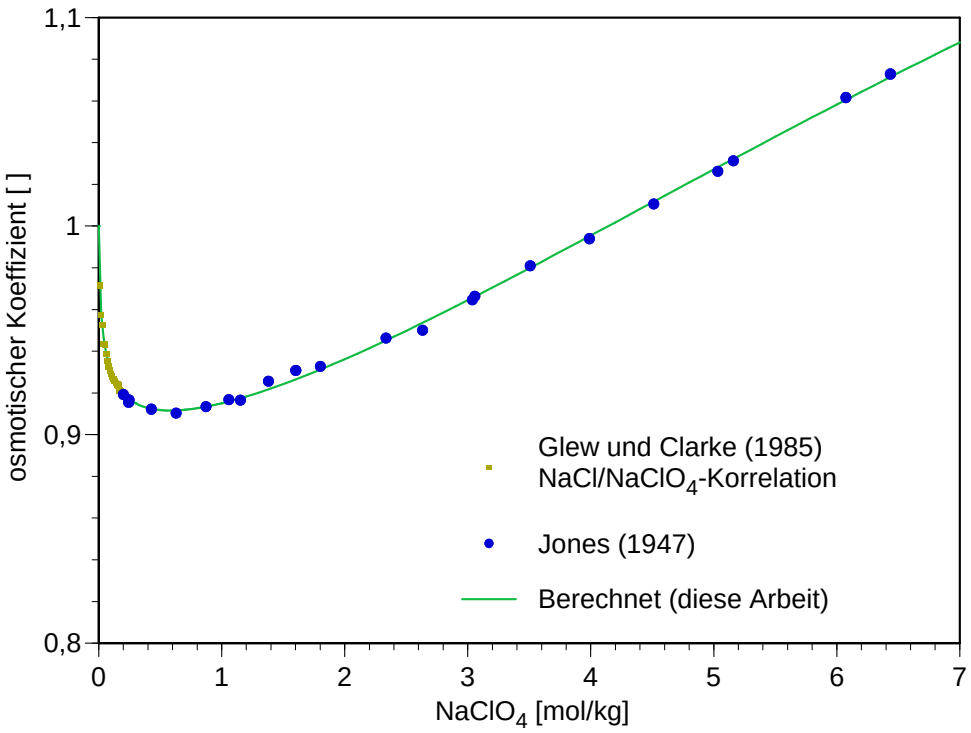


Abb. 7.26 Experimentelle und berechnete osmotische Koeffizienten im System $NaClO_4$ – H_2O bei 25 °C

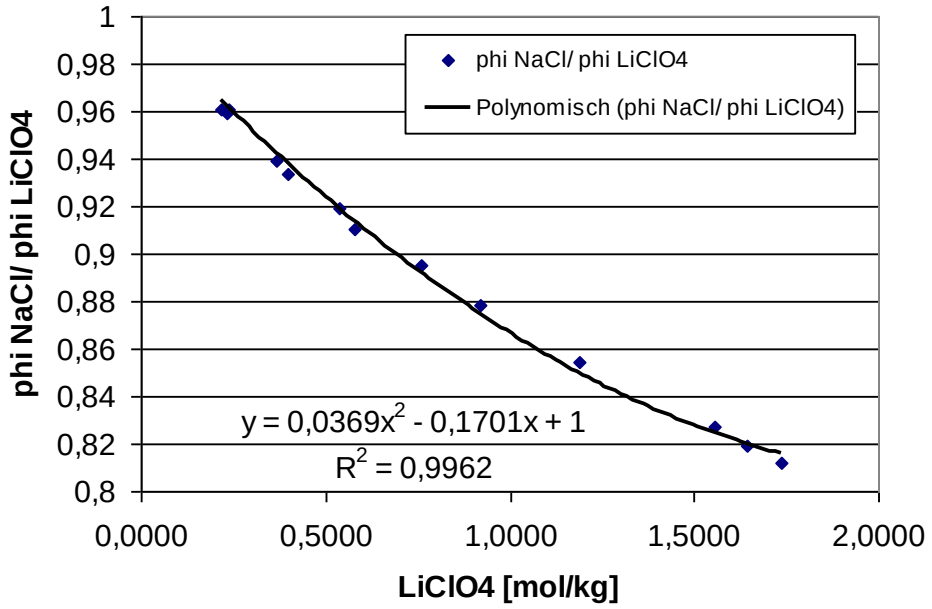


Abb. 7.27 Korrelation zwischen den osmotischen Koeffizienten gleich konzentrierter Natriumchlorid- und Natriumperchloratlösungen

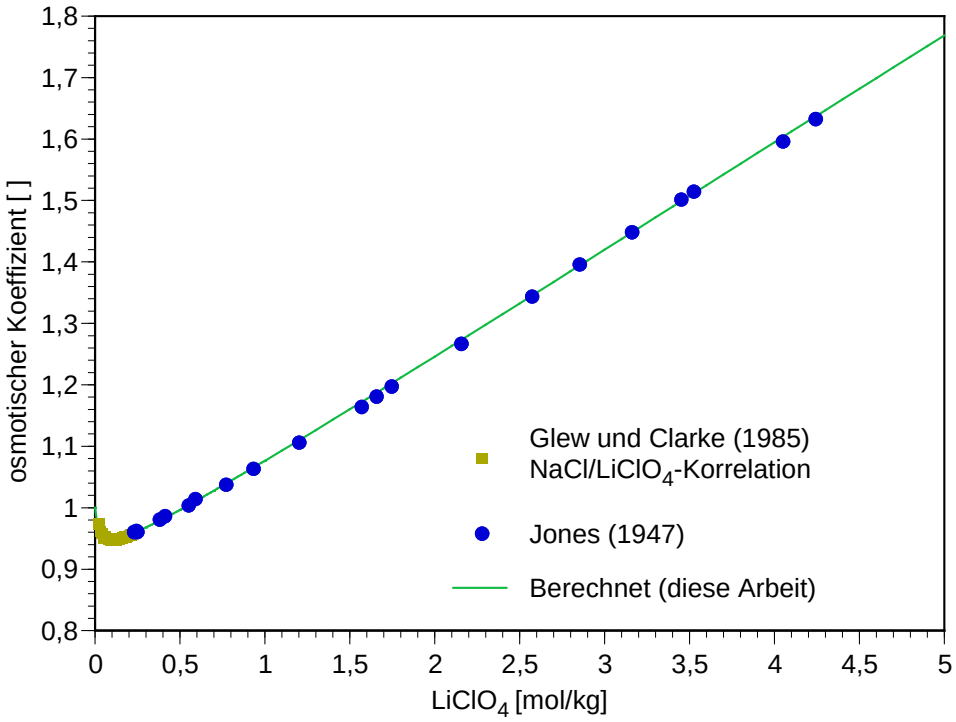


Abb. 7.28 Experimentelle und berechnete osmotische Koeffizienten im System $LiClO_4 – H_2O$ bei 25 °C

7.19 Das System NaCl – $NaClO_4$ – H_2O

Es zeigte sich, dass sich mit den binären Wechselwirkungsparametern das Löslichkeitssystem NaCl – $NaClO_4$ – H_2O (ŠEVČUK 1959) zumindest bis zu einer Perchloratkonzentration von 9 mol/kg sehr gut beschreiben ließ (Abb. 7.29). Auf den Einsatz ternärer Parameter wurde deshalb hier wie auch für das analoge System mit Lithium, für das keine Messdaten im relevanten Konzentrationsbereich vorliegen, verzichtet.

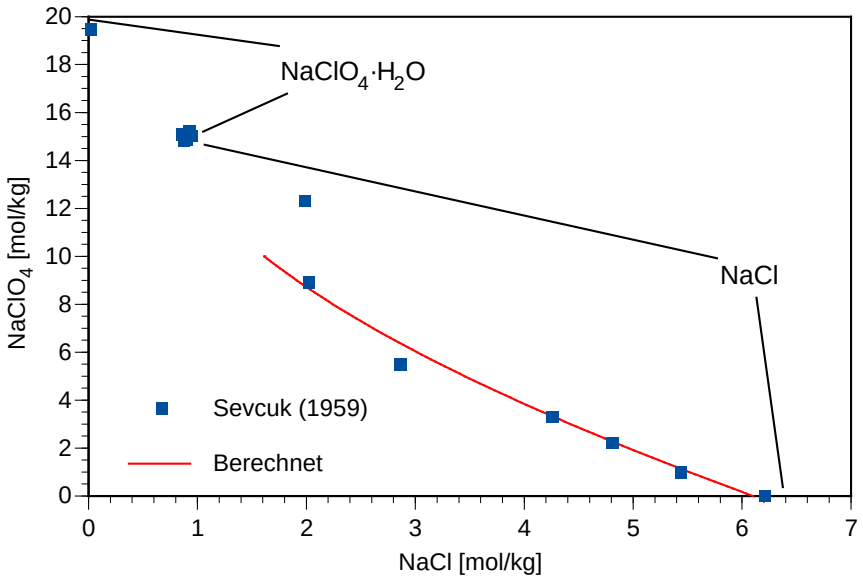


Abb. 7.29 Experimentelle und berechnete Phasenlöslichkeiten im System NaCl – $NaClO_4$ – H_2O bei 25 °C

7.20 Ergebnisübersicht

Die folgenden Tabellen fassen die Ergebnisse dieses Kapitels zusammen.

Tab. 7.14 Binäre Ionenwechselwirkungskoeffizienten für Cadmium und einige Perchlorate

Ionenpaar	$\beta^{(0)}$	$\alpha^{(1)}$	$\beta^{(1)}$	$\alpha^{(2)}$	$\beta^{(2)}$	$C\gamma$
$Cd^{2+} - Cl^-$	-0,04008	2,5	-3,1761	12	-44,9301	0,00188
$Cd^{2+} - SO_4^{2-}$	0,22487	1,4	2,3385	12	-59,824	0,001302
$Cd^{2+} - ClO_4^-$	0,38620	2	2,04634			0,008152
$Na^+ - ClO_4^-$	0,05796	2	0,27262			-0,00080
$Li^+ - ClO_4^-$	0,21091	2	0,34245			-0,00135

Tab. 7.15 Ternäre Ionenwechselwirkungskoeffizienten für Cadmium und einige Perchloratsysteme

Ionenpaar	Ψ	θ
$Cd^{2+} - Na^+$		-0,06474
$Cd^{2+} - K^+$		-0,06308
$Cd^{2+} - Mg^{2+}$		-0,41211
$Cd^{2+} - Ca^{2+}$		-0,26274
$Cd^{2+} - Cl^- - SO_4^{2-}$	-0,00463	–
$Cd^{2+} - Na^+ - SO_4^{2-}$	0,01089	–
$Cd^{2+} - K^+ - SO_4^{2-}$	-0,03170	–
$Cd^{2+} - Mg^{2+} - SO_4^{2-}$	0,13094	–
$Cd^{2+} - Ca^{2+} - SO_4^{2-}$	0,11727	–
$Cd^{2+} - Na^+ - Cl^-$	-0,01935	–
$Cd^{2+} - K^+ - Cl^{--}$	-0,03826	–
$Cd^{2+} - Mg^{2+} - Cl^{--}$	-0,03701	–
$Cd^{2+} - Ca^{2+} - Cl^{--}$	-0,03212	–
$Na^+ - Cl^- - ClO_4^-$	0	0
$Li^+ - Cl^- - ClO_4^-$	0	0

Tab. 7.16 Löslichkeitskonstanten cadmiumhaltiger Festphasen

Festphase	$\log K$
$2CdCl_2 \cdot 5H_2O$	-4,05
$CdCl_2 \cdot H_2O$	-1,736
$3CdSO_4 \cdot 8H_2O$	-5,858
$CdCl_2 \cdot 2NaCl\ 3H_2O$	-0,64
$CdCl_2 \cdot 4KCl$	-0,96
$CdCl_2 \cdot KCl \cdot H_2O$	-3,04
$CdCl_2 \cdot 2MgCl_2 \cdot 12H_2O$	5,4
$CdCl_2 \cdot 2CaCl_2 \cdot 12H_2O$	5,0
$CdSO_4 \cdot Na_2SO_4 \cdot 2H_2O$	-3,39
$3CdSO_4 \cdot K_2SO_4 \cdot 5H_2O$	-9,19
$2CdSO_4 \cdot 2K_2SO_4 \cdot 3H_2O$	-9,18

8 Thermodynamisches Modell für Zink in salinaren Lösungen

8.1 Das binäre System $ZnCl_2 – H_2O$

8.1.1 Dampfdruckmessungen

Dampfdruck- und isopiestische Messungen lagen von einer Reihe Autoren vor (Tab. 8.1). Die Dampfdruckmessungen von ISHIKAWA und TAKAI (1937) weichen stark von den Ergebnissen der anderen Autoren ab und wurden nicht in die Parameterauswertung einbezogen. Bei der Arbeit von DIESNIS (1935) wurden die Konzentrationen der untersuchten gesättigten Lösung nicht bestimmt. Die anderen Messdaten stimmen bei hohen Konzentrationen gut überein. Bei $ZnCl_2$-Gehalten unter 2,5 mol/kg machen sich allerdings z. T. signifikante Abweichungen bemerkbar, die sich nach RARD und MILLER (1989) z. T. auf nicht-stöchiometrische Zinkchlorid-Lösungen zurückführen lassen. Da konzentrierte Zinkchloridlösungen zur Hydrolyse neigen, sind kommerziell erhältliche Zinkchloride häufig durch Oxide verunreinigt und damit nicht exakt stöchiometrisch. Es ist nicht in jedem Falle möglich nachzuvollziehen, ob die bei den verschiedenen Autoren eingesetzten Lösungen stöchiometrisch waren. Falls nicht anders erwähnt, wurden alle in den Quellen angegebenen Messwerte in die Parameterbestimmung einbezogen.

Tab. 8.1 Frühere isopiestische Messungen an $ZnCl_2$-Lösungen bei 25,0 °C

Frühere Arbeit	Anzahl der Messpunkte	Konzentrationsbereich [mol/kg]
DIESNIS (1935)	1	gesättigt
ISHIKAWA und TAKAI (1937)*	5	0,52 – 3,15
ROBINSON und STOKES (1940)	28	0,11 – 3,19
STOKES (1948)	19	3,35 – 23,19
PAN (1966)	19	0,16 – 2,42
RARD und MILLER (1989)	86	0,31 – 13,10
MILADINOVIC et al. (2003)	15	0,49 – 2,38
Diese Arbeit	32	0,54 – 13,20

* Dampfdruckmessung

8.1.2 Potentiometrische Messungen

Auch potentiometrische Messdaten liegen in großer Zahl vor (Tab. 8.2). Die Messwerte stimmen weitgehend miteinander überein. Differenzen ergeben sich vor allem bei kleineren Konzentrationen (Abb. 8.3). Folgende Daten wurden nicht berücksichtigt:

- Einige ältere Messungen sind bei GETMAN (1931b) aufgeführt. Sie sind eher von historischem Interesse.
- Von HARRIS und PARTON (1940) liegen nur geglättete Daten, nicht aber die primären Messwerte vor.
- Die Potentiale der Konzentrationszellen von EGAN und PARTINGTON (1943) sowie AGNEW und PATERSON (1978) beziehen sich jeweils auf das nicht experimentell bestimmte Potential einer Zinkchloridlösung bestimmter Konzentration. Zudem liegen die Lösungskonzentrationen nur als Molaritäten ohne Dichten vor. Eine Umrechnung in Molalität ist nur mit Qualitätsverlust möglich.
- Ebenfalls nicht auswertbar waren die Messungen an einer Zelle mit Übergangspotential (MASAKI, 1932).
- Ein Vergleich der Daten zeigt, dass die Ergebnisse von GETMAN (1931b) und HORSCH (1919) stark von denen der anderen Arbeiten abweichen. Sie werden bei der Parameterbestimmung nicht berücksichtigt.

Tab. 8.2 Potentiometrische Messungen an Zinkchloridlösungen

Zinkelektrode	Gegenelektrode	Quelle
Zn-Metall	AgCl | Ag	HORSCH (1919)
Zn(Hg, 2-Phasen)	AgCl | Ag	SCATCHARD und TEFFT (1930)
Zn-Metall	$HgCl_2$ | Hg	GETMAN (1931b)
Zn(Hg, 2-Phasen)	$HgCl_2$ | Hg	BRÜLL (1934a)
Zn(Hg, 10%)	$HgCl_2$ | Hg	ISHIKAWA UND TAKAI (1937)
Zn(Hg x)	AgCl | Ag	HARRIS und PARTON (1940)
Zn(Hg, 2-Phasen)	AgCl | Ag	ROBINSON und STOKES (1940)
Zn(Hg, 2-Phasen)	AgCl | Ag	LUFULLAH et al. (1976)

8.1.3 Auswertung

Wie schon frühere Untersuchungen zeigten (HERBERT und MÖNIG, 1996), ist es nicht möglich, einen einzigen Pitzer-Parametersatz ohne explizite Berücksichtigung der Komplexbildung zu entwickeln, mit dem sich der gesamte Konzentrationsraum von $ZnCl_2$-Lösungen (0 bis über 30 mol/kg) befriedigend beschreiben lässt. Gerade die hochkonzentrierten Lösungen sind eher als Salzhydratschmelzen anzusprechen. Freies Wasser ist dort kaum noch vorhanden, so dass auch die Grundlage des Pitzer-Modells, die Debye-Hückel-Theorie für ionischen Wechselwirkungen in wässrigen Medien, nicht mehr sinnvoll angewendet werden kann. Dennoch gibt es erfolgreiche Versuche mit erweiterten Pitzer-Ansätzen, den gesamten Konzentrationsraum zu beschreiben (ANSTISS und PITZER 1991). Die so erstellten Formalismen haben mit der physikalischen Realität aber nichts mehr gemeinsam.

Auswertet wurden die vorliegenden Messdaten nur bis zu einer Konzentration von 6 mol/kg. Dies entspricht in etwa der höchsten Chloridkonzentration, die im hexären System der ozeanischen Salze üblicherweise anzutreffen ist (gesättigte $MgCl_2$-Lösung). Entsprechend früherer Erfahrungen lässt sich die Modellierbarkeit von Zinkchloridlösungen erheblich verbessern, wenn auch die Parameter $\alpha^{(1)}$ und $\alpha^{(2)}$ optimiert werden. Als optimale Werte erhielten wir $\alpha^{(1)} = 2$ und $\alpha^{(2)} = 2{,}5$ (Tab. 8.3).

Tab. 8.3 Ionenwechselwirkungsparameter für Zinkchlorid

Ionenpaar	$\beta^{(0)}$	$\alpha^{(1)}$	$\beta^{(1)}$	$\alpha^{(2)}$	$\beta^{(2)}$	$C\gamma$
$Zn^{2+} - Cl^-$	0,06522	2	5,5187	2,5	-4,3578	0,00132

Die Übereinstimmung zwischen den gemessen und den modellierten osmotischen Koeffizienten (Abb. 8.1, Abb. 8.2) und Aktivitätskoeffizienten (Abb. 8.3) ist gut bis sehr gut. Lediglich bei Konzentrationen über 5 mol/kg sowie zwischen 1 und 2 mol/kg $ZnCl_2$ (osmotische Koeffizienten) sind kleinere Abweichungen bemerkbar.

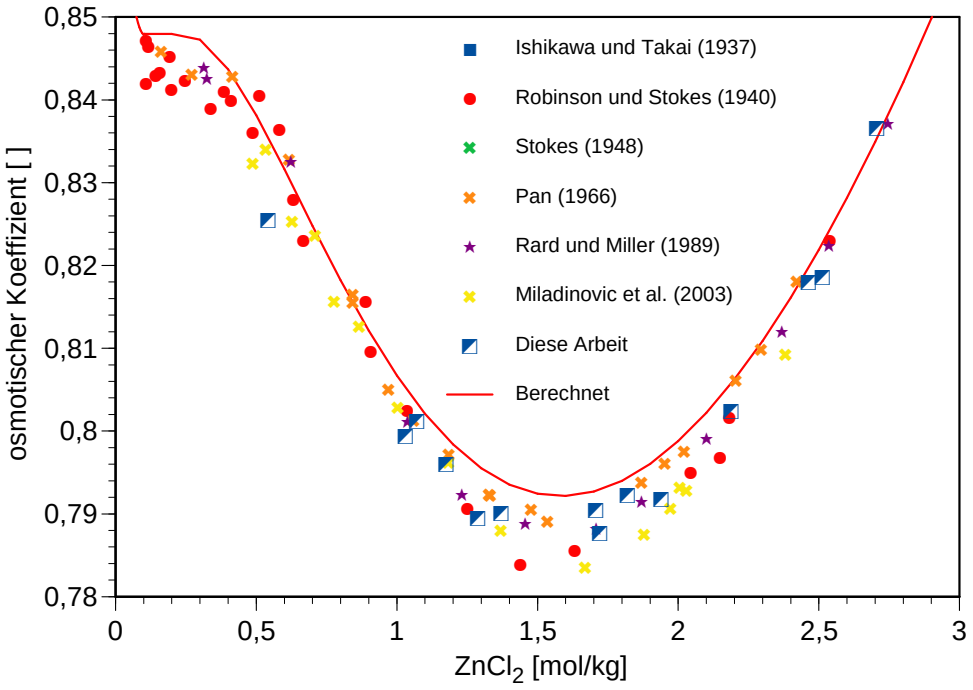


Abb. 8.1 Experimentelle und berechnete osmotische Koeffizienten im System $ZnCl_2 - H_2O$ bis 3 mol/kg

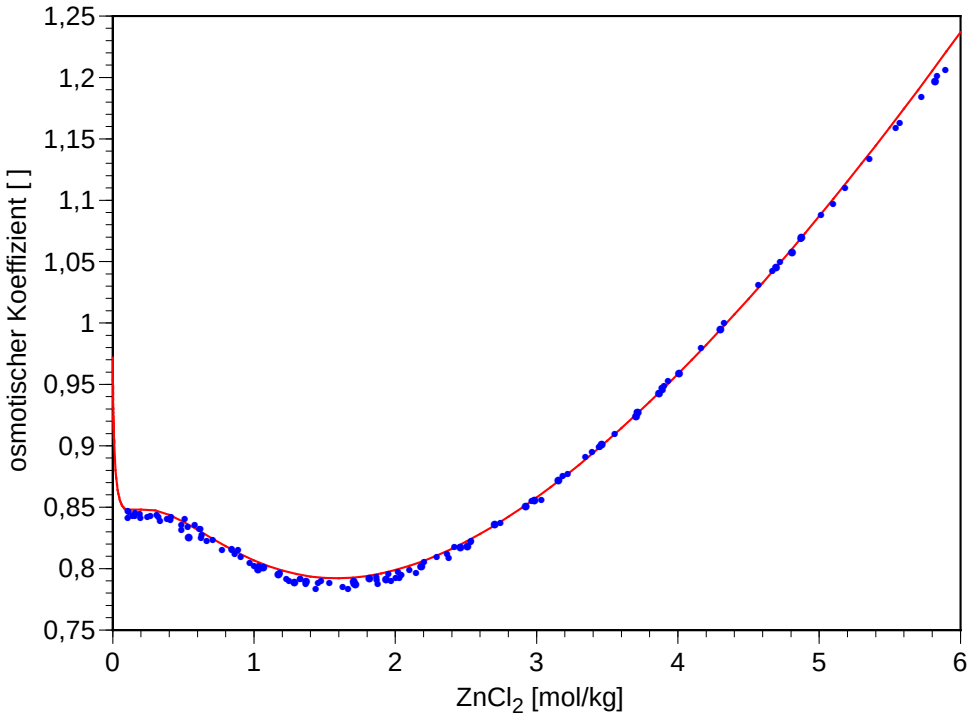


Abb. 8.2 Isopiestisch bestimmte (Punkte) und berechnete (Linie) osmotische Koeffizienten im System $ZnCl_2 - H_2O$ bis 6 mol/kg

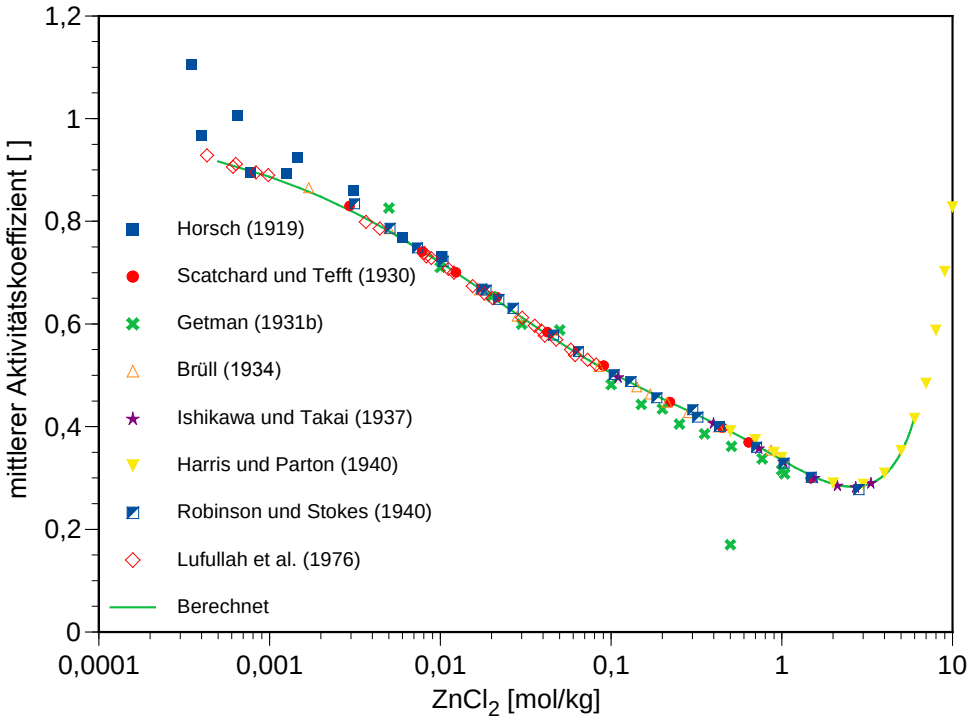


Abb. 8.3 Experimentelle und berechnete mittlere Aktivitätskoeffizienten im System $ZnSO_4 - H_2O$ bei 25 °C

8.1.4 Festphasen

Zinkchlorid ist eines der am besten löslichen anorganischen Salze. Der Zinkchloridgehalt der gesättigten hoch viskosen Lösung, wenn man bei einem Wasser/Salz-Verhältnis von knapp über Eins noch von einer solchen sprechen kann, liegt bei 25 °C in der Größenordnung von etwa 80 – 81 Gew.-%, entsprechend etwa 30 mol/kg. Über den Charakter des bei 25 °C auftretenden Feststoffes herrscht in der Literatur keine Einigkeit (vgl. ZDANOVSKIJ et al., 1963). Die Löslichkeitsuntersuchungen von DIETZ (1899), MYLIUS und DIETZ(1905) sowie ISHIKAWA et al. (1932) weisen darauf hin, dass bis 26 °C $ZnCl_2 \cdot 1{,}5H_2O$ auftritt, ab 26 bis etwa 28 °C $ZnCl_2 \cdot H_2O$ und darüber wasserfreies $ZnCl_2$. Je nach Versuchsführung wird bei 25 °C eine dieser drei Formen gefunden. Ihre Löslichkeit unterscheidet sich dabei nur geringfügig. Auf eine genauere Auswertung verzichten wir an dieser Stelle, da eine thermodynamische Modellierung gesättigter Zinkchloridlösungen mit dem entwickelten Parametersatz weder geplant noch möglich ist.

8.2 Das binäre System $ZnSO_4 - H_2O$

8.2.1 Dampfdruckmessungen

Es liegt eine große Zahl von isopiestischen und direkten Dampfdruckmessungen vor. Sie sind in Tab. 8.4 zusammengefasst. Wie schon weiter oben erläutert ist die Übereinstimmung der Messdaten untereinander sehr gut. Die von uns neu eingefügten Daten gliedern sich sehr gut ein.

Folgende Arbeiten wurden bei der Parameterberechnung nicht berücksichtigt: Der Messpunkt von DIESNIS (1935) für den Dampfdruck einer gesättigten Lösung lag nach Berücksichtigung der weiter unten abgeleiteten Löslichkeit von ZnSO4 erheblich über den anderen Messwerten. Die Werte von LIBUŚ et al. (1980) liegen bei allen Konzentrationen systematisch tiefer. Sie werden bei der Parameterbestimmung ebenso wenig berücksichtigt wie die stark streuenden Werte von OJKOVA et al. (1974) und die abweichenden Dampfdruckmessungen von TARTAR et al. (1941). ROBINSON und JONES (1936) veröffentlichten nicht die von ihnen experimentell bestimmten 62 isopiestischen Konzentrationspaare, sondern nur osmotische Koeffizienten für geglättete interpolierte Zinksulfatkonzentrationen. Diese Daten wurden in ROBINSON und STOKES (1965) nochmals korrigiert. Da die Rohdaten weiterhin fehlen, muss eine Auswertung unterbleiben. APELBLAT (1992) untersuchte die Dampfdrücke von gesättigten Zinksulfatlösungen u. a. auch bei 298.15 K, gab aber keine Konzentration an. BALAREW und OJKOVA (1975) gaben nur die ermittelten Wasseraktivitäten, nicht aber die isopiestischen Konzentrationen der Referenzlösung an. Die Werte streuen zudem stark. In der Publikation von BALAREW und OJKOVA (1975) findet sich nur eine graphische Darstellung der isopiestischen Messdaten. Von FILIPPOV et al. (1985) wurden nur die berechneten osmotischen Koeffizienten angegeben. Es finden sich keine Informationen über die eingesetzten Referenzlösungen und ihre Gleichgewichtskonzentrationen. GUENDOUZI et al. (2003) führten hygrometrische Wasseraktivitätsmessungen durch. Ihre so bestimmten Wasseraktivitäten werden nur anhand interpolierter Konzentrationen angegeben. Die Messungen von AWAKURA et al. (1984) erschienen nur in graphischer Form und später in einem Privatdruck (MAJIMA et al. 1988), der erst nach der Parameterbestimmung zur Verfügung stand. Auch die Messwerte von NINKOWIĆ et al. (2007) standen erst nach der Parameterentwicklung zur Verfügung. Sie reihen sich aber genau in die Werte früherer Messungen ein und führen nicht zu signifikant veränderten Parametern.

Tab. 8.4 Frühere Dampfdruckbestimmungen von $ZnSO_4$-Lösungen bei 25,0 °C

Frühere Arbeit	Anzahl der Messpunkte	Methode	Konzentrationsbereich [mol/kg]
DIESNIS (1935)	1	direkt	gesättigt
ROBINSON und JONES (1936)**	62	isopiestisch	0,1 – 3,6)**
TARTAR et al. (1941)	4	direkt	0,5 – 2
GROENEVELD (1956)*	6	direkt	0,85 – 3,93
OJKOVA et al. (1974)	8	isopiestisch	1,16 – 3,13
BALAREW und OJKOVA (1975)	4	isopiestisch	1,14 – 2,42
LIBUŚ et al. (1980)	20	isopiestisch	0,11 – 3,78
MAJIMA et al.(1988)**	8	isopiestisch	0,25 – 2,50)**
FILIPPOV et al. (1985)	5	isopiestisch	0,64 – 0,92
APELBLAT (1992)	1	Evaporimeter	gesättigt
ALBRIGHT et al. (2000)	76	isopiestisch	0,10 – 4,31
PROSKURINA (2001)	1	isopiestisch	3,13
MILADINOVIĆ et al. (2002)	20	isopiestisch	1,35 – 3,02
MILADINOVIĆ et al. (2003)	17	isopiestisch	0,64 – 2,60
GUENDOUZI et al. (2003)**	16	Evaporimeter	0,2 – 3,0)**
NINKOWIĆ et al. (2007)	14	isopiestisch	1,2 – 2,9
Diese Arbeit	16	isopiestisch	1,39 – 4,19

* Dampfdruckmessung ** interpolierte Werte

8.2.2 Potentiometrische Messungen

Tab. 8.5 fasst die früher durchgeführten potentiometrischen Arbeiten zusammen, die Eingang in die Parameterbestimmung gefunden haben.

Folgende Messungen wurden nicht berücksichtigt: Die Daten von GÓMEZ HERRERA et al. (1944) liegen nur für molaren Konzentrationen vor. Die Messungen von ESPARZA et al. (1993) wurden in einer Konzentrationszelle ohne Übergang durchgeführt. Die Messwerte beziehen sich auf die Aktivität der Zinksulfatlösung in der Referenzzelle, die nicht angegeben ist. Die Messungen von ARVIA (1955) weichen bei geringen Konzentrationen sehr stark von den anderen Messwerten ab. Messungen mit $ZnSO_4 < 0{,}02$ werden daher nicht berücksichtigt. Ebenso wie Arvia arbeiteten auch MASAKI und IKKATAI (1932) mit einer $Hg_2SO_4|Hg$-Referenzelektrode. Auch hier weichen die Messdaten für kleinere Zinksulfatkonzentrationen (hier <0,06 mol/kg) deutlich ab. Es ist etwa die Konzentration, ab der sich laut Angaben der Autoren die Eigenlöslichkeit von Hg_2SO_4

bemerkbar macht. Die gemessenen Zellspannungen von STERNBERG und DRĂGĂNOIU (1984) liegen nur als Differenz zu einem nicht genannten Standardzellpotential vor. Die Werte werden nicht verwendet. Ebenfalls ausgeschlossen wurden die stark streuenden Messwerte von STERNBERG et al. (1980).

Tab. 8.5 Potentiometrische Messungen an Zinksulfatlösungen

Quelle	Zinkelektrode	Gegenelektrode
BRAY (1927)	Zn(Hg 2-Phasen)	$PbSO_4$ | Pb(Hg, 2-Phasen)
COWPERTHWAITE und LA MER (1931)	Zn(Hg 2-Phasen)	$PbSO_4$ | Pb(Hg, 2-Phasen)
MASAKI und IKKATAI (1932)	Zn(Hg 2-Phasen)	Hg_2SO_4 | Hg
KIELLAND (1936)	Zn(Hg 2-Phasen)	$PbSO_4$ | Pb(Hg, 2-Phasen)
ARVIA (1955)	Zn(Hg 2-Phasen)	Hg_2SO_4 | Hg
RASAIAH (1965)	Zn(Hg 2-Phasen)	$PbSO_4$ | Pb(Hg, 2-Phasen)
STERNBERG et al. (1980)	Zn	$PbSO_4$ | Pb
STERNBERG und DRĂGĂNOIU (1984)	Zn(Hg 2-Phasen)	Hg_2SO_4 | Hg

Folgende Untersuchungen wurden ebenfalls nicht berücksichtigt, da es sich um Messungen mit Übergangspotential handelt: HASS und JELLINEK (1932), WOLTEN und KING (1949), PURSER und STOKES (1951), LANG und KING (1954).

Die Messwerte von MALATESTA und ZAMBONI (1997) stammen zwar ebenfalls aus einer Konzentrationszelle mit Übergangspotential, sie decken aber gerade den sonst wenig untersuchten untersten Konzentrationsbereich gut ab.

8.2.3 Auswertung

Die thermodynamischen Eigenschaften von Zinksulfatlösungen wurden auch von ALBRIGHT et al. (2000) eingehend untersucht. In ihrem Übersichtsartikel werden Parameter für eine erweiterte Pitzer-Gleichung abgeleitet, die jedoch mit dem originalen Formalismus nicht kompatibel sind. Die Parameter wurden deshalb neu bestimmt (Tab. 8.9). Es erwies sich dabei als vorteilhaft den Wert für $\alpha^{(2)}$ geringfügig auf 20 (statt 14) zu erhöhen. Hierdurch ließ sich eine erheblich bessere Beschreibung des unteren Konzentrationsbereiches erreichen. Die Übereinstimmung zwischen experimentellen und berechneten Werten ist über den gesamten Konzentrationsbereich gut bis sehr

gut. Stärkere Abweichungen sind nur bei übersättigten Zinksulfatlösungen (> 3,5 mol/kg) zu beobachten (Abb. 8.4, Abb. 8.5).

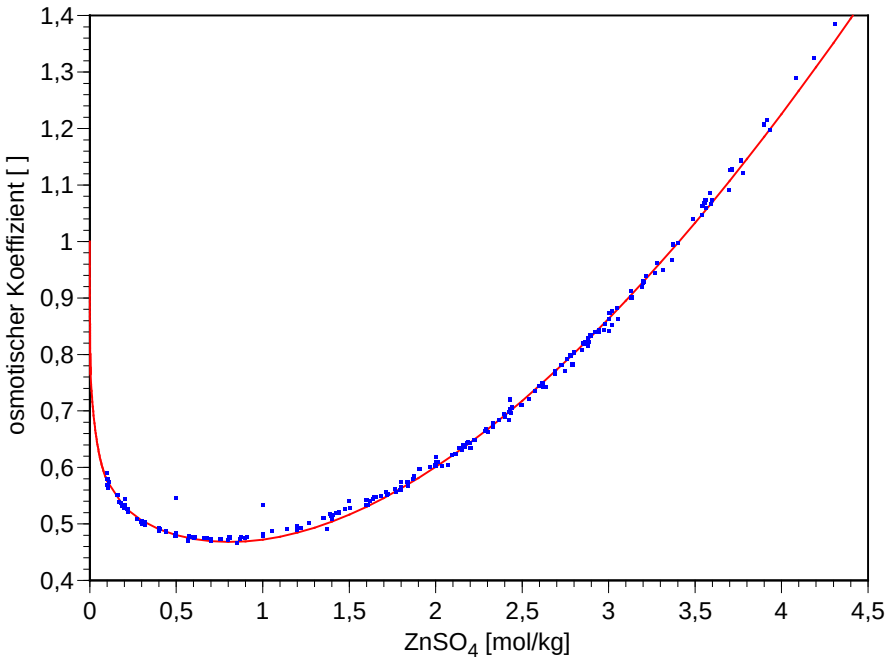


Abb. 8.4 Experimentelle (Punkte) und berechnete (Linie) osmotische Koeffizienten im System $ZnSO_4 - H_2O$ bei 25 °C

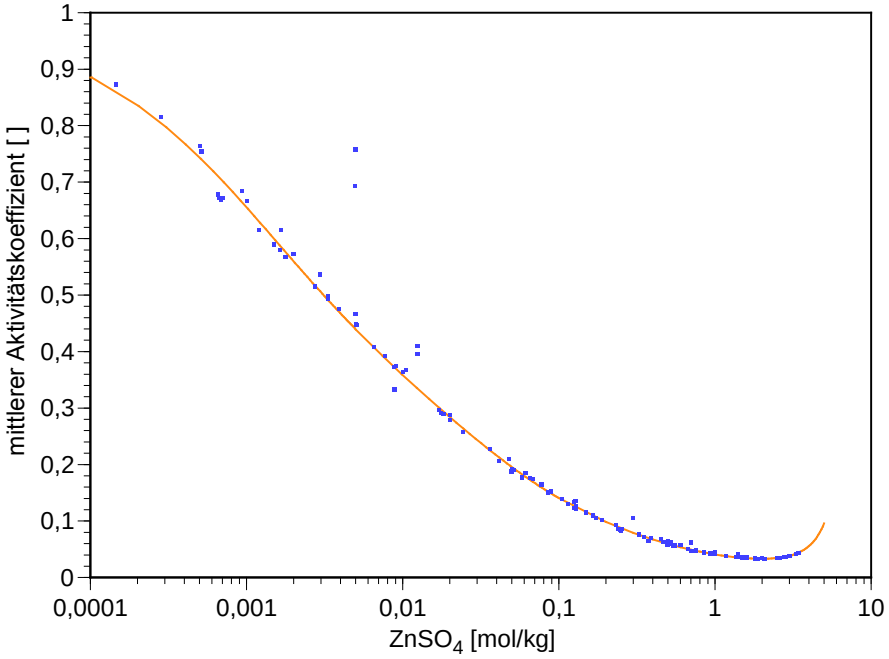


Abb. 8.5 Experimentelle (Punkte) und berechnete (Linien) mittlere Aktivitätskoeffizienten im System $ZnSO_4 - H_2O$ bei 25 °C

8.2.4 Festphasen

Bei 25 °C steht eine gesättigte Zinksulfatlösung mit dem thermodynamisch stabilen Bodenkörper Goslarit ($ZnSO_4 \cdot 7H_2O$) im Gleichgewicht. Etwa bei 38 – 39 °C verliert die Verbindung ein Hydratwasser und geht in Bianchit ($ZnSO_4 \cdot 6H_2O$) über. Letzteres kann metastabil auch bei 25 °C auftreten. Wann es zum Übergang zu Gunningit ($ZnSO_4 \cdot H_2O$) kommt, ist in der Literatur umstritten. Die angegeben Messwerte reichen von 48 bis etwa 70 °C. In einer kritischen Zusammenstellung leiteten ZDANOVSKIJ et al. (1963) einen Wert von 51,5 °C ab. Als metastabile Phasen können zusätzlich noch $ZnSO_4 \cdot 4H_2O$ und $ZnSO_4 \cdot 2H_2O$ auftreten. Das als Mineralphase Zincosit bekannte wasserfreie Zinksulfat $ZnSO_4$ tritt unter Normalbedingungen nicht auf.

Für die Löslichkeit von $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ bei 25,0 °C wurden die in Tab. 8.7 aufgeführten Werte gefunden. Als Mittelwert ergibt sich 3,573 ± 0,007 mol/kg. Bei dieser Konzentration errechnet sich mit den obigen Parametern ein mittlerer Aktivitätskoeffizient $\gamma_\pm$ von 0,0465 und eine Wasseraktivität a_W von 0,8725, so dass sich für die Löslichkeitskonstante von Goslarit ergibt:

$$\log K\ (ZnSO_4 \cdot 7H_2O) = -1{,}9744$$

Das bei 25 °C nur metastabile Bianchit, $ZnSO_4 \cdot 6H_2O$ weist eine Löslichkeit von 3,94 ± 0,01 mol/kg auf (Tab. 8.6). Bei einem mittlerem Aktivitätskoeffizienten von 0,0536 und einer Wasseraktivität von 0,8442 folgt eine Löslichkeitskonstante von

$$\log K\ (ZnSO_4 \cdot 6H_2O) = -1{,}859$$

Tab. 8.6 Löslichkeit von Bianchit, $ZnSO_4 \cdot 6H_2O$ in Wasser bei 25 °C

$ZnSO_4$ [Gew.-%]	**$ZnSO_4$ [mol/kg]**	**Quelle**
38,93	3,948	COHEN und SINNIGE (1909)
38,80	3,927	BURY (1924) 24,90 °C
38,86	3,937	BURY (1924) 25,18 °C
39,9 ± 0,1	**3,94 ± 0,01**	**Mittelwert**

Tab. 8.7 Löslichkeit von Goslarit, $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ in Wasser bei 25 °C

$ZnSO_4$ [Gew.-%]	$ZnSO_4$ [mol/kg]	Quelle
35,30	3,379	TOBLER (1855)
36,67	3,586	COHEN (1900)
36,12	3,502	COHEN und SINNIGE (1909)
37,00	3,638	LIPSCOMB und HULETT (1916)
36,49	3,559	COHEN und HETTERSCHIJ (1925)
36,22	3,517	CAVEN und JOHNSTON (1928)
36,70	3,591	PALITZSCH (1928)
36,60	3,576	CAVEN und GARDNER (1933)
36,67	3,586	SCHRÖDER (1936)
36,72	3,594	HILL und TAYLOR (1938)
36,80	3,606	COPELAND und SHORT (1940)
36,40	3,545	D'ANS und KAUFMANN (1957)
36,63	3,580	SHEVCHUK und KOST' (1967)
36,49	3,559	SHEVCHUK und MOSHINSKI (1969)
36,37	3,540	BALAREV et al. (1973)
36,69	3,590	OJKOVA et al. (1976)
36,74	3,597	BURSA und STANISZ-LEWICKA (1981)
36,60	3,576	FILIPPOV et al. (1982)
36,63	3,580	FILIPPOV et al. (1985)
36,52	3,563	PROSKURINA et al. (2001)
36,58 ± 0,05	**3,573 ± 0,007**	**Mittelwert**

8.3 Das binäre System $Zn(ClO_4)_2 - H_2O$

Auch zu diesem System veröffentlichten KIM und FREDERICK (1988) Ionenwechselwirkungskoeffizienten auf der Basis geglätteter Daten aus GOLDBERG (1981). Primäre Messdaten wurden erstmals von STOKES und LEVIEN (1946) veröffentlicht. Aus dieser Arbeit verwendeten wir nur die isopiestischen Daten, während die potentiometrischen Messungen, die in Zellen mit Übergangspotential gewonnen wurden, verworfen. Stokes und Levien verwendeten Kaliumchlorid und Schwefelsäure als Referenzlösungen, deren Konzentrationen wir mit Hilfe der Regressionsfunktionen von ARCHER (1999) bzw. RARD et al. (1976) und RARD (1983) in Wasseraktivitäten umrechneten. Weitere Messdaten stammen von LIBUS und SADOWSKA (1970), jedoch gaben sie nur

die bereits ausgerechneten Wasseraktivitäten an, nicht isopiestische Konzentrationen der Referenzlösungen. Wir verzichteten daher auf eine Auswertung ihrer Messwerte.

Die Übereinstimmung zwischen den Messwerten von STOKES und LEVIEN (1946) und den mit den neu bestimmten Ionenwechselwirkungsparametern

$\beta^{(0)} = 0{,}51678$

$\beta^{(1)} = 1{,}6891$

$C^{\gamma} = 0{,}00303$

berechneten osmotischen Koeffizienten ist sehr gut. Oberhalb 2 mol/kg $Zn(ClO_4)_2$ weichen die Ergebnisse von LIBUS und SADOWSKA (1970) deutlich ab (Abb. 8.6).

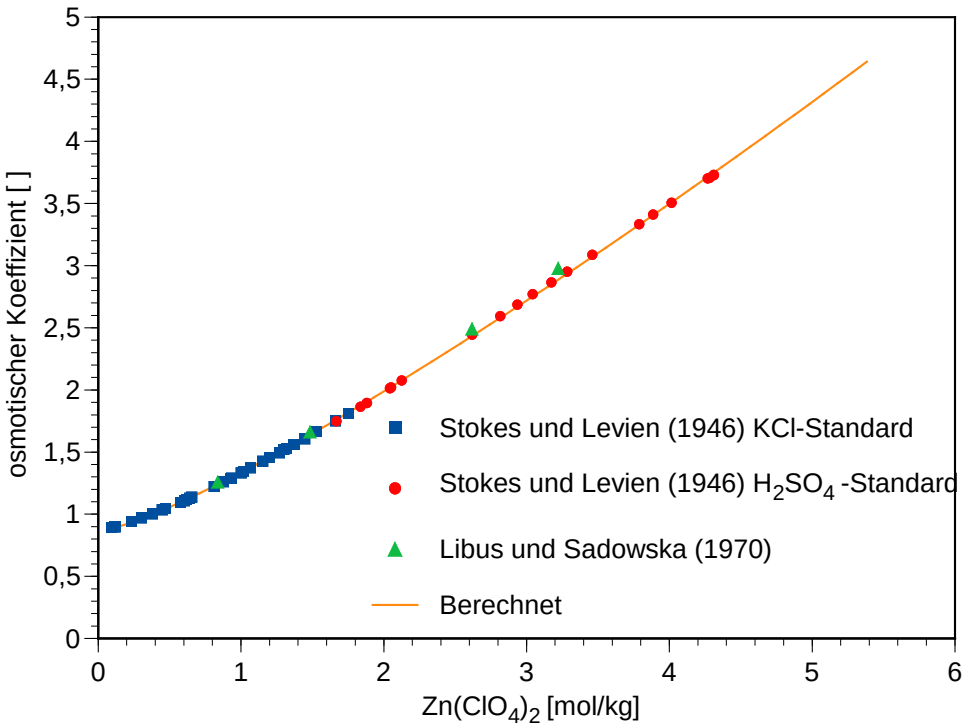


Abb. 8.6 Experimentelle und berechnete osmotische Koeffizienten von $Zn(ClO_4)_2$-Lösungen bei 25,0 °C

8.4 Das binäre System $Zn(NO_3)_2 - H_2O$

Die von KIM und FREDERICK (1988) berechneten Parameter basieren auf geglätteten Daten aus Goldberg (1981). Unsere Auswertung zieht hingegen die vorhandenen experimentellen Basisdaten bei 25 °C heran: die isopiestischen Messungen von STOKES

und LEVIEN (1946) sowie von MOTORNAJA et al. (1969) und zusätzlich die direkten Dampfdruckmessungen von JAKIMOV und GUŽAVINA (1971). Die Datensätze stimmen gut miteinander überein, wobei die Messwerte von JAKIMOV und GUŽAVINA (1971) etwas tiefer liegen. Wir haben sie aber trotzdem verwendet und erhielten folgende Pitzer-Koeffizienten:

$\beta^{(0)}$ = 0,32427

$\beta^{(1)}$ = 2,02334

C^{γ} = -0,00296

Die Übereinstimmung zwischen den Messwerten und den mit den neu bestimmten Ionenwechselwirkungsparametern berechneten osmotischen Koeffizienten ist sehr gut (Abb. 8.7).

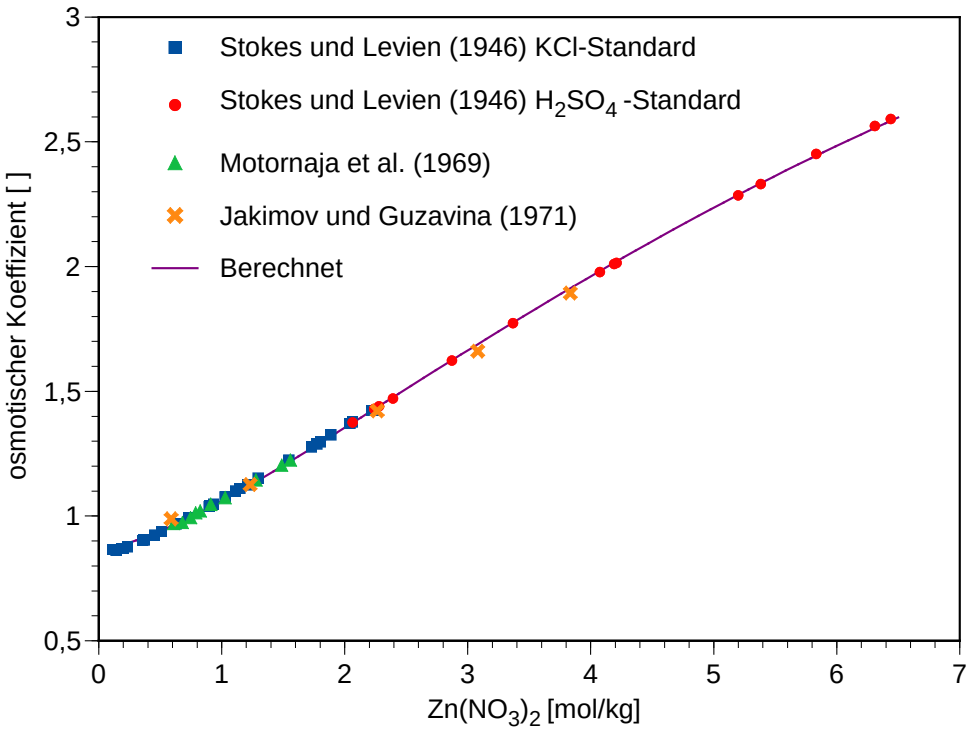


Abb. 8.7 Experimentelle und berechnete osmotische Koeffizienten von $Zn(NO_3)_2$-Lösungen bei 25,0 °C

8.5 Das System $ZnCl_2 - ZnSO_4 - H_2O$

Die Löslichkeitsgleichgewichte im System $ZnCl_2 - ZnSO_4 - H_2O$ untersuchten D´ANS und KAUFMANN (1957), SHEVCHUK und MOSHINSKI (1969), MOSHINSKII (1975), BURSA

und STANISZ-LEWICKA (1981) sowie BOUCHACOURT et al. (1977b) bei 27 °C. Nach übereinstimmenden Angaben der Autoren treten im System nur binäre Verbindungen auf. Neben $2ZnCl_2 \cdot 3H_2O$ sind dies die drei Zinksulfathydrate $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$, $ZnSO_4 \cdot 6H_2O$ und $ZnSO_4 \cdot H2O$. Die Breite des Existenzgebietes von $ZnSO4 \cdot 6H_2O$ ist etwas unklar. BURSA und STANISZ-LEWICKA (1981) konnten es nur zwischen 5,6 und 5.9 mol/kg $ZnCl_2$ ausmachen, während sowohl D´ANS und KAUFMANN wie auch BOUCHACOURT et al. von einem Gebiet zwischen etwa 5 bis 7,5 mol/kg ausgehen. Als metastabile Phase etwa bei 6 mol/kg $ZnCl_2$ wird darüber hinaus $ZnSO_4 \cdot 4H_2O$ beobachtet. SHEVCHUK und MOSHINSKI hingegen fanden neben $2ZnCl_2 \cdot 3H_2O$ und $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ keine anderen Phasen, haben den Bereich der hydratärmeren Zinksulfate aber auch nicht näher untersucht. In einer späteren Arbeit teilte MOSHINSKII (1975) mit, dass eine Neuuntersuchung des Systems nun auch das Auftreten von $ZnSO_4 \cdot 6H_2O$ ergeben habe, bei den konkreten Zahlen treten im Artikel allerdings Widersprüchlichkeiten auf, so dass nicht klar ist, bei welcher $ZnCl_2$-Konzentration der Übergang zwischen den Hydratphasen stattfindet.

Die potentiometrischen Messungen von ESPARZA et al. (1993) für vier äquimolare $ZnCl_2$-$ZnSO_4$-Lösungen ließen sich nicht nachvollziehen.

Das System wurde erstmals von uns isopiestisch untersucht. In die Datenauswertung flossen nur Messpunkte mit einer $ZnCl_2$-Konzentration von weniger als 6 mol/kg ein. Der optimierte Wechselwirkungsparameter $\Psi_{Zn,Cl,SO4}$ beträgt 0,0272. Nach Abschluss unserere Messungen und der Modellentwicklung wurden außerdem isopiestische Messungen von NINKOVIĆ et al. (2007) veröffentlicht. Sie sind nicht mehr eingeflossen.

Die Löslichkeitsdaten ließen sich bis zu einer $ZnCl_2$-Konzentration von 5 mol/kg gut nachvollziehen. Den Übergangspunkt zwischen $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ und $ZnSO_4 \cdot 6H_2O$ erhielten wir bei 2,67 mol/kg $ZnCl_2$. Die Löslichkeitskurven der beiden Hydrate liegen sehr flach übereinander, so dass geringste Änderungen in den Parametern zu erheblichen Verschiebungen führen. Auch die Isoaktivitätskurven werden gut wiedergegeben (Abb. 8.8).

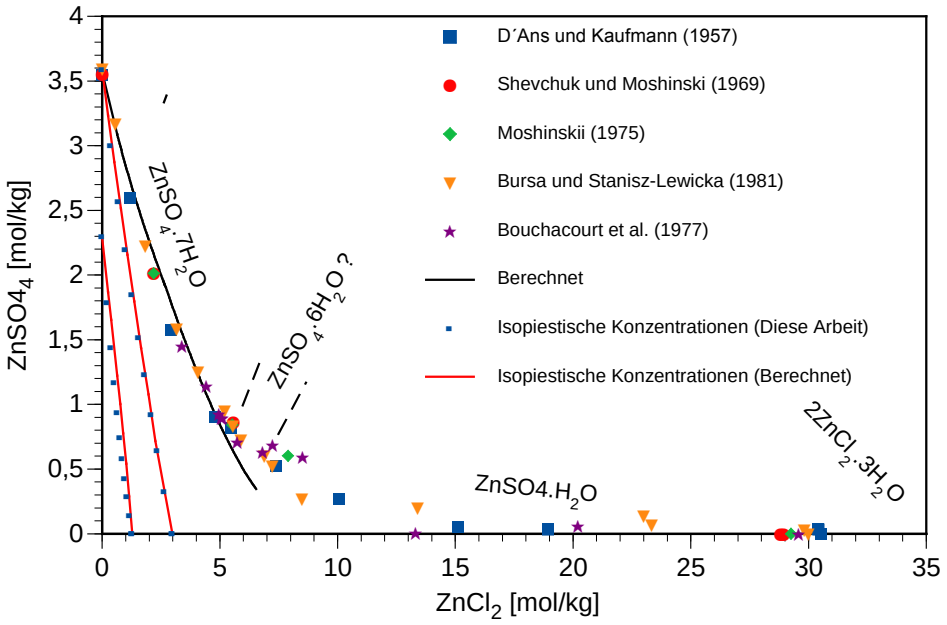


Abb. 8.8 Experimentelle und berechnete Phasengleichgewichte im System $ZnCl_2$ – $ZnSO_4$ – H_2O bei 25 °C

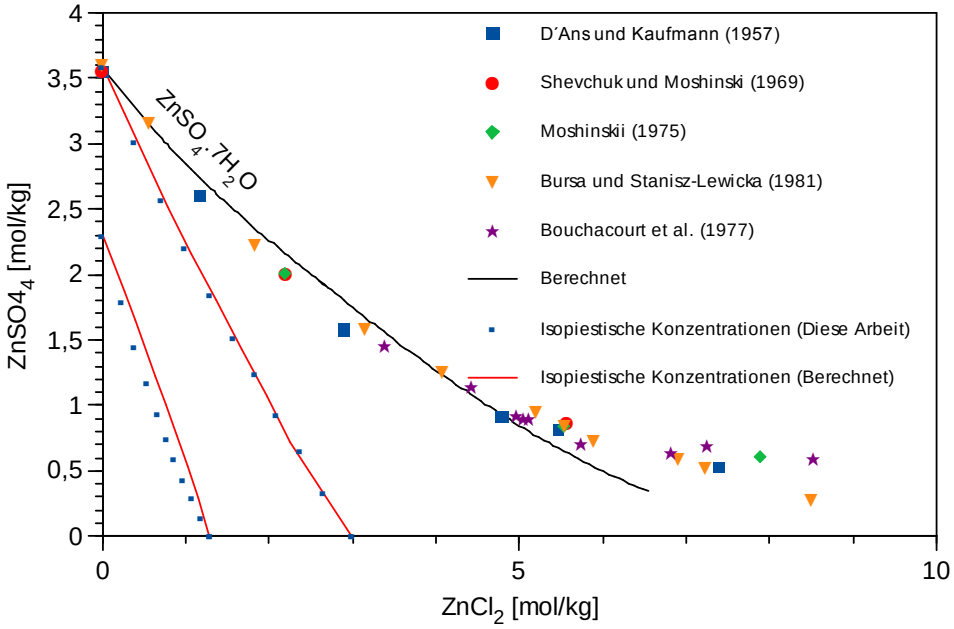


Abb. 8.9 Experimentelle und berechnete Phasengleichgewichte im System $ZnCl_2$ – $ZnSO_4$ – H_2O bei 25 °C (Ausschnitt)

8.6 Das System $ZnCl_2$ – NaCl – H_2O

Nach den Erkenntnissen von SHEVCHUK und MOSHINSKII (1969) bildet sich in diesem System neben NaCl und $ZnCl_2 \cdot 1{,}5H_2O$ das Doppelsalz $Na_2ZnCl_4.3H_2O$. Schon

EPHRAIM (1908) konnte keine dem kaliumhaltigen System analoge Verbindung $NaZnCl_3$ erhalten. Die Ergebnisse wurden von BOUCHACOURT et al. (1977a) bei leicht abweichender Temperatur (27 °C) bestätigt. Auch FILIPPOV et al.[4] untersuchten die Löslichkeit in diesem System. Ihre Daten wurden als persönliche Kommunikation in ANSTISS und PITZER (1991) erwähnt und verwendet, später aber nie veröffentlicht. Dank einer persönlichen Mitteilung von RUMJANCEV stehen uns diese Daten des Bearbeiters (POPOV 1989) nun zur Verfügung[5]. Wegen der von RUMJANCEV geäußerten Qualitätszweifel verwenden wir die Daten zunächst nicht zur Parameterbestimmung. Es bleibt dennoch festzustellen, dass POPOV (1989) die gleiche Phasenfolge wie SHEVCHUK und MOSHINSKII (1969) fand, eine systematische Abweichungen zwischen den beiden Datensätzen ist nicht zu erkennen.

Einige isopiestische Messungen unternahm STOKES (1948). Veröffentlicht wurden nicht nicht die isopiestischen Konzentrationen der eingesetzten Referenzlösungen, die berechneten Dampfdruckerniedrigungen. Eine kleinere Anzahl von potentiometrischen Messdaten lieferte BRÜLL (1934b), deren Ergebnisse sich aber nicht nachvollziehen ließen und deshalb unberücksichtigt blieben. Hinzu kommen die von uns ermittelten isopiestischen Daten (siehe oben).

Die beiden genannten Systeme $ZnCl_2 - NaCl - H_2O$ und $ZnSO_4 - Na_2SO_4 - H_2O$ werden durch die Parametergruppe $\theta_{Zn,Na}$, $\Psi_{Zn,Na,Cl}$ und $\Psi_{Zn,Na,SO4}$ beschrieben. Es zeigte sich, dass zur Widergabe der Löslichkeitskurve im System $ZnSO_4$-Na_2SO_4-H_2O kein ternärer Parameter notwendig wäre. Die Übereinstimmung zwischen gemessener und experimenteller Kurve war sehr gut. Für das zweite System, $ZnCl_2 - NaCl - H_2O$, war die Einführung von $\theta_{Zn,Na}$ und $\Psi_{Zn,Na,Cl}$ allerdings unverzichtbar. Weder mit $\theta_{Zn,Na}$ noch mit $\Psi_{Zn,Na,Cl}$ alleine ließen sich unserer isopiestischen Messkurven geschlossen nachvollziehen. Es war nicht möglich, eine durchgehende Isoaktivitätslinie für die Wasseraktivität 0,7542 zu berechnen, die berechnete Kurve brach zu unendlichen Konzentrationen aus. Die Berücksichtigung eines Parameters $\theta_{Zn,Na}$ führt zu einer wesentlichen Verbesserung der Modellierbarkeit des Systems $ZnCl_2 - NaCl - H_2O$ (Abb. 8.10), aber zu einer deutlichen Verschlechterung der Modellierungsqualität des Systems $ZnSO_4 - Na_2SO_4 - H_2O$. Letztlich musste der zweite Weg eingeschlagen werden, da sonst eine Modellie-

[4] FILIPPOV V. K., RUMJANCEV A. V. und POPOV, A. S., unveröffentlichte Daten. Nach Informationen von RUMJANCEV (persönliche Mitteilung) wiesen die in der gleichen Arbeit von Popov durchgeführten isopiestischen Versuche systematische Fehler auf und wurden deshalb nie publiziert.

[5] Die Daten sind im Anhang aufgeführt (Tab. A.15, S. 490)

rung von zinkhaltigen und NaCl-reichen Lösungen gar nicht möglich gewesen wäre. Für das Doppesalz $Na_2ZnCl_4.3H_2O$ ergaben sich keine gleichbleibenden Werte für die Löslichkeitskonstante.

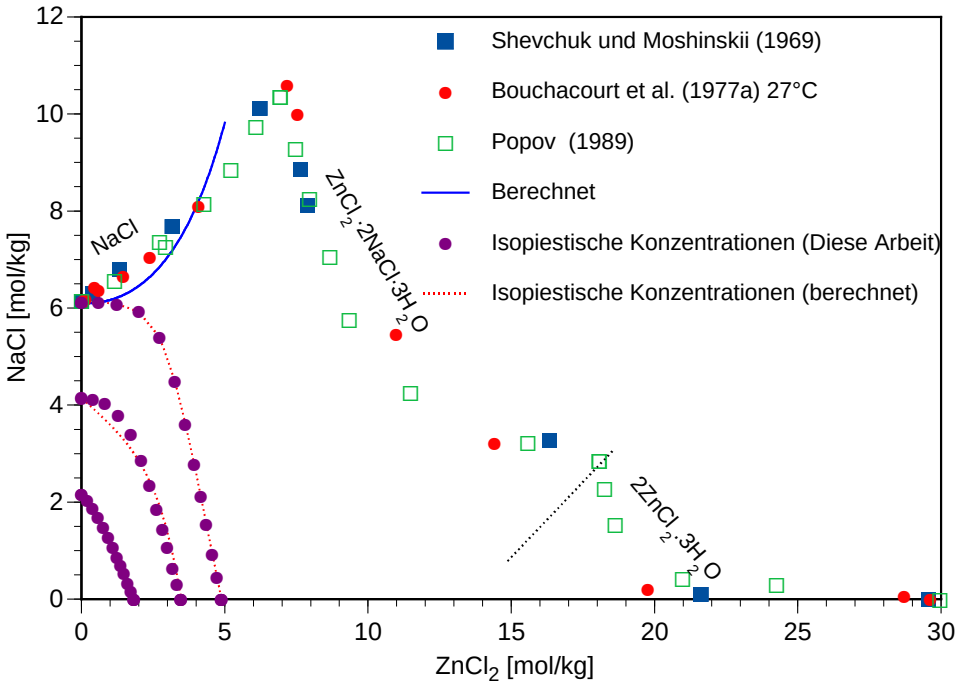


Abb. 8.10 Experimentelle und berechnete Phasengleichgewichte im System $ZnCl_2$-NaCl-H_2O bei 25 °C

8.7 Das System $ZnCl_2$ – KCl – H_2O

Die Phasengleichgewichte in diesem System wurden von LIPSCOMB und HULLET (1916) sowie von D'ANS und KAUFMANN (1957) untersucht. Bis zu einer $ZnCl_2$-Konzentration von etwa 7 mol/kg stimmen die Ergebnisse sehr gut überein. Hier tritt als Bodenkörper Sylvin (KCl) auf. Ab einer Konzentration ab 7 mol/kg fanden LIPSCOMB und HULLET (1916) bereits ein Doppelsalz. Aus ihrem Artikel geht aber nicht eindeutig hervor, ob sie damit $ZnCl_2$·2KCl oder $ZnCl_2$·2KCl·6H_2O meinen. Entgegen dieser Befunde führt der von D'ANS und KAUFMANN (1957) gefundene KCl-Ast noch einige Zeit weiter und erreicht bei knapp 11 mol/kg $ZnCl_2$ ein neues Gleichgewicht mit wasserfreiem $ZnCl_2$·2KCl. Dieses Salz nimmt nur einen schmalen Raum im gesamten Lösungssystem ein und erreicht bei 12 mol/kg die Stabilitätsgrenze der Verbindung $ZnCl_2$·KCl·2H_2O. $ZnCl_2$·2KCl ist metastabil bis mindestens 15 mol/kg anzutreffen. $ZnCl_2$·KCl·2H_2O geht ab 24 mol/kg in das hdyratwasserärmere $ZnCl_2$·KCl·H_2O über. Ab

33 mol/kg fanden D'ANS und KAUFMANN noch drei weitere Phasen: die feste Lösung $(Zn,K_2)Cl_2$ sowie die Zinkchloridhydrate $ZnCl_2 \cdot 1H_2O$ und $2ZnCl_2 \cdot 3H_2O$.

Neben diesen Löslichkeitsmessungen liegen potentiometrische Messungen von BRÜLL (1934b) vor. Darüber hinaus wurden auch einige Dampfdruckbestimmungen durchgeführt: Kaliumchlorid-Zinkchlorid-Mischlösungen wurden von SARNOWSKI und ŚCIEŃSKA (1960) und später auch von MAZGAJ et al. (1965) mit der isopiestischen Methode untersucht. In ihrer Publikation findet sich aber nur eine graphische Darstellung der Resultate.

Einige isopiestische Messungen unternahm STOKES (1948). Leider finden sich in der Veröffentlichung nur die berechneten Dampfdruckerniedrigungen, nicht die isopiestischen Konzentrationen der eingesetzten Referenzlösungen. Wir verwenden die Daten trotzdem. Unsere eigenen isopiestischen Messungen ergänzen den vorhandenen Datenbestand sehr gut.

Die Isoaktivitätslinien sind im System $ZnCl_2 - KCl - H_2O$ stark gebogen - ein Hinweis auf die stark ausgeprägte Komplexbildung. Die Entwicklung eines geeigneten Parametersatzes bereitete außerordentliche Probleme. Um die Modellierbarkeit des gleichzeitig ausgewerteten Systems $ZnSO_4 - K_2SO_4 - H_2O$ nicht zu gefährden, wurden die zur Parameterbestimmung herangezogenen Messdaten auf Lösungen beschränkt, in denen höchstens 6 mol/kg $ZnCl_2$ vorlagen.

Mit den bestimmten Wechselwirkungsparametern lassen sich die isopiestischen Daten und die Löslichkeiten bis zu einer $ZnCl_2$-Konzentration von etwa 4 mol/kg nachvollziehen. Schon die Isoaktivitätskurve bei $a_W = 0{,}7933$, ($c_{ZnCl2} = 4{,}3$ mol/kg) lässt sich nicht mehr durchgängig berechnen, weil eine numerische Divergenz auftritt. Bis zu dieser Konzentration ist die Übereinstimmung zwischen experimentellen und berechneten Daten gut (Abb. 8.11). Für die Zn-K-Doppelsalze war eine Bestimmung der Löslichkeitskonstanten nicht möglich.

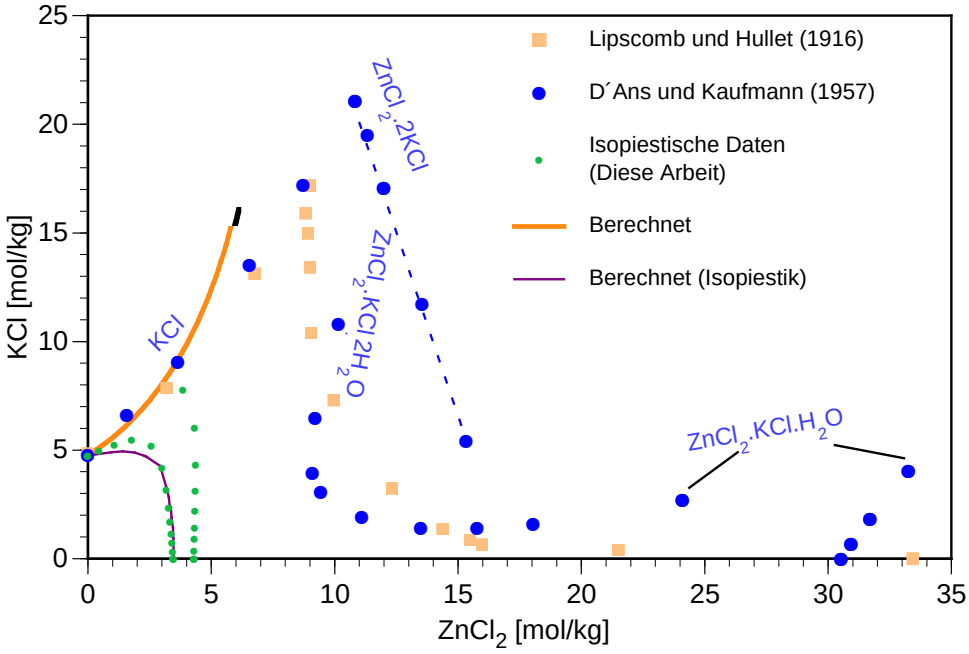


Abb. 8.11 Experimentelle und berechnete Phasengleichgewichte im System $ZnCl_2$ – KCl – H_2O bei 25 °C

8.8 Das System $ZnCl_2$ – $MgCl_2$ – H_2O

Die Löslichkeiten in diesem System wurden bislang nur von BALAREV und SPASOV (1980) untersucht. Neben Magnesiumchlorid und Zinkchlorid tritt das Doppelsalz $ZnCl_2.MgCl_2 \cdot 5H_2O$ auf. Die Daten streuen stark. Schon die von ihnen bestimmte Löslichkeit von Magnesiumchlorid liegt etwa 5 % über sonstigen Tabellendaten (D'ANS, 1933).

Einige isopiestische Messungen unternahm STOKES (1948). Ergänzende isopiestische Messungen wurden von uns selbst vorgenommen (siehe oben).

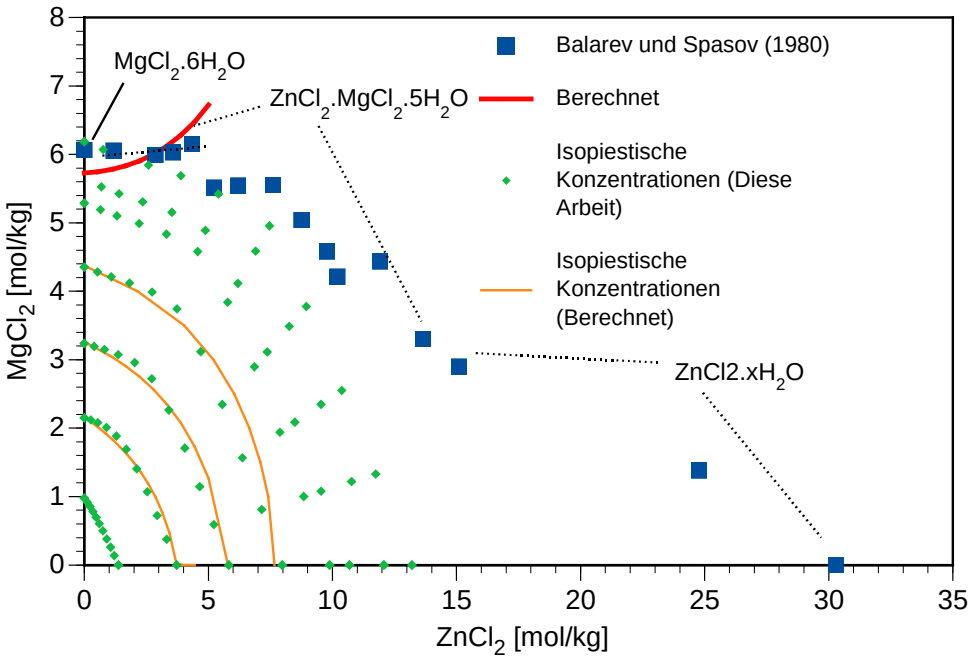


Abb. 8.12 Experimentelle und berechnete Phasengleichgewichte im System $ZnCl_2$ – $MgCl_2$ – H_2O bei 25 °C

Die Kurven der isoaktiven Konzentrationen lassen sich bis zu einer Wasseraktivität von 0,52 gut wiedergeben (Abb. 8.12). Dies entspricht Lösungen mit maximal 8 mol/kg $ZnCl_2$. Für das Zn-Mg-Doppelsalz war eine Bestimmung der Löslichkeitskonstanten nicht möglich.

8.9 Das System $ZnCl_2$ – $CaCl_2$ – H_2O

Mineralbildungen in diesem System wurden erstmals von EPHRAIM und MODEL (1910) beobachtet, die von zwei Doppelsalzen berichteten: $CaCl_2 \cdot ZnCl_2 \cdot 5.5H_2O$ (nach ihren Angaben wahrscheinlich etwas weniger Kristallwasser, da sehr hygroskopisch) und $2CaCl_2 \cdot ZnCl_2 \cdot 6H_2O$. Beide Verbindungen bilden sich beim Einengen konzentrierter $CaCl_2/ZnCl_2$-Lösungen über H_2SO_4 und zwar erst nachdem bereits größere Mengen $CaCl_2$ ausgeschieden wurden.

Systematische Löslichkeitsuntersuchungen wurden von ČIŽIKOV und ŠACHOV (1936) sowie HUDGINS (1964) vorgenommen. HUDGINS beobachtete im System zwei Calciumchloridhydrate ($CaCl_2 \cdot 6H_2O$ und $CaCl_2 \cdot 4H_2O$), ein nicht näher definiertes Zinkchlorid und ein Doppelsalz $CaCl_2 \cdot ZnCl_2 \cdot 5H_2O$. Hingegen fanden ČIŽIKOV und ŠACHOV über den ganzen Konzentrationsbereich nur Calciumchlorid. Die von Ihnen gefundenen Lö-

sungskonzentrationen waren zudem regelmäßig höher als bei Hudgins. Wahrscheinlich hat die von Ihnen gewählte Reaktionszeit von nur 2 – 3 Stunden nicht ausgereicht, um die Bildung eines Doppelsalzes zu ermöglichen. Die von ČIŽIKOV und ŠACHOV gefundene Löslichkeitskurve ist daher als metastabil anzusehen. Von ROBINSON und FARRELLY (1947) liegen zudem einige potentiometrische Messungen für Calciumchlorid-Zinkchlorid-Mischlösungen vor. Da sie aber nur Molaritäten und keine Dichten angaben, muss eine Auswertung unterbleiben. Neu kommen die von uns vorgenommenen isopiestischen Messungen hinzu (siehe oben). Die berechnete Löslichkeitskurve bis etwa 6 mol/kg $ZnCl_2$ liegt im Bereich der stark streuenden experimentellen Daten von ČIŽIKOV und ŠACHOV (1936). Da der Parametersatz von HARVIE et al. (1984) bei den dortigen hohen $CaCl_2$-Konzentrationen nur bedingt anwendbar ist, war ein besseres Ergebnis nicht zu erwarten. Die Isoaktivitätslinien werden bis zu einer Wasseraktivität von 0,68 (c_{ZnCl2} max 6 mol/kg) befriedigend wiedergegeben, bei höheren Konzentrationen machen sich erhebliche Abweichungen bemerkbar. Für das Zn-Ca-Doppelsalz war eine Bestimmung der Löslichkeitskonstanten nicht möglich.

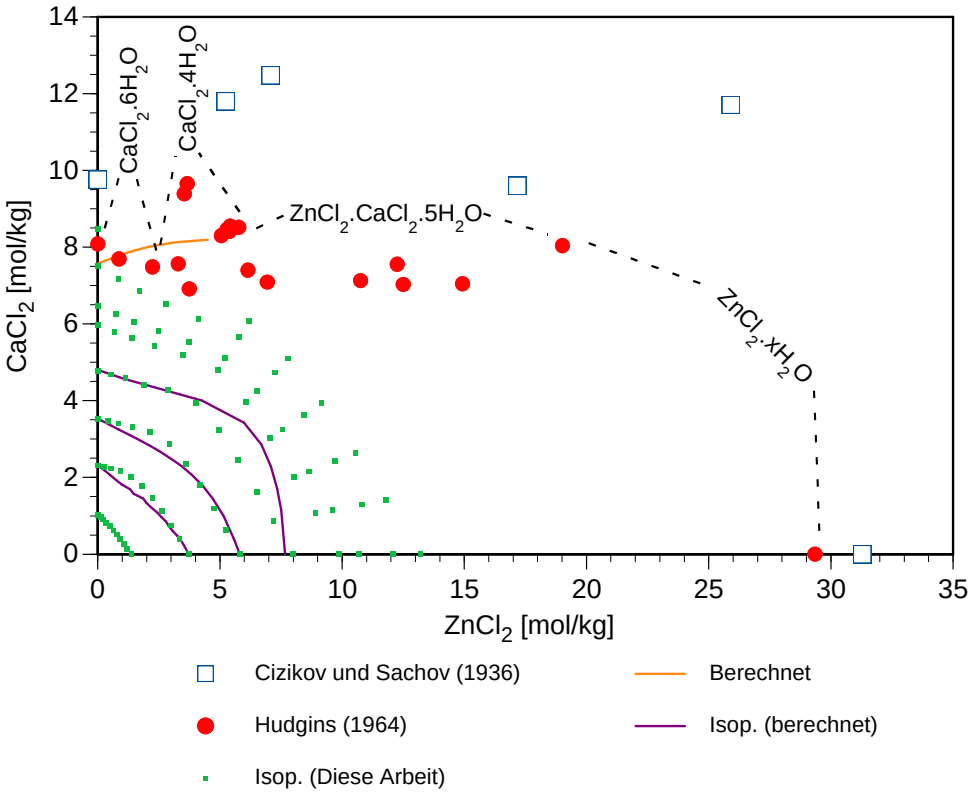


Abb. 8.13 Experimentelle und berechnete Phasengleichgewichte im System $ZnCl_2$ – $CaCl_2$ – H_2O bei 25 °C

8.10 Das System $ZnSO_4 – Na_2SO_4 – H_2O$

Zu diesem System liegen bei 25 °C Löslichkeitsuntersuchungen von KOPPEL (1905), CAVEN und JOHNSTON (1928,1929), SHEVCHUK und MOSHINSKI (1970), VEVERCA und KUČOVÁ (1979) und FILIPPOV et al. (1985) vor. In Abb. 8.14 ist zudem noch die Untersuchung von BOUCHACOURT et al. (1977a, 1977b) bei 27 °C eingetragen. Das im System auftretende Doppelsalz $ZnSO_4 \cdot Na_2SO_4 \cdot 4H_2O$ wird als Zinkblödit bezeichnet (SABELLI und TROSTI-FERRONI, 1985).

Die Messwerte der Autoren stimmen sehr gut überein, die Ergebnisse von VEVERCA und KOČOVÁ (1979) streuen jedoch recht stark. Die beiden von SHEVCHUK und MOSHINSKI (1970) gelieferten Punkte weichen sehr stark ab und werden nicht berücksichtigt. Die stark erhöhten Natriumsulfatlöslichkeiten von BOUCHACOURT et al. (1977a, 1977b) lassen sich auf die große Temperaturabhängigkeit der Löslichkeit von Glaubersalz $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ zurückführen.

Von FILIPPOV et al. (1985) liegen zudem noch isopiestische Messungen vor. Es werden keine isopiestischen Konzentrationen der NaCl-Referenzlösungen, sondern nur die berechneten osmotischen Koeffizienten genannt. Weitere Messungen liegen von MARJANOVIĆ et al. (2005) vor.

Die gemessenen Zellspannungen von STERNBERG und DRĂGĂNOIU (1984) liegen nur als Differenz zu einem nicht genannten Standardzellpotential vor.

Für die Parameterbestimmung wurden nur die isopiestischen Daten und Löslichkeitsdaten mit binärem Salzen als Gleichgewichtsphasen berücksichtigt. Für das Doppelsalz $ZnSO_4 \cdot Na_2SO_4 \cdot 4H_2O$ erhielten wir dann die Löslichkeitskonstante

$$\log K\,(ZnSO_4 \cdot Na_2SO_4 \cdot 4H_2O) = -3{,}41.$$

Die Übereinstimmung zwischen experimentellen und berechneten Daten ist gut bis sehr gut (Abb. 8.14).

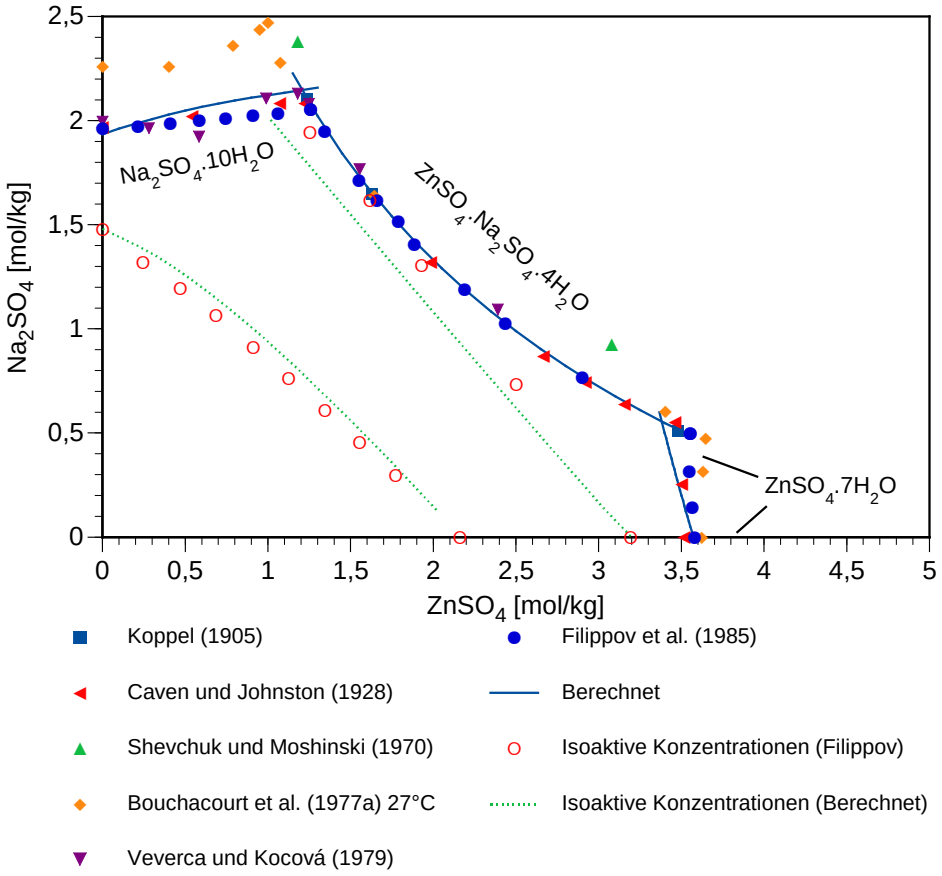


Abb. 8.14 Experimentelle und berechnete Phasengleichgewichte im System $ZnSO_4$ – Na_2SO_4 – H_2O bei 25 °C

8.11 Das System $ZnSO_4$ – K_2SO_4 – H_2O

Die Phasengleichgewichte wurden von LIPSCOMB und HULETT (1916), CAVEN und JOHNSTON (1926a, 1926b), D´ANS und KAUFMANN (1957), SHEVCHUK und PILIPCHENKO (1970), TUCHTAJEV et al. (1978) sowie von FILIPPOV et al. (1982) untersucht. Hierzu treten noch ergänzend Löslichkeitsversuche zum Doppelsalz $ZnSO_4 \cdot K_2SO_4 \cdot 6H_2O$ durch LOCKE (1902) und HILL et al. (1940). Das Datum von LOCKE (1902) liegt allerdings nur als Molarität vor.

Wie auch bei anderen Systemen weichen die Messwerte von SHEVCHUK und PILIPCHENKO (1970) deutlich von den restlichen ab und werden deshalb verworfen. Unterhalb von 1,5 mol/kg $ZnSO_4$ stimmen die restlichen Messwerte sehr gut überein. In der Nähe des invarianten Punktes $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$/$ZnSO_4 \cdot K_2SO_4 \cdot 6H_2O$/gesättigte Lösung teilen sich die Daten in zwei deutlich unterscheidbare Gruppen. Während LIPSCOMB und HULETT (1916) wie auch FILIPPOV et al. (1982) für den Punkt eine K_2SO_4-

Lösungskonzentration von etwa 0,13 mol/kg fanden, berichteten CAVEN und JOHNSTON (1926a, 1926b), D´ANS und KAUFMANN (1957) sowie TUCHTAJEV et al. (1978) übereinstimmend von 0,17 mol/kg. Diesen letzteren Autoren ist gemeinsam, dass sie nur wenige Löslichkeitsdaten für den Ast des Doppelsalzes lieferten. Es ist also nicht klar, ab welcher Konzentration sich ihre Löslichkeitskurven von denen LIPSCOMB und HULETTS wie auch FILIPPOVS trennen. Das in diesem System auftretende Doppelsalz $ZnSO_4 \cdot K_2SO_4 \cdot 6H_2O$ hat Schönit-Struktur (EGLI, 1948), und kann daher als Zinkschönit bezeichnet werden.

Ergänzend liegen potentiometrische Messungen von BRÜLL (1934b) sowie STERNBERG und DRĂGĂNOIU (1984) vor. In der Veröffentlichung sind nicht die gemessenen Zellpotentiale, sondern nur ihre Differenzen zu einem nicht genannten Standardzellpotential angegeben. Die Daten schwanken stark und lassen sich nicht mit isopiestischen Messungen in Übereinstimmung bringen. Sie werden verworfen.

Wegen dieser Unklarheiten erfolgte die Parameterbestimmung zunächst ausschließlich auf der Grundlage der isopiestischen Messungen von FILIPPOV et al. (1982). Anschließend wurde das Aktivitätsprodukt für jene Lösungen bestimmt, die mit dem Doppelsalz $ZnSO_4 \cdot K_2SO_4 \cdot 6H_2O$ in Gleichgewicht stehen. Hierbei ergaben sich keine konstanten Werte. Stattdessen folgten die Produkte einem Trend (Abb. 8.15), aus dem sich im Mittel folgende Löslichkeitskonstante ergibt:

$$\log K\ (ZnSO_4 \cdot K_2SO_4 \cdot 6H_2O) = -13{,}7 \pm 0{,}1$$

Hier wirkt sich wahrscheinlich die nicht berücksichtigte aber sehr wohl vorhandene Komplexbildung des Zinks mit Sulfat aus.

Die berechneten Löslichkeitskurven folgen den experimentellen Werten sehr gut (Abb. 8.16). Deutlich wird, dass die gemessenen Kaliumsulfatkonzentrationen (bei c_{ZnSO4} um 3,5 mol/kg) bei CAVEN und JOHNSTON (1926a, 1926b), D´ANS und KAUFMANN (1957) sowie TUCHTAJEV et al. (1978) zu hoch liegen.

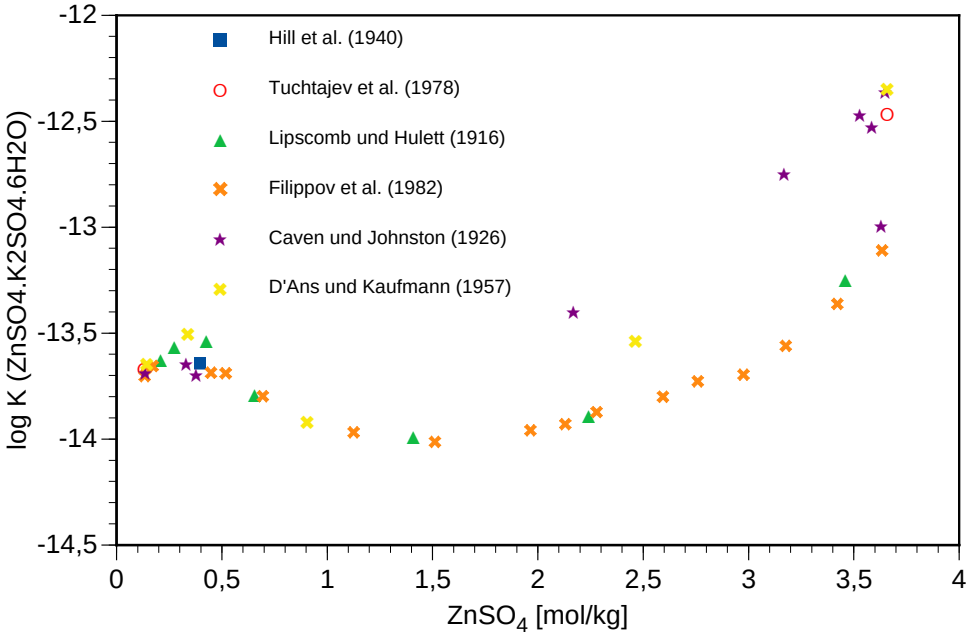


Abb. 8.15 Berechnete Löslichkeitskonstante für $ZnSO_4 \cdot K_2SO_4 \cdot 6H_2O$

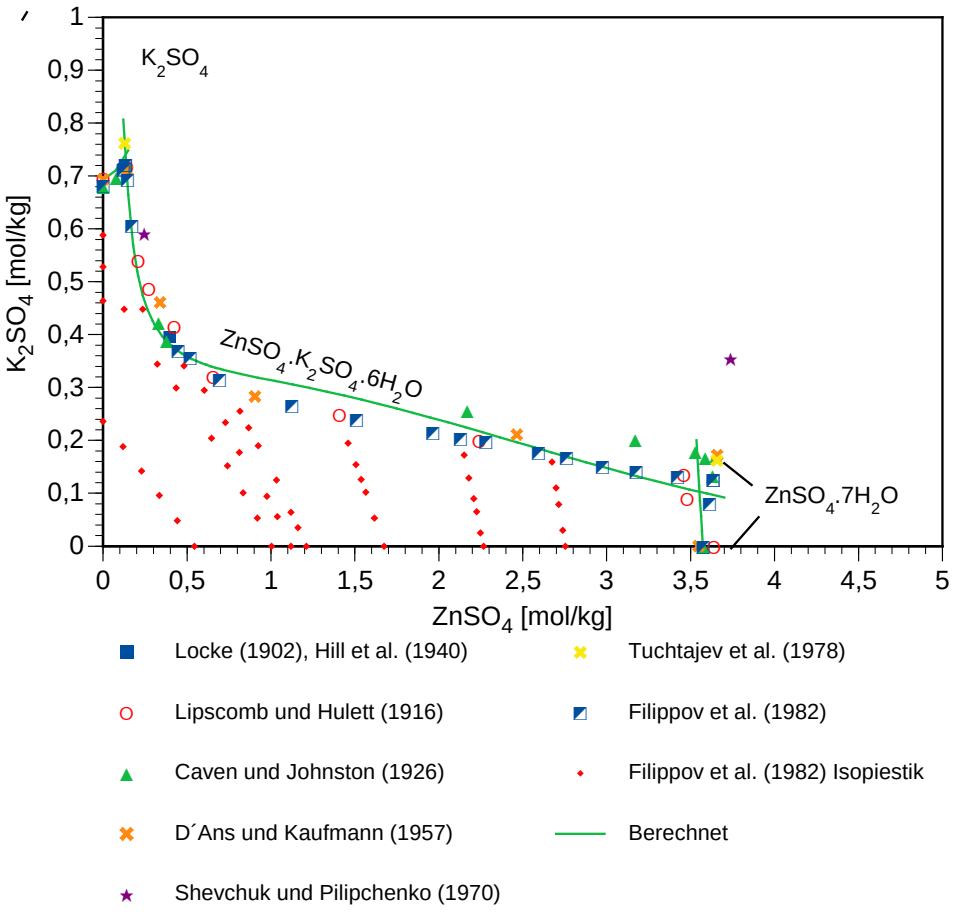


Abb. 8.16 Experimentelle und berechnete Phasengleichgewichte im System $ZnSO_4$ – K_2SO_4 – H_2O bei 25 °C

8.12 Das System $ZnSO_4 – MgSO_4 – H_2O$

Bei 25 °C bildet das System $ZnSO_4 – MgSO_4 – H_2O$ eine homogene Reihe fester Lösungen der Zusammensetzung $(Zn,Mg)SO_4 \cdot 7H_2O$. Weitgehend übereinstimmende Untersuchungen lieferten hierzu SHEVCHUK und KOST' (1967), BALAREV et al. (1973), OIKOVA et al. (1976), OJKOVA (1979) und PROSKURINA et al. (2001). Die Arbeit von GIRIČ et al. (1976, zit. in TUCHTAEV und KUCHAROV, 1983) zum gleichen Thema war nicht beschaffbar. Die Mischkristalle werden bis 45 °C beobachtet.

In der Natur werden auch niedriger hydratisierte Formen gefunden wie das Boyleit, $(Zn,Mg)SO_4 \cdot 4H_2O$ (WALENTA, 1978, SABELLI und TROSTI-FERRONI, 1985). Allerdings ist über ihre Existenz- und Bildungsbedingungen wenig bekannt. Die Verbindung verliert in trockener Luft schnell Wasser und geht in das Monohydrat über.

Die Löslichkeitsdaten lassen sich zur Bestimmung von Ionenwechselwirkungsparametern nicht heranziehen, solange die Feststoffaktivitäten der Komponenten in der festen Lösung unbekannt sind. Es liegen aber isopiestische Daten zu diesem System vor von PROSKURINA et al. (2001). Gemischte Zinksulfat-Magnesiumsulfatlösungen wurden auch schon von OIKOVA et al. (1976) untersucht. Die Veröffentlichung enthält allerdings nur die berechneten Aktivitätskoeffizienten für beide Komponenten, nicht deren Konzentrationen.

Ergänzend liegen potentiometrische Messungen von STERNBERG und DRĂGĂNOIU (1984) vor. In der Veröffentlichung sind nicht die gemessenen Zellpotentiale, sondern nur ihre Differenzen zu einem nicht genannten Standardzellpotential angegeben. Die Messwerte streuen stark und werden nicht verwendet. Die experimentelle Isoaktivitätskurve wird sehr gut durch die Berechnung wiedergegeben. Geht man davon aus, dass Goslarit ($ZnSO_4 \cdot 7H_2O$) und Epsomit ($MgSO_4 \cdot 7H_2O$) eine ideale feste Lösung bilden, so ergibt sich eine Löslichkeitskurve, die sehr nah an den experimentellen Werten liegt (Abb. 8.17).

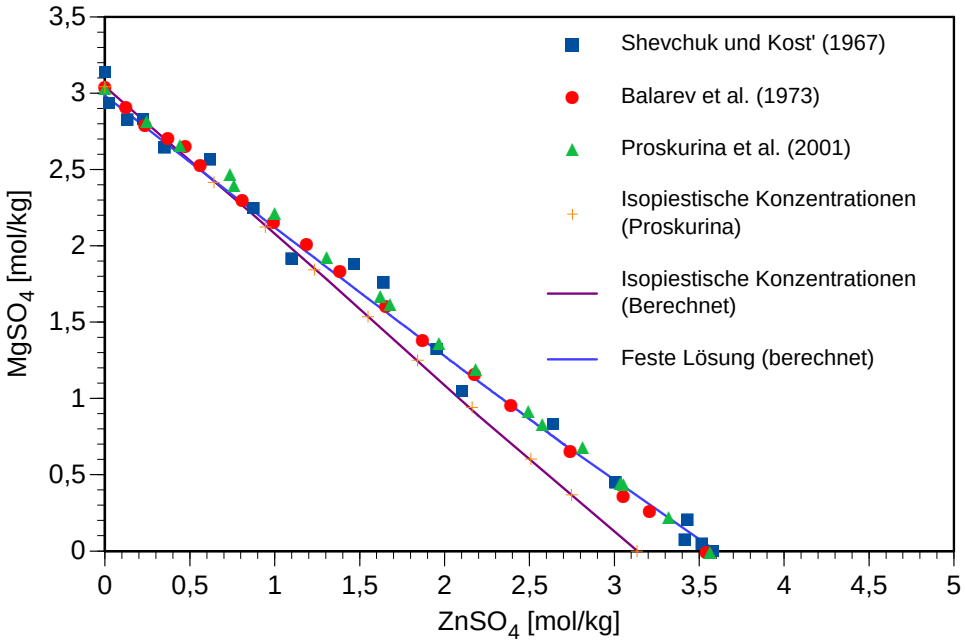


Abb. 8.17 Experimentelle und berechnete Phasengleichgewichte im System $ZnSO_4$ – $MgSO_4$ – H_2O bei 25 °C

8.13 Das System $ZnSO_4$ – $CaSO_4$ – H_2O

Die Löslichkeit von Calciumsulfat in Zinksulfatlösungen wurde bei 25 °C bislang von MUTALA et al. (1988) im Konzentrationsbereich bis 0,6 mol/kg sowie von UMETSU et al. (1989) mit zwei Datenpunkten untersucht. Aus den Messwerten von KRUPKOWA und SOSNOWSKI (1994) bei 20 und 30 °C lassen sich Löslichkeiten für 25 °C interpolieren. Beide Messreihen liegen nur als Molaritäten vor. Sie wurden durch Annahme der in Gl. (12.5) (S. 361) enthaltenen Dichtefunktion für $CaSO_4$-gesättigte $ZnSO_4$-Lösungen in Molalitäten umgerechnet. Als Bodenkörper tritt jeweils Gips auf ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$). Aufgrund der schwachen Datenlage wurden von uns einige ergänzende Löslichkeitsversuche unternommen (Tab. 8.8). Die Löslichkeitskurve durchläuft ein frühes Minimum bei etwa 0,1 mol/kg ZnSO4, steigt wieder auf Werte um 0,16 mol/kg Ca und fällt bei höheren Zinksulfatkonzentrationen (> 2 mol/kg) wieder leicht ab. Die $CaSO_4$-Löslichkeiten von KRUPKOWA und SOSNOWSKI (1994) liegen über den gesamten Messbereich um bis zu 30 % über unseren Werten und den Ergebnissen von UMETSU et al. (1989). Eine Erklärung hierfür konnten wir nicht finden. Ihre Werte wurden bei der Auswertung nicht berücksichtigt. Nach Ende der Parameterbestimmung erreichten uns die Messergebnisse von WOLLMANN und VOIGT (2008). Sie stimmen mit unseren Messergebnissen weitgehend überein, wenn auch ihre Messstreuung kleiner ist. Obwohl diese Daten

nicht in die Parameterbestimmung eingeflossen sind, so ist die Übereinstimmung zwischen berechneten und gemessenen Löslichkeiten gut (Abb. 8.18).

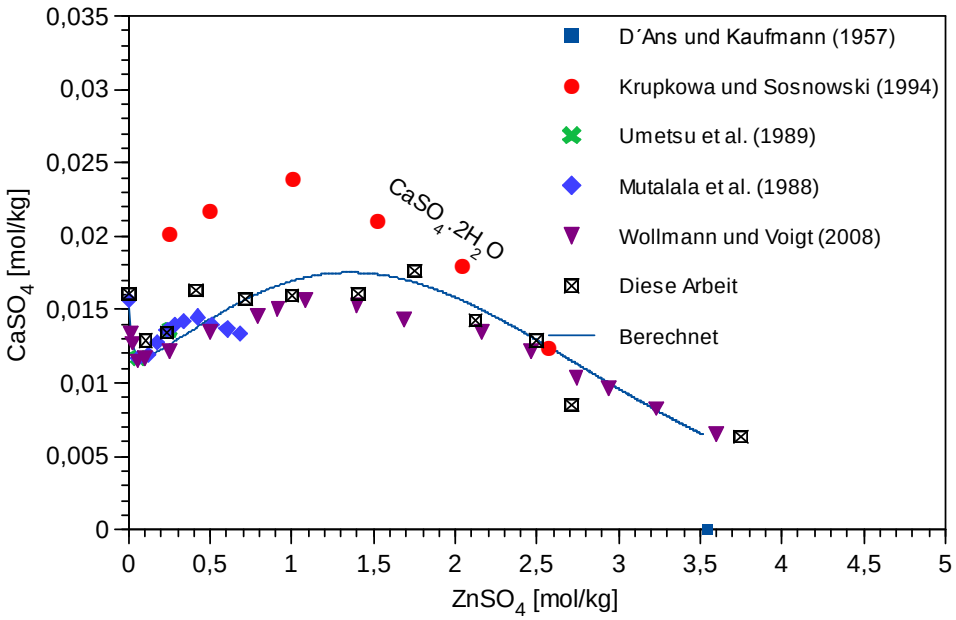


Abb. 8.18 Experimentelle und berechnete Phasengleichgewichte im System $ZnSO_4$-$CaSO_4$-H_2O bei 25 °C

Tab. 8.8 Experimentelle Löslichkeiten im System $ZnSO_4$-$CaSO_4$-H_2O (Die Lösungen standen jeweils mit Gips ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$) im Gleichgewicht)

$ZnSO_4$ [mol/kg]	**$CaSO_4$ [mol/kg]**	**Dichte [kg/l]**
0	0,0161	0,9995
0,105	0,0129	1,0153
0,234	0,0134	1,035
0,413	0,0163	1,0612
0,716	0,0157	1,1064
1,002	0,0160	1,1466
1,405	0,0161	1,2096
1,751	0,0176	1,2598
2,122	0,0143	1,3061
2,497	0,0129	1,3447
2,715	0,00850	1,4294
3,749	0,00635	1,486

8.14 Weitere Verbindungen

Aus der Literatur ist die als D'Ansit bekannte Verbindung $3NaCl \cdot 9Na_2SO_4 \cdot ZnSO_4$ bekannt. LANGE und BURZLAFF (1995) beschrieben ihre Kristallstruktur. Nähere Angaben zur Stabilität liegen nicht vor. Nach IG Farbenindustrie und KIRCHER (1940, zit. in EIERMANN und GEDSCHOLD 1956, S. 1007) lässt sich aus gemischten Lösung NaCl, Na_2SO_4 und $ZnCl_2$ das nicht zerfließliche Salz $NaCl \cdot Na_2SO_4 \cdot ZnCl_2$ gewinnen. Nähere Angaben sind nicht verfügbar. Eine dem Kainit vergleichbare Verbindung $ZnNaClSO_4$ existiert nicht, wohl aber lässt sich ein wasserfreies Zink-Kainit $KZnClSO_4$ synthetisieren (LUŽNAJA 1949). Auch zu dieser Verbindung fehlen thermodynamisch verwertbare Informationen.

8.15 Ergebnisübersicht

Die folgenden Tabellen fassen alle im Zuge dieser Arbeit erhaltenen thermodynamischen Parameter und Konstanten zusammen.

Tab. 8.9 Binäre Ionenwechselwirkungskoeffizienten für Zink

Ionenpaar	$\beta^{(0)}$	$\alpha^{(1)}$	$\beta^{(1)}$	$\alpha^{(2)}$	$\beta^{(2)}$	$C\gamma$
$Zn^{2+} - Cl^-$	0,06522	2	5,5187	2,5	-4,3578	0,00132
$Zn^{2+} - SO_4^{2-}$	0,18207	1,4	2,9430	20	-197,89	0,00836
$Zn^{2+} - ClO_4^-$	0,51678	2	1,6891			0,00303
$Zn^{2+} - NO_3^-$	0,32427	2	2,0233			-0,00296

Tab. 8.10 Ternäre Ionenwechselwirkungskoeffizienten für Zink

Ionenpaar	Ψ	θ
$Zn^{2+} - Na^{+}$		-0,12816
$Zn^{2+} - K^{+}$		-0,31819
$Zn^{2+} - Mg^{2+}$		-0,69247
$Zn^{2+} - Ca^{2+}$		-0,16835
$Zn^{2+} - Cl^{-} - SO_4^{2-}$	0,02720	0,02
$Zn^{2+} - Na^{+} - SO_4^{2-}$	0,05260	
$Zn^{2+} - K^{+} - SO_4^{2-}$	0,08863	
$Zn^{2+} - Mg^{2+} - SO_4^{2-}$	0,22435	
$Zn^{2+} - Ca^{2+} - SO_4^{2-}$	0,07290	
$Zn^{2+} - Na^{+} - Cl^{-}$	-0,02583	
$Zn^{2+} - K^{+} - Cl^{--}$	-0,00568	
$Zn^{2+} - Mg^{2+} - Cl^{--}$	-0,02458	
$Zn^{2+} - Ca^{2+} - Cl^{--}$	-0,04623	

Tab. 8.11 Löslichkeitskonstanten neutraler zinkchlorid- und zinksulfathaltiger Verbindungen

Verbindung	Reaktion	log K	Mineralname
$ZnSO_4 \cdot 7H_2O$	$ZnSO_4 \cdot 7H_2O \rightleftharpoons Zn^{2+} + SO_4^{2-} + 7H_2O$	-1,9744	Goslarit
$ZnSO_4 \cdot 6H_2O$	$ZnSO_4 \cdot 6H_2O \rightleftharpoons Zn^{2+} + SO_4^{2-} + 6H_2O$	-1,859	Bianchit
$ZnSO_4 \cdot Na_2SO_4 \cdot 4H_2O$	$ZnSO_4 \cdot Na_2SO_4 \cdot 4H_2O \rightleftharpoons Zn^{2+} + 2Na^{+} + 2SO_4^{2-} + 4H_2O$	-3,41	
$ZnSO_4 \cdot K_2SO_4 \cdot 6H_2O$	$ZnSO_4 \cdot K_2SO_4 \cdot 6H_2O \rightleftharpoons Zn^{2+} + 2K^{+} + 2SO_4^{2-} + 6H_2O$	-13,7	

9 Thermodynamische Eigenschaften von Verbindungen des Cadmiums

9.1 Bildung von Hydroxokomplexen

9.1.1 Übersicht und Vorgehensweise

Cadmium bildet mit Hydroxid ein- und mehrkernige Komplexe. Eindeutig nachgewiesen sind die einkernigen Komplexe $[CdOH]^+$, $[Cd(OH)_2]^0$ und $[Cd(OH)_4]^{2-}$. Der Komplex $[Cd(OH)_3]^-$ wurde zwar mehrfach postuliert (z. B. DYRSSEN und LUMME 1962, SPIVAKOVSKII und MOISA 1964), aber nie wirklich gefunden. Gerade bei den Löslichkeitsversuchen von $Cd(OH)_2$ in NaOH kommt man bei der Interpretation der Ergebnisse problemlos ohne $[Cd(OH)_3]^-$ aus. Falls diese Spezies tatsächlich existieren sollte, tritt sie also nur in nicht signifikanten Mengen auf. Höhere Komplexe wie $[Cd(OH)_5]^{3-}$ und $[Cd(OH)_6]^{4-}$ wurden von SPIVAKOVSKII und MOISA (1964) postuliert. Auch hier ist festzustellen, dass die Löslichkeitsversuche von $Cd(OH)_2$ in konzentrierten NaOH-Lösungen (bis 20 mol/kg) keinen Hinweis auf solche Spezies liefern.

Mehrkernige Komplexe wie $[Cd_2OH]^{3+}$ und $[Cd_4(OH)_4]^{4+}$ wurden von BIEDERMANN und CIAVATTA (1962) bei der Hydrolyse konzentrierter Cadmiumlösungen (> 0,1 mol/kg) gefunden. Auch BAES und MESMER (1976) bestätigten in ihrem Review, dass diese beiden Spezies sehr wahrscheinlich existent sind. Für die Auswertung thermodyamischer Messungen bei niedrigeren Cadmiumkonzentrationen werden sie nicht benötigt. Da Cadmiumkonzentration über 0,1 mol/kg auch bei Abfallauslaugversuchen bislang nicht gefunden wurde, wird auf eine weitere Behandlung verzichtet.

Zunächst wird aus potentiometrischen Messungen die Komplexbildungskonstante für $[CdOH]^+$ abgeleitet. Dann erfolgt aus Löslichkeitsversuchen eine Abschätzung der Löslichkeitskonstante der bei 25 °C stabilen Hydroxidmodifikation β-$Cd(OH)_2$. Hieraus lässt sich dann die Komplexbildungskonstante für $[Cd(OH)_2]^0$ und die Abhängigkeit seines Aktivitätskoeffizienten von der Natriumperchloratkonzentration ableiten. Im letzten Schritt erfolgt die gleichzeitige Bestimmung der Bildungskonstanten für $[Cd(OH)_4]^{2-}$ und ihrer Wechselwirkungskoeffizienten mit Na^+ und K^+ auf der Grundlage von Löslichkeitsversuchen.

9.1.2 Die Bildung des Hydroxokomplexes $[CdOH]^+$

Die Komplexbildung mit Hydroxid beginnt erst ab $-\log c_H$ um 9. Der erste Hydroxo-Komplex $[CdOH]^+$ ist verhältnismäßig schwach und wird nach übereinstimmenden Literaturangaben bald von der Bildung des zweiten Komplexes $[Cd(OH)_2]^0$ überlagert. RAI et al. (1991a) kamen bei der Beschreibung ihrer pH-abhängigen Löslichkeiten von $Cd(OH)_2$ in 1 M $NaClO_4$ sogar ohne diesen Komplex aus. Allerdings wiesen ihre Messkurven in dem Bereich, wo $[CdOH]^+$ ein signifikante Rolle spielen dürfte, nur wenige Messpunkte auf und streuen zudem stark. Auch die anderen Löslichkeitsuntersuchungen helfen hier wenig weiter. Zwar weisen insbesondere die Daten von GÜBELI und TAILLON (1971) im Bereich von $-\log c_H = 9$ bis 11 auf das Auftreten eines Komplexes zwischen Cd^{2+} und $[Cd(OH)_2]^0$ hin, die Auswertung der Messdaten gestaltet sich wegen der Messstreuung und der bei den Autoren unklaren Kalibrationsmethode der verwendeten pH-Messkette jedoch als schwierig.

Für eine detaillierte Beschreibung haben wir auf eine breitere Basis zurückgegriffen. Dabei erwiesen sich die potentiometrisch ermittelten Ergebnisse als am konsistentesten. Die Flüssig-Flüssig-Extraktions- bzw. Löslichkeitsmessungen von DYRSSEN und LUMME (1962) wie auch von GÜBELI und TAILLON (1971) gaben keine übereinstimmenden Ergebnisse. Als Begründung kann angeführt werden, dass die Messdaten bei diesen Verfahren im Verhältnis zu potentiometrischen Versuchen stark schwanken. Die von MIZETSKAYA et al. (1983) beigesteuerten Werte entstammen spektrophotometrischen Messungen an Lösungen, die ein sehr großes organisches Molekül als Konkurrenzligand enthielten. Da über die Aktivitätskoeffizienten dieses Liganden in den verwendeten Kaliumnitratlösungen keine Informationen vorliegen, ist die Auswertung der Versuche nicht möglich.

Aufgrund fehlender detaillierter Angaben zu pH-Kalibration und Hintergrundsalzkonzentration mussten die Arbeiten von SANTILLAN-MEDRANO und JURINAK (1975) sowie ANTONETTI et al. (1976) unberücksichtigt bleiben. GAYER und WOONTNER (1957) wie auch RYAN et al. (1965) führten Löslichkeitsmessungen mit Cadmiumhydroxid durch und leiteten daraus Komplexbildungskonstanten ab. Da ihre Löslichkeitsdaten stark von anderen Literaturwerten abweichen, sind auch ihre Komplexbildungskonstanten mit großer Vorsicht zu betrachten. Die Löslichkeitsversuche von SPIVAKOVSKII und MOISA (1964) wurden in bromidhaltigen Lösungen durchgeführt, in der eine Komplexbildung mit Bromid auftreten kann.

MARCUS (1957) bestimmte den pH-Wert beim Beginn der Fällung von Cadmiumhydroxid. Er berichtet selbst über eine deutliche Messstreuung und mögliche Verunreinigung der Ausgangspräparate. Nach seiner Auswertung findet eine Komplexbildung bereits bei pH-Werten um 6 statt, was den Beobachtungen der anderen Autoren widerspricht und sich auch in der wesentlich höheren vom ihm abgeleiteten Komplexbildungskonstante β_1 niederschlägt. Die drei anderen potentiometrischen Messungen aus Tab. 9.1 stimmen in ihren Aussagen besser überein.

Die in den Arbeiteten angegebenen Komplexbildungsprodukte wurden mit Hilfe des SIT-Ansatzes auf die Ionenstärke Null extrapoliert[6]. Die Auswertung führte zu einer Komplexbildungskonstante von

$$\log \beta_1 \text{ (SIT)} = 4{,}16 \pm 0{,}11$$

Die nur zu Testzwecken vorgenommene Auswertung mit Hilfe des Pitzer-Ansatzes führte zu stark gestreuten Werten für die Komplexbildungskonstante:

$$\log \beta_1 \text{ (Pitzer)} = 3{,}9 \pm 0{,}6$$

Die Ursache könnten die für das Cadmiumion Cd^{2+} häufig fehlenden Pitzer-Koeffizienten sein. Folgende Wechselwirkungskoeffizienten lagen zum Zeitpunkt der Berichterstellung nicht vor: $\Psi\,(Cd^{2+}, Na^{+}, ClO_4^{-})$ wie auch $\Psi\,(Cd^{2+}, Li^{+}, ClO_4^{-})$. Ihr Beitrag zum Aktivitätskoeffizienten von Cd^{2+} darf nicht unterschätzt werden, da die dazugehörigen Parameter $\theta\,(Cd^{2+}, Na^{+})$ und $\theta\,(Cd^{2+}, Li^{+})$ wegen der Modellierung chloridhaltiger System mit starker Komplexbildung hohe Beträge annehmen und gegen-„kompensiert“ werden müssen. Problematisch ist auch, dass es im Gegensatz zum SIT-Ansatz derzeit keine Möglichkeit gibt, Ionenwechselwirkungskoeffizienten für Komplexionen abzuschätzen. Wir gehen deshalb davon aus, dass die Ableitung mit SIT zurzeit verlässlicher ist. Die mit SIT abgeleitete Komplexbildungskonstante ist konsistent mit dem über die Pitzer-Auswertung erhaltenen Wert und kann auch zusammen mit Pitzer-Parametern verwendet werden.

[6] Kapitel 12.1 erläutert den SIT-Ansatz und listet die in dieser Arbeit verwendeten SIT-Parameter auf.

Tab. 9.1 Experimentell bestimmte Komplexbildungskonstanten für $[CdOH]^+$

Quelle	Medium	Methode	log K_{c1} (molar)	log β_1*** Pitzer	log β_1*** SIT
GOWARD (1954)	1 M KNO_3	voltam.	6,38		7,09
MARCUS (1957)	3 M $NaClO_4$	potentiom.	5,22	5,80	5,60
BIEDERMANN (1962), BIEDERMANN und CIAVATTA (1962)	3 M $LiClO_4$	potentiom.	3,67	**3,72**	**4,19**
DYRSSEN und LUMME (1962)	3 M $NaClO_4$	fl-fl-Verteilung Benzol	4,3	4,79	4,68
STE-MARIE et al. (1964)	1 M $NaClO_4$	Löslichk.	17,76*		
GÜBELI und TAILLON (1971)**	1 M $NaClO_4$	Löslichk.	4,7	5,65	5,34
MATSUI und OHKTAKI (1977)	3 M $LiClO_4$	potentiom.	3,57	**3,62**	**4,09**
MIZETSKAYA ET AL. (1983)	1 M KNO_3	spektroph.	6,96		7,67
KANEKIYO et al. (2000)	0,1 M $NaClO_4$	potentiom.	3,78	**4,32**	**4,20**
Mittelwert				**3,9 ± 0,6**	**4,16 ±0,11**

* wohl Druckfehler

** neu ausgewertet

*** Abgeleitet aus Literaturwerten unter Verwendung des jeweiligen Ansatzes zur Bestimmung der Ionenaktivitätskoeffizienten

9.1.3 Die Hydroxide und Oxide des Cadmiums

Cadmium bildet vier Hydroxide und Oxide, von denen in wässriger Lösung nach Untersuchungen von FEITKNECHT und REINMANN (1951) und SCHINDLER (1959) nur eines stabil ist: β-$Cd(OH)_2$ (Tab. 9.2). Es bildet sich beim Versetzen einer cadmiumhaltigen Lösung mit einem Überschuss an Lauge. Die Messwerte für frisch gefällte, „aktive“ Präparate von β-$Cd(OH)_2$ streuen stark, während diejenigen für gealterte Proben (nach etwa einer Woche, „inaktiv“) verhältnismäßig konstant sind. Frisch gefällte und gealterte Proben unterscheiden sich in ihrem XRD-Bild nicht, unterliegen also keiner strukturellen Umwandlung, sondern eher einer Partikelvergrößerung (SCHINDLER, 1959). FEITKNECHT und REINMANN (1951) konnten eine solche Partikelgrößenveränderung allerdings nicht wahrnehmen. Sie nahmen stattdessen eine Ausbesserung unvollkommener Gitterbezirke an.

Tab. 9.2 Modifikationen von Cadmiumhydroxid und Cadmiumoxid

Modifikationen
γ-$Cd(OH)_2$ (metastabil)
β-$Cd(OH)_2$ (aktiv) metastabil
β-$Cd(OH)_2$ (inaktiv) stabil
α-$Cd(OH)_2$ (metastabil)
CdO (metastabil) (Monteponit)

Zur Herstellung der metastabilen Verbindungen α-$Cd(OH)_2$ und γ-$Cd(OH)_2$ sind besondere Reaktionsbedingungen einzuhalten (FEITKNECHT 1938, 1940a, 1940b; GLEMSER et al. 1957). Nach LECERF et al. (1988) lässt sich γ-$Cd(OH)_2$ durch Agitation von CdO in 8 M NaOH bei 50 °C gewinnen. Nach RIOU et al. (1990) ist γ-$Cd(OH)_2$ besser als $Cd_2O(OH)_2(H_2O)$ aufzufassen, da aufgrund röntgenspektroskopischer Untersuchungen mindestens ein Molekül Wasser nicht als Hydroxid aufgefasst werden kann.

Sowohl α-$Cd(OH)_2$ wie auch γ-$Cd(OH)_2$ wandeln sich nach einiger Zeit in β-$Cd(OH)_2$ um. Auch Cadmiumoxid (Monteponit) wandelt sich in Gegenwart von Wasser in β-$Cd(OH)_2$ um (FEITKNECHT und SCHINDLER, 1963). Letztere Reaktion scheint sehr langsam zu sein, denn TOMANEK (1967) konnte nach einmonatiger Lagerung von CdO in carbonatfreiem Wasser keine Hydroxidbildung beobachten. Diese scheint nur in Anwesenheit überschüssiger Lauge abzulaufen.

9.1.4 Löslichkeitskonstante für gealtertes Cadmiumhydroxid, [β-$Cd(OH)_2$ inaktiv]

Nach Sichtung des vorliegenden Datenmaterials erscheint die Auswertung der Löslichkeitsversuche von SCHINDLER (1959) als geeigneter Ausgangspunkt. Die Versuche wurden bei konstanter Ionenstärke in einem pH-Bereich vorgenommen, in dem nur das freie Cd^{2+} als Spezies auftritt. Es wurde gealtertes, inaktives β-$Cd(OH)_2$ eingesetzt, der bei 25 °C thermodynamisch stabilen Modifikation. Die Löslichkeitsdaten wurden sowohl aus Übersättigungs- wie auch aus Auflösungsversuchen gewonnen. Die Temperaturkontrolle wie auch der Ausschluss von CO_2 waren sichergestellt. Die Messwertstreuung ist sehr klein.

Bei anderen Autoren trifft zumindest eines der oben genannten Kriterien nicht zu. In den meisten Fällen wurden frische $Cd(OH)_2$-Präparate oder CdO eingesetzt, das sich nur sehr langsam in die stabile Form umwandelt. Der in früheren Kompilationen häufig genannte Wert von DE WIJS (1925) wurde nach Aussagen von SCHINDLER (1959) in einem System gemessen, das vom Gleichgewicht erheblich entfernt war. Es verblieben die in Tab. 9.3 aufgezählten Arbeiten.

Tab. 9.3 Löslichkeitskonstanten (I = 0) für β-$Cd(OH)_2$ inaktiv (gealterte Proben)

log K_S^0	**Methode**	**Quelle**
-13,81	Löslichkeit bei konstanter Ionenstärke	GÜBELI und TAILLON (1971) in Aktivitäten umgerechnet mit SIT, pH-Kalibrierung unklar
-13,93	potentiometrische Aktivitätsmessung in gesättigter Lösung	ISHIKAWA und Shibata (19329
-14,09	potentiometrische Aktivitätsmessung, bromidhaltige Lösung	SPIVAKOVSKII und MOISA (1964)
-14,14 ± 0,21	Löslichkeit	RAI et al. (1991)
-14,2	I = 0 (berechnet aus I= 0,0025 bis 0,04)	REINMANN (1950), FEITKNECHT und REIMANN (1951). Ableitung unklar. Diese Werte müssen noch bez. Der Hydrolyse von Cd korrigiert werden (SCHINDLER, 1959). Dies ist nachträglich nur schwer möglich, da uns die Primärdaten fehlen.
-14,22	Löslichkeit	PIATER (1928)
-14,25	Löslichkeit bei konstanter Ionenstärke	GÜBELI und TAILLON (1971), aber Annahme $-\log c_H$ = pH(mess) + 0,37 (Rai et al., 1991), umgerechnet in Aktivitäten mit SIT
-14,4 ± 0,3	korrigiert für $CdOH^+$	FEITKNECHT und REIMANN (1951) sowie PIATER (1928), Hydrolyse-korrigiert durch SCHINDLER (1959), zurückgerechnet aus $\Delta_r G$ = 113,4 ± 0,4 kcal/mol
-14,46	Löslichkeit bei konstanter Ionenstärke	SCHINDLER (1959). Molare Löslichkeitskonstante bei 3 M $NaClO_4$ (-14,41) umgerechnet mit SIT auf I = 0
-14,39 ± 0,05	Löslichkeit bei konstanter Ionenstärke korrigiert für $CdOH^+$	SCHINDLER (1959). Zurückgerechnet aus $\Delta_r G$ = 113,36 ± 0,07 kcal/mol
-14,7	Löslichkeit	SANTILLAN-MEDRANO und JURINAK (1975)

Als molares Löslichkeitsprodukt K_S gibt SCHINDLER (1959) einen Wert an von

$$\log K_{sp}\,(\text{molar}) = -14{,}41\text{v}\pm 0{,}05\ (3\,\text{mol/l}\ NaClO_4)$$

Bei einer angenommenen Dichte von 1,2256 für eine 3-molare $NaClO_4$-Lösung (Berechnet mit den Daten aus Tab. 12.7) ergibt sich eine molales Löslichkeitsprodukt von

$$\log K_{sp}\,(\text{molal}) = -14{,}21 \pm 0{,}05\ (3\,\text{mol/l}\ NaClO_4)$$

Berücksichtigt man zusätzlich noch den Beitrag der Komplexbildung, also der Bildung von $[CdOH]^+$, so verändert sich dieser Wert nur geringfügig zu

$$\log K_{sp}\,(\text{molal}) = -14{,}22 \pm 0{,}05\ (3\,\text{mol/l}\ NaClO_4)$$

Bei der Umrechnung in Aktivitäten stehen wir hier vor dem gleichem Problem wie oben. Während die Auswertung mit Pitzer zu einem mittleren Aktivitätskoeffizienten des vollständig dissoziierten $Cd(OH)_2$ von 0,390 und damit zu

$$\log K\,(\text{Pitzer}) = -15{,}44 \pm 0{,}05$$

führt, berechnet man mit SIT einen mittleren Aktivitätskoeffizienten von 0,827 und kommt damit zu

$$\log K\,(\text{SIT}) = -14{,}46 \pm 0{,}05$$

Nun ist es nicht Ungewöhnliches, dass bei Anwendung verschiedener Aktivitätsmodelle unterschiedliche Gleichgewichtskonstanten erhalten werden. Ein Wert von -15,44 weicht aber massiv von allen anderen Werten ab. Es liegen auch Bestimmungen der Löslichkeitskonstante bei sehr niedrigen Ionenstärken vor, diese Werte liegen vor allem um -14,2. Das bedeutet, dass auch zur Bestimmung der Löslichkeitskonstante von $Cd(OH)_2$ die derzeitige Pitzer-Datenbasis unzureichend ist.

Schindler selbst berechnete die freie molare Bildungsenthalpie von β-$Cd(OH)_2$ durch Anwendung eines Kreisprozesses und Hinzunahme weiterer potentiometrischer Daten. Er erhielt:

$$\Delta_f G^0 = -113{,}6\ \text{kcal/mol} = -474{,}31\ \text{kJ/mol}$$

Zusammen mit $\Delta_f G^0(Cd^{2+})$ = -77,733 kJ/mol und $\Delta_f G^0(OH^-)$ = -157,22 kJ/mol (GRENTHE et al., 1992) erhält man über

$$\Delta_\rho G^0 = \Sigma \nu_t \Delta_f G^0_t = -RT \ln K \qquad (9.1)$$

als Löslichkeitskonstante

$$\log K = -14{,}39$$

Dies ist nur unwesentlich vom Wert -14,35 entfernt, den BAES und MESMER (1976) bei einer Neubewertung der Daten Schindlers und unter Hinzunahme der Komplexbildungsdaten von BIEDERMANN und CIAVATTA (1962) angaben. Der Wert von Schindler wird in die Datenbasis übernommen.

9.1.5 Der Komplex $[Cd(OH)_2]^0$

Im -log c_H-Bereich von 11 bis etwa 13 verbleibt die Löslichkeit von β-$Cd(OH)_2$ auf konstantem Niveau (Abb. 9.1). Es ist anzunehmen, dass in diesem Bereich nur der Komplex $[Cd(OH)_2]^0$ in wesentlichen Mengen auftritt. Dann lassen sich das Komplexbildungsgleichgewicht

$$a_{[Cd(OH)_2]^0} = \beta_2 a_{Cd^{2+}} \cdot a_{OH^-} \qquad (9.2)$$

und das Löslichkeitsgleichgewicht

$$K(Cd(OH)_2) = a_{Cd^{2+}} \cdot a_{OH^-} \qquad (9.3)$$

zusammenfassen zu

$$a_{[Cd(OH)_2]^0} = m_{[Cd(OH)_2]^0} \cdot \gamma_{[Cd(OH)_2]^0} = \beta_2 K \qquad (9.4)$$

oder

$$m_{[Cd(OH)_2]^0} = \frac{\beta_2 K}{\gamma_{[Cd(OH)_2]^0}} \qquad (9.5)$$

oder

$$\ln m_{Cd,tot} = +\ln \beta_2 + \ln K - \ln \gamma_{Cd(OH)2} \qquad (9.6)$$

Bei konstanter Ionenstärke enthält der Ausdruck nur Konstanten und ist ebenfalls konstant.

Wenn man davon ausgeht, dass sich der Aktivitätskoeffizient des Neutralteilchens $[Cd(OH)_2]^0$ in $NaClO_4$-Lösungen durch die Formel

$$\ln \gamma_{Cd(OH)2} = 2\lambda_{Na,Cd(OH)_2} m_{Na} + 2\lambda_{ClO_4,Cd(OH)_2} m_{Na} \qquad (9.7)$$

beschreiben lässt (HARVIE et al. 1984) und man $\lambda_{ClO4,Cd(OH)2}$ auf Null setzt, weil sich die beiden Wechselwirkungsparameter nicht unabhängig voneinander bestimmen lassen, so erhält man vereinfacht

$$\ln \gamma_{Cd(OH)2} = 2\lambda_{Na,Cd(OH)_2} m_{Na} \qquad (9.8)$$

Dann kann man bei Vorliegen geeigneter Messdaten folgende Beziehung aufstellen und auswerten:

$$\ln m_{Cd,tot} - \ln K = \ln \beta_2 - 2\lambda_{Na,Cd(OH)_2} m_{Na} \qquad (9.9)$$

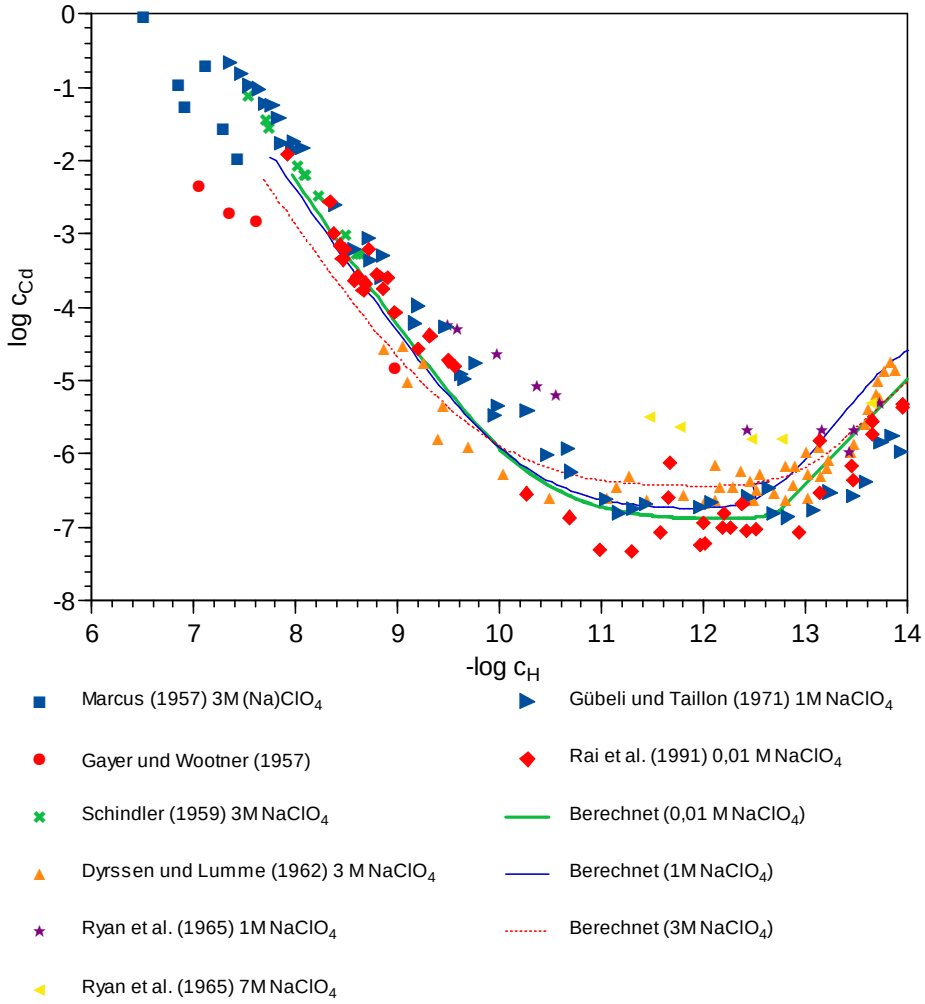


Abb. 9.1 Löslichkeit von β-$Cd(OH)_2$ (inaktiv) in basischen Lösungen von $NaClO_4$

Für Natriumperchloratlösungen liegen drei Messreihen vor, aus denen sich die Minimalkonzentrationen log $m_{Cd,tot}$ ablesen lässt. Die Messungen von RYAN et al. (1965) bei 7 M $NaClO_4$ wiesen keinen Bereich mit konstanter Konzentration auf (Tab. 9.4, Abb. 9.2).

Tab. 9.4 Minimale Löslichkeit von β-$Cd(OH)_2$ in $NaClO_4$-Lösungen

Quelle	**Medium**	**log $c_{Cd,tot}$ minimal**	**m $NaClO_4$**	**log $c_{Cd,tot}$ minimal**
DYRSSEN und LUMME (1962)	3 M $NaClO_4$	-6,53	3,50	-6,46
GÜBELI und TAILLON (1971)	1 M $NaClO_4$	-6,72	1,05	-6,70
RAI et al. (1991)	0,01M $NaClO_4$	-6,95	0,01	-6,95

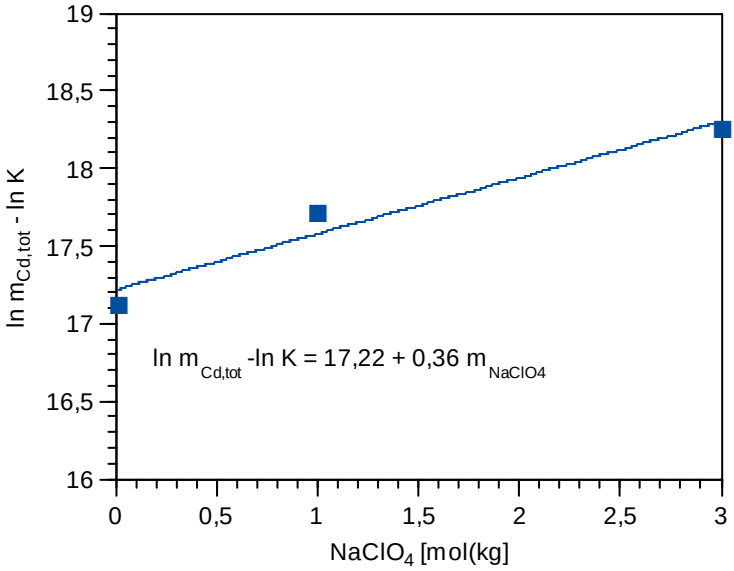


Abb. 9.2 Minimale Löslichkeit von $Cd(OH)_2$ in $NaClO_4$-Lösungen: Bestimmung der Komplexbildungskonstanten durch lineare Regression

Wir erhalten als Ergebnis

$$\ln \beta_2 = 17{,}22 \text{ bzw. } \log \beta_2 = 7{,}49$$

sowie

$$\lambda_{Na,Cd(OH)2} = -0{,}15$$

9.1.6 Der Komplex $[Cd(OH)_4]^{2-}$ und das System NaOH-$Cd(OH)_2$-H_2O

Oberhalb einer OH-Konzentration von etwa 0,1 mol/kg steigt der Logarithmus der Cadmiumlöslichkeit linear an. Diese Art der Konzentrationsänderung und die Höhe der Steigung der Löslichkeitskurve lässt sich nur durch Annahme der Bildung eines vorherrschenden Komplexes deuten. Hierbei kann es sich prinzipiell um $[Cd(OH)_3]^{2-}$ oder um $[Cd(OH)_4]^{2-}$ handeln. ICHIKAWA und SATO (1973) leiteten hingegen aus ihren Ionenaustauscher- und Zentrifugationsexperimenten ab, dass mindestens bis 3 M NaOH nur ein Komplex $HCdO_2^-$ auftritt. Aus den spärlichen Informationen in ihrem Artikel geht nicht hervor, wie die Zusammensetzung dieser Verbindung abgeleitet wurde. Es wurden daher beide Möglichkeiten getestet.

Zur Auswertung wurden die Löslichkeitsmessungen aus den in Tab. 9.5 aufgeführten Literaturstellen herangezogen. Hierbei ist zu bemerken, dass sich SOLOVEVA et al. (1973b) mit der Löslichkeit von CdO in NaOH beschäftigten. Die Unterschiede zu ihren in SOLOVEVA et al. (1973a) veröffentlichten Messdaten zur Löslichkeit von $Cd(OH)_2$ sind aber nicht signifikant, so dass wir annehmen, dass die Umwandlung von CdO in $Cd(OH)_2$ bei den verwendeten hohen NaOH-Konzentrationen ausreichend schnell stattfindet. SCHOLDER und STAUFENBIEL (1939) sowie SCHOLDER und SCHWOCHOW (1966) berichten von der Bildung eines Natriumcadmats $Na_2Cd(OH)_4$ durch Kochen einer $Cd(OH)_2$-Suspension in konzentrierter NaOH. Unterhalb von 14N NaOH scheint es nicht stabil zu sein. Entsprechende Resultate fanden auch CUDENNEC et al. (1999) bei 25 °C. Diese Messdaten wurden nicht weiter ausgewertet.

Nicht verwendet wurden die vergleichsweise zu hoch liegenden Löslichkeiten von GAYER und WOONTNER (1957). Die Veröffentlichung von ROZENCVEJG et al. (1953) enthält keine Angaben zur Temperatur (wahrscheinlich Raumtemperatur). Die Messungen von GÜBELI und TAILLON (1971) wie auch von RAI et al. (1991a) reichten nicht weit genug in den Bereich hoher NaOH-Konzentrationen, um den Einfluss des $Cd(OH)_2$ gänzlich auszuschließen.

Zur Bestimmung der gesuchten thermodynamischen Größen wurden nur Daten aus Lösungen mit mehr als 1 mol/kg NaOH herangezogen.

Tab. 9.5 Geeignete Löslichkeitsversuche zur Bestimmung der Komplexbildungskonstanten für $[Cd(OH)_4]^{2-}$

Quelle	**Medium**	**Temperatur [°C]**
PIATER (1928)	NaOH (var)	25,0
RYAN et al. (1965)	7 M $NaClO_4$	24,5
SOLOVEVA et al. (1973a)	NaOH (var)	20
SOLOVEVA et al. (1973b)	NaOH (var)	20
CUDENNEC et al. (1999)	NaOH (var)	25

Aus den Messungen von RYAN et al (1965) bei 7 M NaClO4 ging hervor , dass das Verhältnis der logarithmierten Konzentrationen von OH- und Cd oberhalb von 1,5 mol/kg etwa 2 beträgt. Da die Lösungen mit $Cd(OH)_2$ im Gleichgewicht stehen,

muss die Reaktionsgleichung 2 Moleküle Hydroxid enthalten und somit zu $[Cd(OH)_4]^{2-}$ führen:

$$Cd(OH)_2 + 2\ OH^- \rightarrow [Cd(OH)_4]^{2-}$$

Aufgrund der variablen hohen Hintergrundsalzkonzentrationen lassen sich die Messergebnisse nur auswerten, wenn die spezifischen Wechselwirkungen des Ions $[Cd(OH)_4]^{2-}$ mit Na^+ berücksichtigt werden. Dabei wurde von folgenden mathematischen Zusammenhängen ausgegangen:

Aufgrund der Komplexierung des Cadmiums mit OH^- setzt sich seine Gesamtlösungskonzentration zusammen aus

$$m_{Cd,tot} = m_{Cd^{2+}} + m_{Cd(OH)^+} + m_{Cd(OH)_2^0} + m_{Cd(OH)_4^{2-}} \qquad (9.10)$$

Im Bereich hoher OH-Konzentrationen (>1 mol/kg) tritt praktisch nur noch der Komplex $[Cd(OH)_4]^{2-}$ auf. Dann gilt:

$$m_{Cd,tot} \approx m_{Cd(OH)_4^{2-}} \qquad (9.11)$$

Für dieses Ion gilt

$$a_{Cd(OH)_4^{2-}} = \beta_4 a_{Cd^{2+}} a_{OH^-}^4 \qquad (9.12)$$

Die Löslichkeit von Cadmiumhydroxid wird bestimmt durch seine Löslichkeitskonstante

$$K = a_{Cd^{2+}} a_{OH^-}^2 \qquad (9.13)$$

Beide Gleichungen lassen sich zusammenführen in

$$a_{Cd(OH)_4^{2-}} = \beta_4 K a_{OH^-}^2 \qquad (9.14)$$

und damit in

$$\gamma_{Cd(OH)_4^{2-}}\, m_{Cd(OH)_4^{2-}} = \beta_4 K\, \gamma_{OH^-}^2\, m_{OH^-}^2 \qquad (9.15)$$

und

$$m_{Cd(OH)_4^{2-}} = \frac{\beta_4 K \gamma_{OH^-}^2 m_{OH^-}^2}{\gamma_{Cd(OH)_4^{2-}}} \qquad (9.16)$$

Die Löslichkeit $c_{Cd,tot}$ in hydroxidhaltigen Lösungen lässt sich dann darstellen als

$$m_{Cd,tot} \approx m_{Cd(OH)_4^{2-}} = \frac{\beta_4 K_S \gamma_{OH^-}^2 m_{OH^-}^2}{\gamma_{Cd(OH)_4^{2-}}} \qquad (9.17)$$

Oder in logarithmierter Form

$$\ln m_{Cd,tot} \approx \ln\beta_4 + \ln K_S + 2\ln\lambda_{OH^-} + 2\ln m_{OH^-} - \ln\gamma_{Cd(OH)_4^{2-}} \qquad (9.18)$$

In dieser Gleichung sind die Gesamtkonzentrationen von Cadmium- und Hydroxid und die Löslichkeitskonstante des Cadmiumhydroxids bekannt oder messbar. Die Ausdrücke für die Aktivitätskoeffizienten bestehen bei Anwendung des Pitzer-Formalismus aus summierten Termen für spezifische und unspezifische Wechselwirkungen. Für $[Cd(OH)_4]^{2-}$ in einer NaOH-Lösung hat der Ausdruck folgenden Aufbau:

$$\begin{aligned}\ln\gamma_{Cd(OH)_4^{2-}} = {} & DH(I) + P(I) + z^2_{Cd(OH)_4^{2-}} B'_{Na+,Cd(OH)_4^{2-}} m_{Na^+} m_{Cd(OH)_4^{2-}} \\ & + z^2_{Cd(OH)_4^{2-}} \Phi'_{OH^-,Cd(OH)_4^{2-}} m_{OH^-} m_{Cd(OH)_4^{2-}} + 2B_{Na+,Cd(OH)_4^{2-}} m_{Na+} \\ & + \psi_{Na^+,Cd(OH)_4^{2-},OH^-} m_{Na+} m_{OH^-} \\ & + ZC_{Na+,Cd(OH)_4^{2-}} m_{Na+} + \left|z_{Cd(OH)_4^{2-}}\right| C_{Na+,Cd(OH)_4^{2-}} m_{Na+} m_{Cd(OH)_4^{2-}}\end{aligned} \qquad (9.19)$$

Hierbei stehen DH(I) für die unspezifischen Wechselwirkungen, die durch einen nur ionenstärkeabhängigen Debye-Hückel-Ausdruck wiedergegeben werden und P(I) für Pitzer-Terme, die nicht spezifisch für $[Cd(OH)_4]^{2-}$ sind. Die Ausdrücke B und B´ enthalten Terme für die Pitzerkoeffizienten $\beta^{(0)}$, $\beta^{(1)}$ und $\beta^{(2)}$.

Die in dieser Gleichung auftretenden Terme treten teilweise auch im Ausdruck für γ_{OH-} auf. Fasst man die Ausrücke für alle Messungen zusammen, ergibt sich ein lineares Gleichungssystem, das sich durch eine multilineare Regression einfach lösen lässt. Die Regressionskoeffizienten entsprechen dem Logarithmus der Komplexbildungskonstante $\ln\beta_4$ und den Pitzer-Koeffizienten für $[Cd(OH)_4]^{2-}$. Abhängig von der Qualität des Datenmaterials ist es dabei sinnvoll, sich auf nur wenige Koeffizienten zu beschränken. Im Falle des Systems $Cd(OH)_2$-NaOH-H_2O waren dies die Komplexbildungskonstante

β_4 und die Wechselwirkungsparameter $\beta^{(0)}$ und C^{ϕ} (Tab. 9.14). Als Komplexbildungskonstante erhielten wir

$$\log \beta_4 = 8{,}77$$

und für die Wechselwirkung $Na^+/[Cd(OH)_4]^{2}$

$$\beta^{(0)} = 0{,}6311$$
$$C^{\phi} = -0{,}0253$$

Es zeigt sich, dass die Löslichkeitsdaten gut wiedergegeben werden (Abb. 9.3). Eine Gesamtübersicht über die in 1 mol/kg $NaClO_4$-Lösungen zu erwartende pH-abhängige Speziation gibt Abb. 9.4.

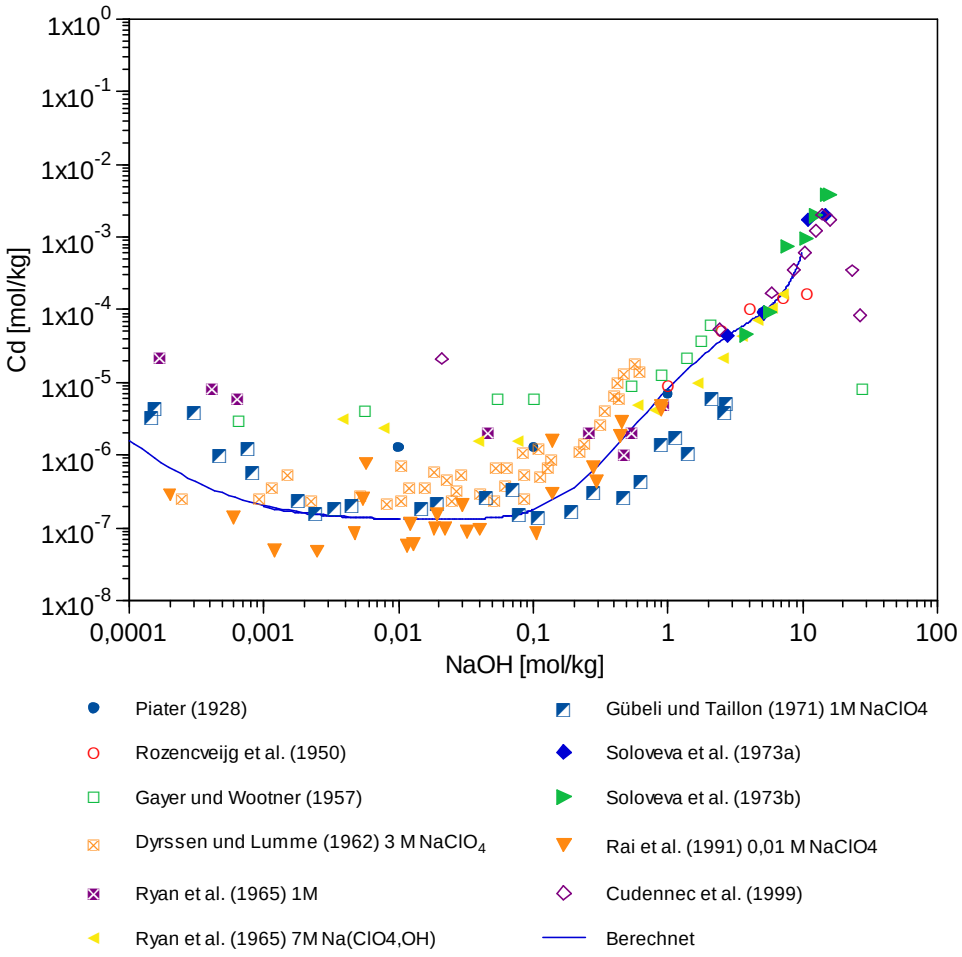


Abb. 9.3 Löslichkeit von β-$Cd(OH)_2$ in NaOH-Lösungen

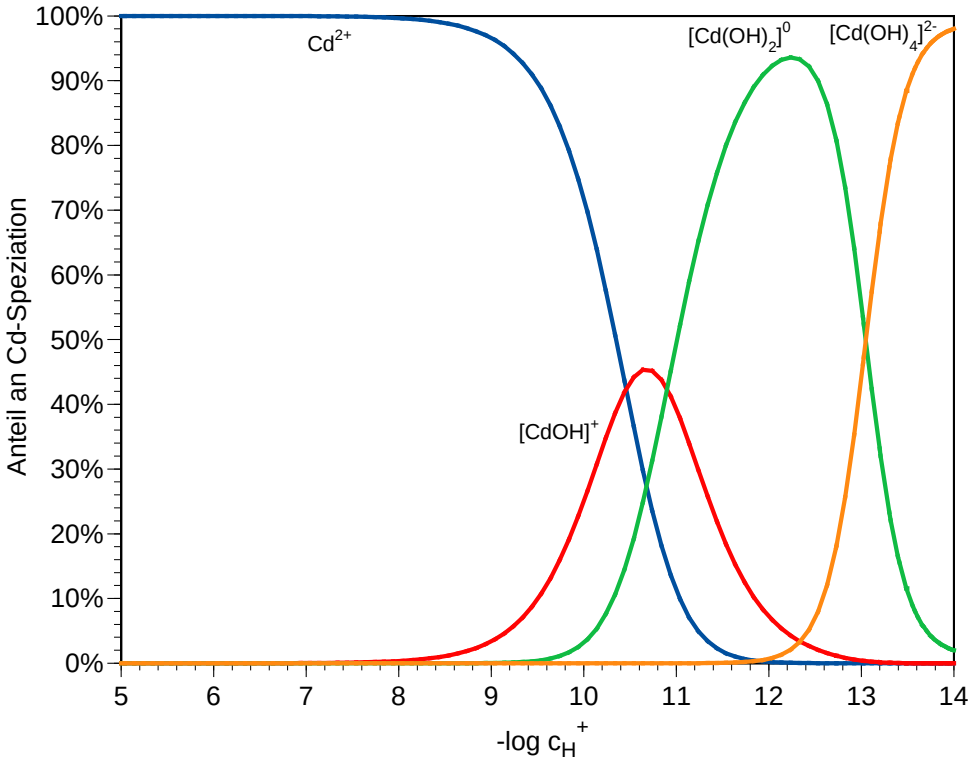


Abb. 9.4 Speziation von Cadmium (II) in 1 mol/kg $NaClO_4$

9.1.7 Das System KOH-$Cd(OH)_2$-H_2O

Für die Cadmiumhydroxid-Löslichkeit in KOH liegen nur wenige Daten vor. Sie stammen zum einen von ROZENCVEJG et al. (1953) bei einer im Artikel nicht genannten Temperatur (wahrscheinlich Raumtemperatur) und zum anderen von LAKE und GOODINGS (1958). Letztere Autoren veröffentlichten nur die KOH-Konzentrationen der Gleichgewichtslösungen, die Cadmiumkonzentrationen sind nur in einem Diagramm dargestellt. Von dort haben wir sie durch Scannen und Digitalisierung zurückgewonnen. Im System KOH – $Cd(OH)_2$ – H_2O wurde bislang kein Kaliumcadmat $K_2Cd(OH)_2$ gefunden. Möglicherweise tritt es erst oberhalb der höchsten bislang untersuchten KOH-Konzentrationen (8,5 mol/kg) auf.

Die Daten von ROZENCVEJG zeigten wie auch beim entsprechenden System NaOH-$Cd(OH)_2$-H_2O ein Abknicken der Löslichkeit in Richtung höherer NaOH-Konzentration. Dieses Verhalten wurde von LAKE und GOODINGS (1958) nicht gefunden. Die Daten von ROZENCVEJG wurden deshalb auch wegen der fehlenden Temperaturangabe verworfen. LAKE und GOODINGS (1958) legten bei ihren Versuchen entweder CdO oder $Cd(OH)_2$ vor. Ein durchgehender Löslichkeitsunterschied ist bei ihren Messdaten nicht auszumachen, allerdings weist $Cd(OH)_2$ bei niedrigeren Konzentrationen niedrigere

Löslichkeiten auf. Dies widerspricht der Erfahrung aus den Versuchen mit NaOH und auch den Beobachtungen von LAKE und GOODINGS (1958) selbst, die berichten, dass die braune Farbe des CdO langsam verschwinde, also Cd(OH) gebildet würde. Beide Messreihen (mit CdO und $Cd(OH)_2$ als Ausgangsstoff) wurden vereinfachend als $Cd(OH)_2$ behandelt.

Die Auswertung erfolgte mit der gleichen Methode wie zuvor beim System mit Natriumhydroxid. Die für $[Cd(OH)_4]^{2-}$ bestimmte Komplexbildungskonstante wurde aus der dortigen Auswertung übernommen. Neu bestimmt wurden die Wechselwirkungskoeffizienten $\beta^{(0)}_{K+,[Cd(OH)4]2-}$ und $\beta^{(1)}_{K+,[Cd(OH)4]2}$ (Tab. 9.14). Die Löslichkeitsdaten von LAKE und GOODINGS (1958) lassen sich damit zum Teil gut wiedergeben (Abb. 9.5). Abweichungen gibt es im mittleren Konzentrationsbereich (4 – 6 mol/kg KOH). Es stellt sich die Frage, ob es hier evtl. bereits zur Bildung eines Kaliumcadmats kam und die anderen Löslichkeitspunkte metastabilen Gleichgewichten entsprechen. Da weder ROZENCVEJG et al. (1953) noch LAKE und GOODINGS (1958) die Bodenkörper der Gleichgewichtslösungen untersuchten, verbleiben hier also noch Fragezeichen.

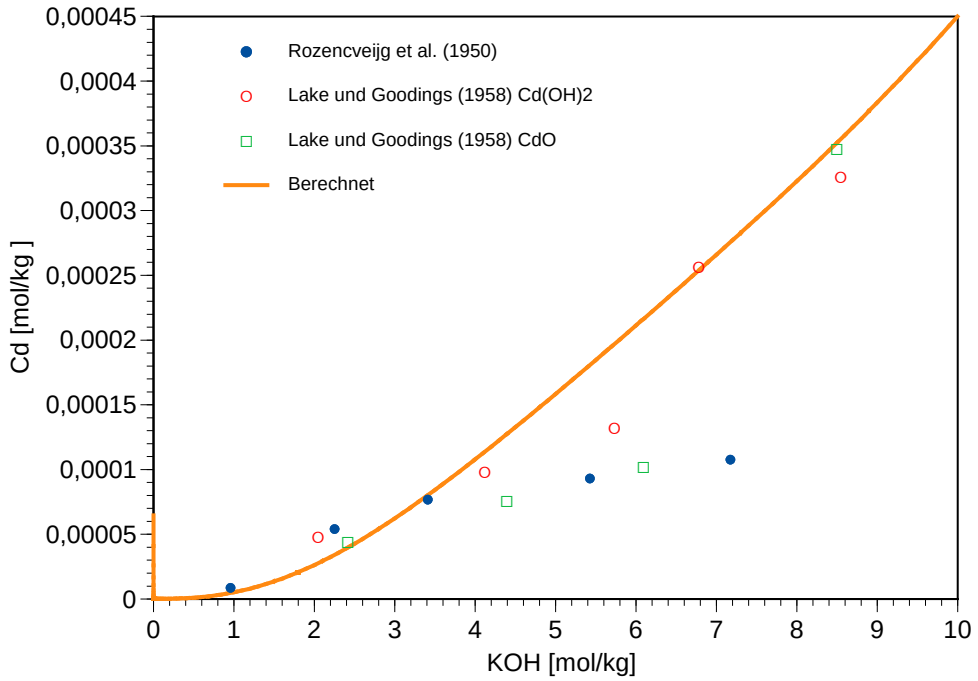


Abb. 9.5 Löslichkeit von $Cd(OH)_2$ in KOH-Lösungen

9.1.8 Das System $Cd(OH)_2$-$Ca(OH)_2$-H_2O

Cadmiumhydroxid bildet mit Calciumhydroxid eine kontinuierliche Reihe fester Lösungen. Liegen Calcium-Silikat.Hydratphasen (CSH) vor, so kann Cd^{2+} das Ca^{2+} in diesen Verbindungen ersetzen (HERRERA et al., 1992; POMIÈS et al., 2001a, b). Der maximale Cadmiumgehalt von Portlandit entspricht einer Summenformel von $Cd_{0.5}Ca_{0.5}(OH)_2$ oder $Ca[Cd(OH)_4]$, einem Calciumtetrahydroxocadmat. Nähere Angaben zur Stabilität dieser Phasen liegen nicht vor.

9.2 Verbindungen mit Carbonat

9.2.1 Cadmiumcarbonat (Otavit)

Die thermodynamischen Eigenschaften des Cadmiumcarbonats (Otavit) sind zuletzt von STIPP et al. (1993) ausführlich behandelt worden. Ihren geradezu detektivischen Anstrengungen ist es zu verdanken, dass die bislang in vielen Datenkompilationen auftretenden „Referenzwerte“ für die Löslichkeitskonstante des Otavits als Endglieder einer länglichen Ableitungskette enttarnt wurden, die letztlich nicht auf thermodynamischen Gleichgewichtsmessungen, sondern auf thermochemischen Abschätzungen des 19. und frühen 20. Jahrhunderts beruhten. Die wichtigste Basis war bis dahin eine Untersuchung der Bildungsenthalpie des Otavits durch THOMSEN (1883) und eine Abschätzung der Bildungsentropie auf der Grundlage einer Dissoziationsdruckmessung durch ANDRUSSOW (1925). Die lange Zeit einzige experimentelle Löslichkeitsbestimmung stammte von GAMSJÄGER et al. (1965).

Insgesamt liegen acht direkte experimentelle Untersuchungen zur Löslichkeit von Cadmiumcarbonat vor. Hinzu kommen zwei Messungen an cadmiumhaltigen Bodenproben (Tab. 9.6). Mit Ausnahme der Ergebnisse von DAVIS et al. (1987) und HOLM et al. (1996), liegen alle Resultate eng beieinander. Nach einer bei STIPP et al. (1993) aufgeführten persönlichen Mitteilung von DAVIS, dürfte die höhere Löslichkeit bei seiner Untersuchung auf schlecht kristallisiertes Ausgangsmaterial zurückzuführen sein. Bei diesen ihren Versuchen handelte es sich um die Auflösung von $CdCO_3$-Proben in destilliertem Wasser. Zum Ausschluss von Luft-CO_2 werden keine Aussagen gemacht, ebenso wenig zur Frage, inwieweit die verwendete pH-Elektrode in diesem extrem schwach gepufferten Lösungssystem auch nach mehreren Wochen Versuchszeit noch sinnvolle Werte liefert. Auch bei HOLM et al. (1996) liegen keine Informationen zur Cha-

rakterisierung des $CdCO_3$-Präparates vor. Experimentelle Basisdaten fehlen, so dass eine Neubewertung der Daten nicht möglich ist.

Von STIPP et al (1993) übersehen wurde die potentiometrische Bestimmung der Löslichkeitskonstante durch SAEGUSA (1950). Er verwendete eine Messzelle des Typs $Cd(Hg,\ 10\%)\,|\,CdCO_3(s),\ K_2CO_3(0{,}1\ M),\ KHCO_3(0{,}1\ M),\ Ag_2CO_3\,|\,Ag$ zur direkten Bestimmung des Aktivitätsproduktes $a_{Cd2+}a_{CO32-}$ in Lösung. Die Versuche wurden insgesamt neun Tage durchgeführt. In allen drei verwendeten Zellen sank das Zellpotential zwischen dem sechsten und dem neunten Tag noch deutlich ab, so dass die von Saegusa letztlich verwendete Zellspannung noch nicht als Gleichgewichtsspannung angesehen werden kann.

Die aktuellste Messreihe steuerten GAMSJÄGER et al. (1999) bei. Sie wiederholten ihre schon einige Jahre zuvor durchgeführten Messungen bei nun verschiedenen $NaClO_4$-Konzentrationen und schlossen eine Gesamtauswertung aller Daten mit Hilfe einer gleichzeitigen Bestimmung von Pitzerkoeffizienten für die Wechselwirkungen zwischen Cadmium, Natrium und Perchlorat an. Nicht angepasst und offensichtlich auch nicht berücksichtigt wurden die ebenso wichtigen Wechselwirkungen zwischen Na^+, H^+ und ClO_4^-. Auch erscheint es zweifelhaft ob die Cadmiumcarbonat-Löslichkeit eine geeignete Messgröße ist, um die Parameter $\theta_{Cd,Na}$ und $\Psi_{Cd,Na,ClO4}$ zu bestimmen. Insbesondere da Na^+ und ClO_4^- nicht unabhängig voneinander variierbar sind, dürften $\theta_{Cd,Na}$ und $\Psi_{Cd,Na,ClO4}$ stark korreliert sein. Wir verwenden daher die von den Autoren abgeleitete Größe für die Löslichkeitskonstante von Otavit nicht. Ihre für die Ionenstärke Eins ermittelte Löslichkeitskonstante fällt nach Korrektur auf die Ionenstärke Null zu hoch aus und wird ebenfalls nicht berücksichtigt. Bei dieser wie auch bei anderen Ionenstärken fällt auf, dass die Messstreuung erheblich ist.

Wir übernehmen stattdessen den Mittelwert der vier verbleibenden Arbeiten (GAMSJÄGER et al. ,1965; KÖNIGSBERGER et al., 1991; RAI et al., 1991b; STIPP et al., 1993) und erhalten für die Reaktion (Tab. 9.6):

$$CdCO_{3(s)} + H+ \rightleftharpoons Cd^{2+} + HCO_3^- \qquad (9.20)$$

den Wert

$$\log {}^*K\,(\text{Otavit}) = -1{,}8 \pm 0{,}1$$

bzw. für die Reaktion

$$CdCO_{3(s)} \rightleftharpoons Cd^{2+} + CO_3^{2-} \qquad (9.21)$$

$$\log K\,(\text{Otavit}) = -12{,}13 \pm 0{,}1.$$

Tab. 9.6 Experimentelle Bestimmungen der Löslichkeitskonstante von Cadmiumcarbonat (Otavit) $CdCO_{3(s)} + H+ \rightleftharpoons Cd^{2+} + HCO_3^-$

Medium	log Kc	log K	log *K	Quelle/ Bemerkungen
Versuche mit synthetischem Otavit				
I = 0		-11,6	-1,27	SAEGUSA (1950), potentiometrische Messungen
3 M $NaClO_4$	-10,90	**-12,08 ± 0,15**	**-1,73**	GAMSJÄGER et al. (1965), umgerechnet mit den Daten zum Kohlensäuregleich von GAMSJÄGER et al. (1973), Aktivitäten mit SIT
		-11,3	-0,97	DAVIS et al. (1987), unzureichende experimentelle Details
3 m $NaClO_4$	-10,96	**-12,14**	**-1,78**	KÖNIGSBERGER et al. (1991), umgerechnet mit den Daten zum Kohlensäuregleich von GAMSJÄGER et al. (1973), Aktivitäten mit SIT
		-12,24 ± 0,1	**-1,91 ± 0,1**	RAI et al. (1991b), 21 °C, wohl Raumtemperatur
variabel I < 0,03		**-12,1 ± 0,1**	**-1,77 ± 0,1**	STIPP et al. (1993)
0,022 M NaHCO3		-12,8		HOLM et al. (1996)
1 mol/kg $NaClO_4$	-10,79		-2,16	GAMSJÄGER et al. (1999)
		-12,13 ± 0,1	-1,80 ± 0,1	Mittelwert (nur fett gedruckte Werte berücksichtigt)
Versuche mit cadmiumhaltigen Bodenproben				
		-11,6	-1,27	SANTILLAN-MEDRANO und JURINAK (1975)
		-12,14	-1,78	MILLER et al. (1984)

9.2.2 Cadmiumcarbonatokomplexe: Übersicht

In der Literatur gelten bislang drei Carbonatokomplexe als nachgewiesen, der Hydrogencarbonatokomplex $[CdHCO_3]^+$ und die beiden Carbonatokomplexe $[CdCO_3]^0$ und $[Cd(CO_3)_2]^{2-}$. LAKE und GOODINGS (1958) schlossen aus ihren Löslichkeitsmessungen von $CdCO_3$ in konzentrierten K_2CO_3-Lösungen auf die Existenz eines Komplexes $[Cd(CO_3)_3]^{4-}$. Ihr Nachweis steht aber auf schwachen Füßen, da sie ihre Untersuchun-

gen nicht in einem konstantem Medium durchgeführt haben und daher die Komplexbildung auch von einer Änderung der Aktivitätskoeffizienten der beteiligten Ionen überlagert wird. Für gemischte Hydroxocarbonato-Komplexe konnten RAI et al. (1991b) aufgrund ihrer Löslichkeitsmessungen keinen Hinweis finden.

Tab. 9.7 Früher bestimmte Bildungskonstanten von Cadmiumcarbonato- und Hydrogencarbonatokomplexen

Medium	$[CdCO_3]^0$ $\log K_{1,1}$	$[CdCO_3]^0$ $\log \beta_{1,1}$	$[Cd(CO_3)_2]^{2-}$ $\log K_{1,2}$	$[Cd(CO_3)_2]^{2-}$ $\log \beta_{1,2}$	$[CdHCO_3]^+$ $\log K_{1,1,1}$	$[CdHCO_3]^+$ $\log \beta_{1,1,1}$	Methode*	Quelle
0,001 M KNO_3	4,02 ± 0,04	4,14					pot. 20 °C	GARDINER (1974), Aktivitäten mit SIT
0,1 M KNO_3	3,5	4,37					pol.	BILINSKI et al. (1976), Aktivitäten mit SIT
		3,48		6,25		0,26	unbek., wahrsch. pol.	SIPOS et al. (1980)
0,05 M KNO_3	3,49 ± 0,04	4,17	6,37 ± 0,1	6,70	2,02 ± 0,01	2,36 ± 0,01	pot. 20 °C	STELLA et al. (1984) 20 °C)
variabel		4,7 ± 0,1		6,4 ± 0,1			Lösl.	RAI et al. (1991b), wahrscheinlich 21 °C oder Raumtemperatur
3 M $NaClO_4$					0,77 ± 0,1	1,22	pot.	NÉHER-NEUMANN (1992)
Schätzwerte								
I = 0		5,4				2,1	Schätz.	ZIRINO und YAMAMOTO (1972)
						2,00	Schätz.	FOULLIAC und CRIAUD (1984)

* pot. =potentiometrisch pol. = polarographisch Lösl. = Löslichkeit Schätz. = Schätzung

9.2.3 Der Cadmiumhydrogencarbonatokomplex $[CdHCO_3]^+$

NÉHER-NEUMANN (1992) untersuchte die Komplexbildung mit Hydrogencarbonat im Medium 3 M $NaClO_4$. Die dabei verwendeten hohen Cadmiumkonzentrationen (bis 0,7 M) führten bei der eingesetzten Referenzelektrode zu nicht quantifizierbaren, konzentrationsabhängigen Diffusionspotentialen. Aus dem Artikel ist zudem nicht ersicht-

lich, wie die Kalibration der verwendeten Glaselektrode vorgenommen wurde. SIPOS et al. (1980) verweisen auf eigene Messdaten, deren Publikation zwar angekündigt, aber scheinbar nie erfolgt ist. Nähere Details zu Versuchsbedingungen und Messverfahren sind nicht bekannt. Wir geben daher den potentiometrischen Messungen von STELLA et al. (1984, log β = 2,36 bei 20 °C) den Vorzug, deren beide anderen abgeleiteten Komplexbildungskonstanten gut mit den sonst in der Literatur aufgefundenen Werten übereinstimmen. Auch die früher von ZIRINO und YAMAMOTO (1972) sowie Foulliac und Criaud abgeschätzten Werte um $\log\beta = 2-2{,}1$ liegen diesem Wert sehr nahe. Es verbleiben dennoch Zweifel, ob wirklich eine Komplexbildung vorliegt oder eher ein Einfluss der verhältnismäßig hohen Cadmiumkonzentrationen in den Messlösungen auf den Aktivitätskoeffizienten des Hydrogencarbonats (siehe dazu auch die Diskussion der Hydrogencarbonatokomplexe des Bleis).

9.2.4 Die Cadmiumcarbonatokomplexe $[CdCO_3]^0$ und $[Cd(CO_3)_2]^{2-}$

Zur Komplexbildung des Komplexes $[CdCO_3]^0$ lagen drei direkte polarographische und potentiometrische Messungen vor (Tab. 9.7), deren Ergebnisse gut miteinander übereinstimmen. Nicht verwendet wurde der Wert von SIPOS et al. (1980). Ihre Quelle ist eine angekündigte, aber scheinbar nie erfolgte Publikation wahrscheinlich voltammetrischer Messungen. Nähere Details zu Versuchsbedingungen und Messverfahren sind nicht bekannt.

Nach Korrektur auf Ionenstärke Null mit Hilfe des SIT-Ansatzes ergab sich für die erste Komplexbildungskonstante ein Mittelwert von

$$\log \beta_1 = 4{,}23 \pm 0{,}1$$

Aufgrund von Löslichkeitsmessungen leiteten RAI et al. (1991b) einen Wert von 4,71 ab. Allerdings geht aus ihrem Artikel nicht klar hervor, auf welche Temperatur sich dieser Wert bezieht und aus welchen Messungen dieser Wert bestimmt wurde. Wir geben den in homogenen Systemen gewonnenen Messwerten (s. o.) Vorrang.

Die Bestimmung der Komplexbildungskonstante für $[Cd(CO_3)_2]^{2-}$ erfolgte auf der Grundlage der Löslichkeitsversuche von LAKE und GOODINGS (1958) in K_2CO_3-Lösungen und von RAI et al. (1991b) in Na_2CO_3-Lösungen. In allen Fällen wurde $CdCO_3$ als Bodenkörper angetroffen. Da in beiden Fällen ein Abdruck der numerischen Messdaten fehlte, mussten die Messwerte aus den abgedruckten Graphiken digitali-

siert werden. Abschätzungen ergaben, dass ab Carbonatkonzentrationen von 0,1 mol/kg mindestens zehnmal mehr an Dicarbonatokomplexen als an Monocarbonatokomplexen vorliegen musste. Der Löslichkeitsanstieg lässt sich auch nicht auf Hydroxokomplexe zurückführen, da der pH-Wert konzentrierterer Carbonat-Lösungen stabil bei etwa 11,5 liegt. In diesem Fall lässt sich die Löslichkeit von Cadmium vereinfacht darstellen als:

$$m_{Cd(CO_3)_2^{2-}} = \frac{\beta_2 K_S \gamma_{CO_3^{2-}} m_{CO_3^{2-}}}{\gamma_{Cd(CO_3)_2^{2-}}} \qquad (9.22)$$

Die Ableitung dieser Gleichung erfolgte analog zum oben erläuterten Fall der Löslichkeit von $Cd(OH)_2$ in NaOH-Lösungen. Hieraus lassen sich dann folgende Bestimmungsgleichungen ableiten

$$\ln m_{Cd,tot} \approx \ln\beta_2 + \ln K_S + 2\ln\gamma_{CO_3^{2-}} + \ln m_{CO_3^{2-}} - \ln\gamma_{Cd(CO_3)_4^{2-}} \qquad (9.23)$$

mit

$$\begin{aligned} \ln\gamma_{Cd(CO_3)_4^{2-}} = {} & DH(I) + P(I) + z^2_{Cd(CO_3)_4^{2-}} B'_{Na+,Cd(CO_3)_4^{2-}} m_{Na^+} m_{Cd(CO_3)_4^{2-}} \\ & + z^2_{Cd(CO_3)_4^{2-}} \Phi'_{CO_3^{2-},Cd(CO_3)_4^{2-}} m_{CO_3^{2-}} m_{Cd(CO_3)_4^{2-}} + 2B_{Na+,Cd(CO_3)_4^{2-}} m_{Na+} \\ & + \psi_{Na^+,Cd(CO_3)_4^{2-},CO_3^{2-}} m_{Na+} m_{CO_3^{2-}} \\ & + ZC_{Na+,Cd(CO_3)_4^{2-}} m_{Na+} + \left|z_{Cd(CO_3)_4^{2-}}\right| C_{Na+,Cd(CO_3)_4^{2-}} m_{Na+} m_{Cd(CO_3)_4^{2-}} \end{aligned} \qquad (9.24)$$

Nicht alle Parameterterme werden wirklich benötigt. Unsere Auswertung beschränkt sich auf die Komplexbildungskonstante β_2 und die Wechselwirkungskoeffizienten $\beta^{(0)}$ und $\beta^{(1)}$, die in den Termen B und B´ enthalten sind. Als Ergebnis der gemeinsamen Optimierung wurden die in Tab. 9.8 und Tab. 9.9 enthaltenen Werte ermittelt. Zur Auswertung der Messdaten im System K_2CO_3-$CdCO_3$-H_2O (Lake und GOODINGS, 1958) wurde auf die Ionenwechselwirkungskoeffizienten für K_2CO_3 von ROY et al. (1984) zurückgegriffen. Diese beruhen im Gegensatz zu den Parametern bei HARVIE et al. (1984) auf experimentellen Messungen, die hinsichtlich der Hydrolyse des Carbonates korrigiert wurden. Mit Hilfe dieser Paramater lassen sich die Messdaten wesentlich besser wiedergeben.

Die Übereinstimmung zwischen Messdaten und berechneten Löslichkeiten ist in Kalium- und Natriumcarbonatlösungen sehr gut (Abb. 9.6).

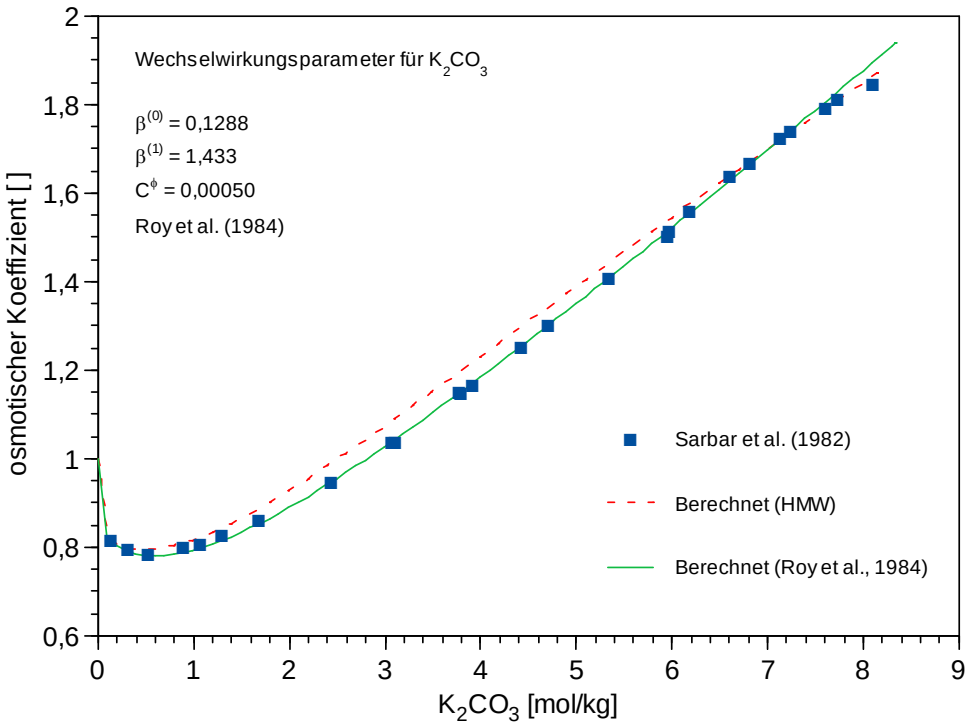


Abb. 9.6 Experimentelle und berechnete osmostische Koeffizienten im System $K_2CO_3 – H_2O$ bei 25 °C

Tab. 9.8 In dieser Arbeit bestimmte Gleichgewichtskonstanten im System $Cd^{2+} – HCO_3^- – CO_3^{2-} – H_2O$

Reaktion	Wert (log K)	Quelle
$CdCO_{3(s)} + H^+ \rightleftharpoons Cd^{2+} + HCO_3^-$	-1,80 ± 0,10	Diese Arbeit. Basis Löslichkeitsversuche von GAMS-JÄGER et al. (1965), KÖNIGSBERGER et al. (1991), RAI et al. (1991b), STIPP et al. (1993)
$Cd^{2+} + CO_3^- \rightleftharpoons [CdCO_3]^0$	4,23 ± 0,1	Diese Arbeit auf der Basis GARDINER (1974), BILINSKI et al. (1976), STELLA et al. (1984)
$Cd^{2+} + 2CO_3^- \rightleftharpoons [Cd(CO_3)_2]^{2-}$	6,38 ± 0,1	Diese Arbeit auf Basis der Löslichkeitsversuche von LAKE und GOODINGS (1958) und von RAI et al. (1991b)
$Cd^{2+} + HCO_3^- \rightleftharpoons [CdHCO_3]^+$	2,36 ± 0,1	STELLA et al. (1984)

Tab. 9.9 Binäre Ionenwechselwirkungskoeffizienten für Cadmiumcarbonato-Spezies

Ionenpaar	$\beta^{(0)}$	$\alpha^{(1)}$	$\beta^{(1)}$	$C\gamma$	Quelle
$[Cd(CO_3)_2]^{2-} - Na^+$	-0,14171	-	-	-	diese Arbeit
$[Cd(CO_3)_2]^{2-} - K^+$	-0,09614	-	-	-	diese Arbeit

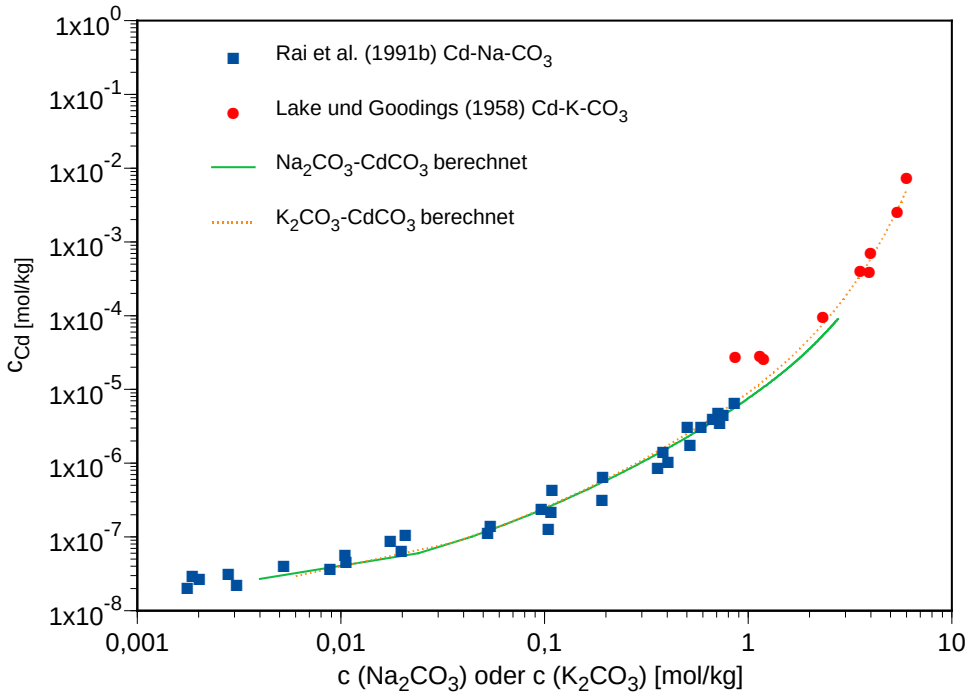


Abb. 9.7 Löslichkeit von Otavit ($CdCO_3$) in Natrium- und Kaliumcarbonatlösungen bei 25 °C

Noch nicht befriedigend ist die Modellierung hingegen im System $NaCl - CdCO_3 - CO_{2(g)}$. Dieses wurde von SHLYAPNIKOV und SHTERN (1979) bei CO_2-Drücken von 1 und 50 atm untersucht. Die berechneten Löslichkeitskurven liegen ca. 40 % unter den experimentellen Datenreihen. Allerdings ist zu beachten, dass bereits die von SHLYAPNIKOV und SHTERN bei Abwesenheit von NaCl gemessene $CdCO_3$-Löslichkeit etwa um den Faktor 3 über der berechneten liegt (Ihr Wert bei 1 atm CO_2: 0,0036 mol/l; berechnet: 0,0011). Die Abweichungen bei anderen NaCl-Konzentrationen könnten also die gleiche Ursache haben, z. B. ein schlecht kristallisiertes Präparat oder unzureichende Filtration der Proben.

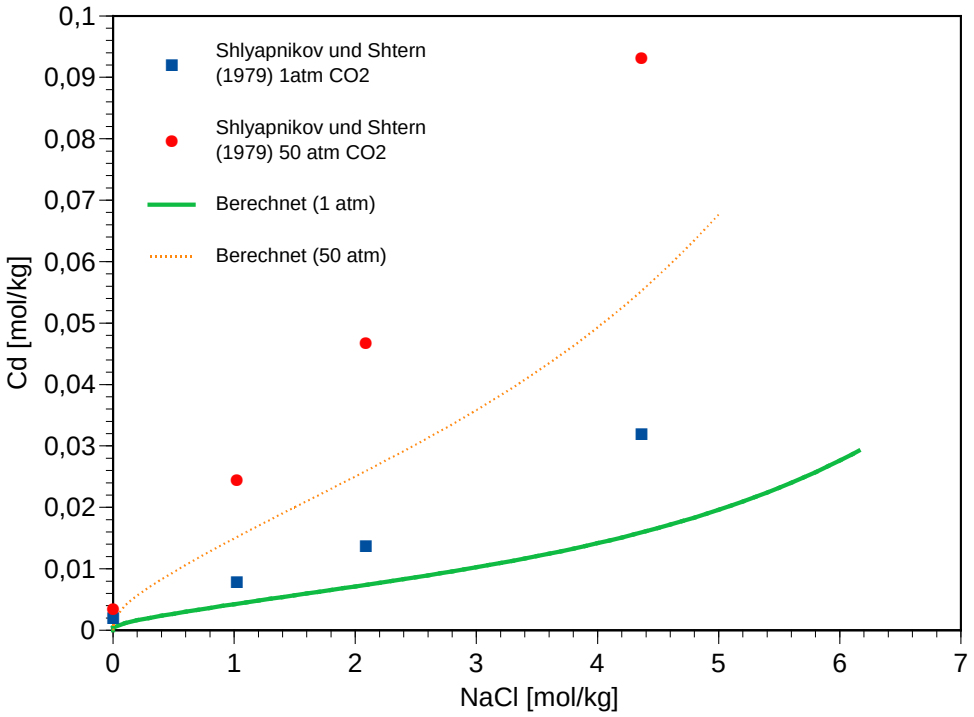


Abb. 9.8 Löslichkeit von Otavit in NaCl-Lösungen bei konstantem CO_2-Druck

9.2.5 Hydroxocarbonatokomplexe

Sowohl beim Zink als auch beim Blei wird über die Bildung von Hydroxocarbonatokomplexen berichtet (FERRI et al., 1987a, b). Es ist möglich, dass auch Cadmium solche Verbindungen bildet. Jedoch ist zu beachten, dass die Hydroxidbildung beim Cadmium wesentlich schwächer als bei Zink und Blei ausgeprägt ist und daher auch die Stabilität von Mischkomplexen eher niedriger sein sollte. RAI et al. (1991b) schlossen aus ihren Versuchen bei verschiedenen pH-Bedingungen und Carbonatkonzentrationsbereichen, dass sich die Messdaten auch ohne einen Hydroxocarbonatokomplex erklären lassen.

9.2.6 Weitere neutrale Cadmiumcarbonate

Cadmiumcarbonat bildet mit verschiedenen Metallcarbonaten feste Lösungen. Bekannte Beispiele sind Otavit-Calcit (DAVIS et al., 1987; KÖNIGSBERGER et al., 1991; STIPP et al., 1992; ROCK et al., 1994; TESEORIERO und PANKOW, 1996[7]) oder Otavit-Magnesit (GOLDSMITH, 1972; BURTON, 1987; CAPOBIANCO et al., 1987; TAREEN et al., 1995), zu

[7] sowie zahlreiche weitere Quellen, siehe die aufgeführten Verweise für eine ausführlichere Aufzählung

dem auch ein Cadmium-Dolomit $CdMg(CO_3)_2$ gehört. Für zwei definierte Verbindungen ($CdMg(CO_3)_2$ und $CdZn(CO_3)_2$) bestimmten TAREEN et al. (1995) freie Bildungsenthalpien. Eine nähere Auswertung muss im engen Rahmen dieser Arbeit zunächst unterbleiben.

9.2.7 Basische Cadmiumcarbonate

FEITKNECHT und WYLER (1951) fanden bei der Korrosion von Cadmium in verdünnten CO_2-haltigen Lösungen ein feinfaseriges Hydroxidcarbonat. Die Zusammensetzung ließ sich nicht ermitteln, da die Verbindung stets mit β-$Cd(OH)_2$ durchsetzt ist. Nach BIESTEK und NIEMIEC (1967) entsteht bei der Korrosion von cadmiertem Stahl an natürlicher Atmosphäre neben Cadmiumcarbonat auch ein Hydroxidcarbonat der Zusammensetzung $Cd_5(OH)_6(CO_3)_2$, also das Cadmium-Analogon von Hydrozinkit. GRAUER (1980) nimmt an, dass es sich eventuell um ein basisches Chlorid handeln könnte, da in den gleichen Proben auch $CdCl_2$ gefunden wurde. Bei der Reaktion von CdO oder $Cd(OH)_2$ mit carbonathaltigem Wasser entsteht direkt $CdCO_3$ (NICOL, 1947; TOMANEK, 1967), kein basisches Carbonat.

Aufgrund der vorliegenden Informationen gehen wir davon aus, dass basisches Cadmiumcarbonat, wenn überhaupt, nur einen kleinen Stabilitätsbereich aufweist. Es zeigt offensichtlich nicht die gleiche Dominanz wie das Zinkhydroxycarbonat Hydrozinkit (siehe dort). Da derzeit keine thermodynamisch verwertbaren Informationen vorliegen, verzichten wir auf eine weitere Betrachtung.

9.3 Verbindungen mit Chlorid

9.3.1 Hydroxochlorokomplexe

Die Bildung des gemischten Komplexes $[CdClOH]^0$ wurde von GAYER und HAAS (1960) aufgrund der Hydrolyse von verdünnten $CdCl_2$-Lösungen bestimmt. Als Gleichgewichtskonstante K für die Reaktion

$$[CdCl]^+ + H_2O \rightleftharpoons [CdClOH]^0 + H^+ \qquad (9.25)$$

erhielten sie den Wert $\log K = -10{,}15$. Geht man von einer Komplexbildungskonstante von $\log \beta_1 = 1{,}96$ für die Reaktion

$$Cd^{2+} + Cl^- \rightleftharpoons [CdCl]^+ \qquad (9.26)$$

aus (Tab. 7.4), so erhält man unter Berücksichtigung des Autoprotolysegleichgewichts des Wasser $pK_W = 13{,}9969$ für die Bildungsreaktion des Hydroxochlorokomplexes

$$Cd^{2+} + Cl^- + OH^- \rightleftharpoons [CdClOH]^0 \qquad (9.27)$$

die Gleichgewichtskonstante $\log ß_{11} = 5{,}8$.

Die Komplexbildung ist verhältnismäßig schwach und spielt selbst in Meerwasser (0,7 M NaCl) bis pH 9 keine Rolle (BARIĆ und BRANICA, 1967).

9.3.2 Basische Chloride

Die Bildung basischer Cadmiumchloride wurde intensiv von der Arbeitsgruppe von Feitknecht untersucht (u. a. FEITKNECHT und GERBER 1937; GERBER, 1938; FEITKNECHT und REINMANN, 1951; FEITKNECHT 1953). Sie fanden insgesamt sechs Haupttypen basischer Chloride $CdCl_{2-x}OH_x$ mit $x = 1 \ldots 1{,}94$ und zudem eine Reihe von Untertypen. Auch neuere Arbeiten bestätigten die von FEITKNECHT u. a. gefundene Phasenfolge (WALTER-LÉVY und GROULT, 1970). Basische Cadmiumchloride bilden sich bei der Reaktion von cadmiumchloridhaltigen Lösungen mit Natriumhydroxid oder Ammoniak, abhängig vom Cadmium zu Hydroxidverhältnis (Tab. 9.11). Als thermodynamisch stabile Phasen haben sich lediglich $CdCl_2 \cdot Cd(OH)_2$ und $CdCl_2 \cdot 3Cd(OH)_2$ erwiesen. Insbesondere bei den hydroxidreicheren Phasen handelt es sich häufig um mehr oder weniger ungeordnete Cadmiumhydroxide, deren Hydroxidionen teilweise durch Chlorid ersetzt sind. Die Umwandlungsgeschwindigkeiten scheinen unter bestimmten Umgebungsbedingungen sehr niedrig zu sein.

Der Übergang von $CdCl_2 \cdot 3Cd(OH)_2$ in $Cd(OH)_2$ erfolgt selbst bei NaOH-Überschuss nur sehr langsam, woraus zu schließen ist, dass die Verbindung stabil ist (TICHONOV et al., 1957). Nach CUDENNEC et al. (1997) setzt sich z. B. γ-$Cd(OH)_2$ bei 323 K mit $CdCl_2$-Lösungen zu Cd(OH)Cl um, bei 343 K hingegen zu α-$CdCl_2 \cdot 3Cd(OH)_2$. Wird dieses Präparat auf über 343 K erwärmt, setzt sich die Phase in ein nicht-stöchiometrisches Produkt $Cd(OH)_{2-x}Cl_x$ und wenige Kristalle an β-$CdCl_2 \cdot 3Cd(OH)_2$ um.

Die Löslichkeit der Verbindung $CdCl_2 \cdot Cd(OH)_2$ wurde von GERBER (1938) und später von REINMAN (1950) und FEITKNECHT und REINMANN (1951,1952) untersucht. Bei GER-

BER (1938) finden sich nur unvollständige Angaben zur Zusammensetzung der Gleichgewichtslösungen. Aus ihnen lässt sich unter Zuhilfenahme einiger Annahmen eine Löslichkeitskonstante berechnen (log K = -23,2). Wir geben aber den neueren Untersuchungen von REINMANN (1950) sowie FEITKNECHT und REINMANN (1952) den Vorzug, die eine Löslichkeitskonstante von log K = -21,0 erhielten.

Löslichkeitskonstanten für weitere von REINMAN (1950) sowie FEITKNECHT und REINMANN (1951,1952) synthetisierte und untersuchte Phasen enthält Tab. 9.10. Nicht berücksichtigt sind Ergebnisse zu den Mischphasen $CdCl_{0.30}(OH)_{1.70}$ bis $CdCl_{0,03}(OH)_{1.97}$, deren auf Cadmium bezogene Löslichkeit sich mit fallendem Chloridgehalt immer mehr dem Cadmiumhydroxid annähert.

Tab. 9.10 Von REINMANN (1948) sowie FEITKNECHT und REINMANN (1952) bestimmte Löslichkeitskonstanten basischer Cadmiumchloride

Reaktion	**Wert (log K)**
$CdCl_2 \cdot Cd(OH)_2 \rightleftharpoons 2Cd^{2+} + 2Cl^- + 2OH^-$	-21
$3CdCl_2 \cdot 5Cd(OH)_2 \rightleftharpoons 8Cd^{2+} + 6Cl^- + 10OH^-$	-46,8
$CdCl_2 \cdot 2Cd(OH)_2$ (aktiv) $\rightleftharpoons 3Cd^{2+} + 2Cl^- + 4OH^-$	-34,8
$CdCl_2 \cdot 2Cd(OH)_2$ (inaktiv) $\rightleftharpoons 3Cd^{2+} + 2Cl^- + 4OH^-$	-36,0
$CdCl_2 \cdot 3Cd(OH)_2 \rightleftharpoons 4Cd^{2+} + 2Cl^- + 6OH^-$	-50,55

Tab. 9.11 Systematik der basischen Cadmiumchloride nach FEITKNECHT und REINMANN (1951)

Formel	Methode	Quelle
$CdCl_2 \cdot Cd(OH)_2$ (I)	Stabilste Phase bei m $CdCl_2$ 0,01 bis Sättigung	REINMANN (1948), Struktur HOARD und GRENKO (1934) FEITKNECHT (1952), ASTLER (1962)
$3CdCl_2 \cdot 5Cd(OH)_2$ (II)	Wandelt sich nach einigen Tagen in I um. Stabil bei etwa 0,0001 bis 0,01 und pH7 – 8,5 (Evtl. Umwandlungsgeschwindigkeit zu klein (Kommentar), Auch bei der Korrosion von Cd beobachtet	REINMANN (1950), FEITKNECHT UND REINMANN (1952), ASTLER (1962)
um $CdCl_2 \cdot 2Cd(OH)_2$ aktive Form (IIIa), linienarm	stets metastabil. Beim Versetzen verdünnter Cadmiumchloridlösungen (0,1 m) mit Lauge. Wandelt sich unter der Mutterlauge (0,06 m) in einigen Stunden in II um. Struktur wie $Cd(OH)_2$	FEITKNECHT (1945)
$CdCl_2 \cdot 2Cd(OH)_2$ inaktive Form (IIIb)	stets metastabil. Beim Versetzen verdünnter Cadmiumchloridlösungen (0,05 m) mit Lauge	ASTLER (1962)
$CdCl_2 \cdot 2Cd(OH)_2$ (IIIc)		
$CdCl_2 \cdot 3Cd(OH)_2$ (IV)	Bei Mischung von 0,1 m CdCl2-Lösung mit 100 % NaOH. Leichter NaOH-Überschuss führt zur Bildung des Hydroxids	FEITKNECHT (1937); FEITKNECHT (1953), REINMANN (1948)
β-$CdCl_2 \cdot 3Cd(OH)_2$	Atacamit-Struktur	CUDENNEC et al. (1997)
$CdCl_2 \cdot 4Cd(OH)_2$ (IV)	Stabil bei pH 8,5 – 9,5	GERBER (1938)
Mischhydroxid (V) $CdCl_{0.30}(OH)_{1.70}$ bis $CdCl_{0.03}(OH)_{1.97}$	Ist mit dem Hydroxid isomorph, lässt sich aber nicht durch Mischung von Cd-Hydroxid und Cd-Chlorid herstellen. Stabil bei pH 9,5 – 12	GERBER (1938), REINMANN (1948)
$Cd(OH)_{1,94}Cl_{0,06}$ (VI)	Bildet sich nur bei Anwesenheit kleiner mengen Aluminiumchlorid. Kann als zweite Modifikation des Cadmiumhydroxids angesehen werden.	FEITKNECHT und AMMAN (1951)

9.4 Verbindungen mit Sulfat

9.4.1 Sulfatokomplexe

Die Bildung eines Ionenpaars aus Cadmium und Sulfat wurde von RUDOLPH und IRMER (1994) sowie RUDOLPH (1998) ramanspektroskopisch nachgewiesen. Es handelt sich bei Raumtemperatur um einen sehr schwachen Outer Sphere Komplex, der sich durch eine Komplexbildungskonstante von etwa 0,14 charakterisieren lässt. Für weitere anionische Komplexe $[Cd(SO_4)n]^{2-2n}$ (FEDOROV et al., 1971,1973 postulierten Verbindungen bis n = 5!) gibt es keinen spektroskopischen Beleg. Wie bei vielen anderen Metallkomplexen wurde also auch bei den Cadmiumsulfatokomplexen Ionenwechselwirkung zu häufig als Komplexbildung interpretiert. Die außerordentlich gute Modellierbarkeit der oben diskutierten Sulfatsysteme Cd-M – SO_4 – H_2O zeigt zudem, dass bei der Modellbildung ohne Verlust von Prognosegenauigkeit auf eine explizite Berücksichtigung von Cadmiumsulfatokomplexen verzichtet werden kann. Auf eine weitergehende Diskussion von Komplexbildungskonstanten für Sulfatokomplexe des Cadmiums verzichten wir daher.

9.4.2 Basische Cadmiumsulfate

Die Anzahl und Zusammensetzung der als definierte Verbindung anzusehenden basischen Cadmiumsulfate bleibt auch nach mehreren Jahrzehnten Forschung etwas unklar (FEITKNECHT und GERBER, 1945; BYÉ, 1946; URAZOV und KIRAKOSJAN, 1954; DENK und DEWALD, 1958; SCHINDLER, 1956; MARGULIS und BEISEKEEVA 1970; BEN'YASH et al., 1974; WALTER-LEVY et al., 1974a, b). Sicher ist, dass die Art der zuerst gebildeten Niederschläge beim Fällen von Cadmiumsulfat-Lösungen mit Base von der $CdSO_4$-Konzentration der Ausgangslösung abhängt. Die primären Niederschläge wandeln sich in stabilere Verbindungen um. Zu letzteren gehören je nach Umgebungsbedingungen: $Cd(OH)_2$, $CdSO_4 \cdot 3Cd(OH)_2 \cdot xH_2O$, $CdSO_4 \cdot 2Cd(OH)_2$ und $CdSO_4 \cdot Cd(OH)_2$. Gerade FEITKNECHT und GERBER (1945) konnten $CdSO_4 \cdot Cd(OH)_2$ nicht finden, während noch ASPELUND (1933) diese Verbindung als einziges Fällungsprodukt ansah. Die Existenz aller genannten Verbindungen ist aber letztlich durch die strukturchemischen Arbeiten von WALTER-LEVY et al. (1974a, b), LOUËR UND LOUËR (1982), LOUËR et al. (1982a, 1982b, 2001), LABARRE et al. (1976a,b) erwiesen.

Tab. 9.12 Systematik der basischen Cadmiumsulfate nach FEITKNECHT und GERBER (1945) und anderen

Formel*	**Bildungsbedingungen**	**Quelle**
$Cd(OH)_2$	Erstes Fällungsprodukt, wandelt sich mit Lösungssulfat zu höherbasischem Sulfat um	DENK und DEWALD (1958)
$CdSO_4 \cdot 3{,}5Cd(OH)_2 \cdot 3\text{-}4H_2O$ (IV)	Erstes Fällungsprodukt mit (III), altert zu (IIIα)	SCHINDLER (1956)
$CdSO_4 \cdot 3{,}5Cd(OH)_2 \cdot H_2O$ (III)	Erstes Fällungsprodukt, wandelt sich in alkalischer Lösung zu $Cd(OH)_2$ in sulfatischer bei c_{CdSO4} < 0,05 zu (II) sonst zu (Iβ)	MOELLER UND RHYMER (1942), FEITKNECHT und GERBER (1945), HARTINGER (1965)
$CdSO_4 \cdot 2{,}5Cd(OH)_2 \cdot H_2O$ $CdSO_4 \cdot 3{,}5Cd(OH)_2 \cdot H_2O$ (IIIα)	Erstes Alterungsprodukt von (IV)	SCHINDLER (1956)
$CdSO_4 \cdot 2{,}5Cd(OH)_2 \cdot H_2O$ $CdSO_4 \cdot 3{,}5Cd(OH)_2 \cdot H_2O$ (IIIβ)	Instabiles Zwischenprodukt der Alterung von (IIIα) zu (II)	SCHINDLER (1956)
$CdSO_4 \cdot 3Cd(OH)_2 \cdot xH_2O$(II) x = 0,5 x = 1 x = 1,5	Bildung bei c_{CdSO4} < 0,05 M. Instabil, wandelt sich langsam in (I) um	FEITKNECHT UND GERBER (1945), DENK UND DEWALD (1958) X = 0,5: LOUËR ET AL. (1982) X = 1: WALTER-LEVY ET AL. (1974A,B), FEITKNECHT UND GERBER (1945) X = 1.5: LOUËR ET AL. (2001)
	Bildung bei 0,002 < c_{CdSO4} < 0,035 M	WALTER-LEVY ET AL. (1974A,B)
	Stabilitätsgrenze $5{,}75 \cdot 10^{-5} < c_{CdSO4} < 6{,}1 \cdot 10^{-3}$	SCHINDLER (1956)
$CdSO_4 \cdot 2Cd(OH)_2 \cdot 0.5H_2O$(I$\beta$)	Bildung bei 0,05 < c_{CdSO4} < 0,13 M.	FEITKNECHT UND GERBER (1945)
	Gleiche Struktur wie (I)	BEN'YASH ET AL. (1974)
1-$2Cd(OH)_2 \cdot CdSO_4$ (Iα)	Bei höheren Temperaturen einziges Produkt, wahrscheinlich auch bei niedrigeren das stabilere, wandelt sich in (Iβ) um	SCHINDLER (1956)

* **Fettdruck** bedeutet Vorliegen stabiler Produkte

Tab. 9.12 [Forts.] Systematik der basischen Cadmiumsulfate nach FEITKNECHT und GERBER (1945) und anderen

Formel*	Bildungsbedingungen	Quelle
$CdSO_4 \cdot Cd(OH)_2$ -(α,β,χ)	Bildung bei $c_{CdSO4} > 0{,}13$ M	DENK und DEWALD (1958)
	Bildung bei $c_{CdSO4} > 0{,}04$ M, aber in drei Modifikationen (α,β,χ)	WALTER-LEVY et al. (1974a,b), LOUËR et al. (1982), LABARRE et al. (1976a,b),
	Einziges Produkt	ASPELUND (1933), GRÜTZNER (1898; zitiert in FEITKNECHT und GERBER 1945)
$Cd_3K_2(OH)_2(SO_4)_3 \cdot 2H_2O$		LOUËR und LOUËR (1982)

* **Fettdruck** bedeutet Vorliegen stabiler Produkte

9.4.3 Phasenfolge

Nach FEITKNECHT und GERBER (1945) bildet sich bei Ausgangskonzentrationen von < 0,05 M $CdSO_4$ die Verbindung $CdSO_4 \cdot 3Cd(OH)_2$, bei Konzentrationen zwischen 0,05 und 0,13 M $CdSO_4 \cdot CdSO_4 \cdot 2Cd(OH)_2$ und bei höheren Konzentrationen $CdSO_4 \cdot Cd(OH)_2$. Alle Verbindungen sind wasserfrei. Die Erkenntnisse wurden durch DENK (1949) und ASTLER (1962) sowie KIEßIG und REIMERS (1962) weitgehend bestätigt. Nach DENK (1949) streben Verbindungen des Typs $xCdSO_4 \cdot yCd(OH)_2$ bei 60 °C und höher einem Molzahlverhältnis von Eins zu.

DENK und DEWALD (1958) fanden in Übereinstimmung mit früheren Versuchen zwei basische Cadmiumsulfate $CdSO_4 \cdot Cd(OH)_2$ und $CdSO_4 \cdot 3Cd(OH)_2$. Eine genauere Untersuchung zeigte, dass als Primärprodukt der Fällung beim Zugeben von NaOH zu Cadmiumsulfatlösung Cadmiumhydroxid entsteht, das dann mit weiterem Sulfat der Lösung zu den beiden basischen Cadmiumsulfaten weiterreagiert. Nach längerer Alterung (> 30 Tage) zerfallen die basischen Sulfate zu einem nicht näher identifizierten Cadmiumhydroxid oder höherbasischem Cadmiumsulfat.

MARGULIS und BEISEKEEVA (1970) gehen davon aus, dass hochbasisches Cadmiumsulfat je nach Bildungsbedingungen, zwischen 3 und 4 $Cd(OH)_2$ enthalten kann. Weitere Verbindungen sind $CdSO_4 \cdot Cd(OH)_2$ und $CdSO_4 \cdot 2Cd(OH)_2$.

In einer Folgestudie fanden BEN'YASH et al. (1974) bei 20 °C drei spektroskopisch unterscheidbare Präparate: α-$Cd(OH)_2 \cdot CdSO_4$ ($CdSO_4$-Endkonzentration 5,83 – 34,7 Gew.-%), β-$Cd(OH)_2 \cdot CdSO_4$ (0,93-2,67 Gew.-%) und $3Cd(OH)_2 \cdot CdSO_4$.(0,017 – 0,35 Gew.-%). Aufgrund des Fehlens einer H_2O-Deformationsschwingung im IR-Spektrum schließen die Autoren, dass Wasser nicht in der Kristallstruktur enthalten ist. Zu beachten ist, dass die Präparate über konzentrierter Schwefelsäure getrocknet wurden. Interessant ist der Vergleich der XRD-Diffraktogramme. Danach stimmen die Daten für $CdSO_4 \cdot 2Cd(OH)_2$ (FEITKNECHT 1945; MARGULIS et al. 1970), sowie $CdSO_4 \cdot Cd(OH)_2$ (URAZOV und KIRAKOSJAN 1954) mit den für β-$CdSO_4 \cdot Cd(OH)_2$ überein. Keine Übereinstimmung fanden sie mit den Angaben von DENK und DEWALD (1958). Die XRD-Diffraktogramme von basischen Cadmiumsulfaten sind sehr linienreich. Da die Präparate zudem meist feindispersiv sind, ist eine eindeutige Identifizierung meist nicht gegeben. Die IR-Spektren sind hingegen wesentlich einfacher aufgebaut.

Nach URAZOV und KIRAKOSJAN (1954) ist die Zusammensetzung des Produktes bei der Reaktion von $CdSO_4$-Lösungen mit $Cd(OH)_2$ von der Vorbehandlung des $Cd(OH)_2$ abhängig. Während beim Einsatz luftgetrockneten $Cd(OH)_2$ als Bodenkörper eine Verbindung mit $CdSO_4 \cdot 1{,}2\ Cd(OH)_2$ entsteht, findet man bei Zugabe von frisch gefälltem $Cd(OH)_2$ $CdSO_4 \cdot Cd(OH)_2$. Das Gleichgewicht stellt sich zudem langsamer ein. In beiden Fällen bilden sich diese Verbindungen bei Ausgangskonzentrationen von 0,44 mol/kg $CdSO_4$ oder höher. Bei kleineren $CdSO_4$-Konzentrationen bildet sich hingegen $CdSO_4 \cdot 2Cd(OH)_2$. Die Gleichgewichtseinstellung ist umso langsamer, je geringer die Ausgangskonzentration von $CdSO_4$ ist und beträgt bei 0,25 Gew.-% $CdSO_4$ fast fünf Monate. Bei zwei Ansätzen mit Endkonzentrationen $c_{end}(CdSO_4) \leq 0{,}02$ mol/kg wurde auch $CdSO_4 \cdot 3Cd(OH)_2$ beobachtet.

9.4.4 Löslichkeitsuntersuchungen

Die Auswertung der Löslichkeitsmessungen bei URAZOV und KIRAKOSJAN (1954) ist wegen fehlender Angaben zu pH-Werten nicht möglich. Auch die bei HARTINGER (1965) dargestellten Löslichkeitsuntersuchungen lassen sich wegen fehlender Detailinformationen nicht auswerten. Nach FEITKNECHT (1945) sowie FEITKNECHT und GERBER (1945) steht $CdSO_4 \cdot 3{,}5Cd(OH)_2 \cdot H_2O$ mit $Cd(OH)_2$ bei einer Lösung im Gleichgewicht, die $2{,}7 \cdot 10^3$ mol/l Cadmiumsulfat. Als konstantes Löslichkeitsprodukt erhielten sie $4{,}4 \cdot 10^{-53}$. Anhand der angegeben Konzentrationsdaten und den weiter oben abgeleite-

ten Ionenwechselwirkungsparametern lassen sich die Aktivitätskoeffizienten berechnen. Dann folgt für frisch gefälltes $CdSO_4 \cdot 3{,}5Cd(OH)_2 \cdot H_2O$:

$$\text{Log } K = -54{,}6 \pm 0{,}3$$

GROMOV (1948) untersuchte die Löslichkeit von basischem Cadmiumsulfat durch Versetzen von CdSO4-Lösungen (0,3 % bis 43 % $CdSO_4$) mit NaOH bei 18 °C. Als Bodenkörper gab er jeweils $3Cd(OH)_2 \cdot CdSO_4 \cdot xH_2O$ an. Nach 24h erfolgte eine pH-Messung. Aus dem Artikel geht nicht hervor, wie viel NaOH zugegeben oder wie der Bodenkörper analysiert wurden. Vernachlässigt man die Na_2SO_4-Konzentration in der Lösung, und berechnet die Aktivitätskoeffizienten der an der Phasenbildung beteiligten Ionen, so ergibt sich für die drei niedrigstkonzentrierten Lösungen (0,1 – 0,35 mol/l Cd) eine Löslichkeitskonstante von -48,7. Dieser Wert kann aber nur orientierenden Charakter haben, da wichtige Detailinformationen fehlen. Bei den höheren Konzentrationen ist von einer Verfälschung der pH-Messung durch Diffusionspotentiale auszugehen. Die Aktivitätsverhältnisse bei den anderen $CdSO_4$-Ausgangskonzentrationen verweisen eher auf Zusammensetzungen mit kleinerem $Cd(OH)_2$:$CdSO_4$-Verhältnis, wahrscheinlich $Cd(OH)_2 \cdot CdSO_4 \cdot xH_2O$. Mit dieser Zusammensetzung würden sich alle Messpunkte erklären lassen.

Daten zur freien Bildungsenthalpie von $CdSO_4 \cdot 2Cd(OH)_2$ (-1797,3 kJ/mol) und $2CdSO_4 \cdot Cd(OH)_2$ (-2157,9 kJ/mol) finden sich in der Kompilation von WAGMAN et al. (1982). Es ist unklar, auf welcher Grundlage diese Daten ermittelt wurden. Die Verbindung $2CdSO_4 \cdot Cd(OH)_2$ ist zudem aus keiner anderen Literaturquelle bekannt. Die Verbindung $CdSO_4 \cdot 2Cd(OH)_2$ ist nach Erkenntnissen von SCHINDLER (1956) bei 25 °C nicht stabil, sondern wandelt sich in das wasserhaltige $CdSO_4 \cdot 2Cd(OH)_2 \cdot 0{,}5H_2O$ um. Die Löslichkeitskonstanten beider Verbindungen dürften sich wohl nur wenig unterscheiden, da bei allen basischen Cadmiumsulfaten das Wasser leicht abspaltbar ist. Da andere Daten für $CdSO_4 \cdot 2Cd(OH)_2 \cdot 0{,}5H_2O$ fehlen, dienen die Informationen aus WAGMAN et al. (1982) für $CdSO_4 \cdot 2Cd(OH)_2$ vorläufig als Ersatz. Die Bildungsenthalpien entsprechen folgenden Löslichkeitskonstanten, wenn man die Bildungsenthalpien der Ausgangsprodukte (Cd^{2+}, SO_4^{2-}, OH^-) ebenfalls aus WAGMAN et al. (1982) heranzieht:

$$\log K\,[CdSO_4 \cdot 2Cd(OH)_2] = -33{,}5$$

$$\log K\,[2CdSO_4 \cdot Cd(OH)_2] = -21{,}3$$

9.4.5 Weitere Verbindungen

Die Verbindungen $Cd_3K_2(OH)_2(SO_4)_3 \cdot 2H_2O$ und $Cd_3Cs_2(OH)_2(SO_4)_3 \cdot 2H_2O$ wurden von LOUËR und LOUËR (1982) beim Versetzen von Cadmiumoxid mit 0,02 M $CdSO_4$ und 0,04 M Alkalisulfat erhalten. Bei Verwendung von Natrium-, Lithium- oder Ammoniumsulfat wird hingegen nur γ-$Cd(OH)_2 \cdot CdSO_4$ erhalten. Informationen zur Stabilität von $Cd_3K_2(OH)_2(SO_4)_3 \cdot 2H_2O$ liegen nicht vor.

9.5 Ergebnisübersicht

Die folgenden Tabellen enthalten eine Übersicht zu den in dieser Arbeit erhaltenen thermodynamischen Größen.

Tab. 9.13 Komplexbildungskonstanten im System Cd^{2+} CO_3^{2} – OH^- – H_2O

Reaktion	Wert (log β)	Quelle
$Cd^{2+} + OH^- \rightleftharpoons [CdOH]^+$	4,16	Diese Arbeit
$Cd^{2+} + 2\ OH^- \rightleftharpoons [Cd(OH)_2]^0$	7,49	Diese Arbeit
$Cd^{2+} + 4\ OH^- \rightleftharpoons [Cd(OH)_4]^{2-}$	8,33	Diese Arbeit
$Cd^{2+} + CO_3^- \rightleftharpoons [CdCO_3]^0$	4,23 ± 0,1	Diese Arbeit
$Cd^{2+} + 2CO_3^- \rightleftharpoons [Cd(CO_3)_2]^{2-}$	6,38 ± 0,1	Diese Arbeit
$Cd^{2+} + HCO_3^- \rightleftharpoons [CdHCO_3]^+$	2,36 ± 0,1	STELLA et al. (1984)
$Cd^{2+} + Cl^- + OH^- \rightleftharpoons [CdClOH]^0$	5,8	GAYER und HAAS (1960)

Tab. 9.14 Binäre Ionenwechselwirkungskoeffizienten für Cadmium-Spezies

Ionenpaar	$\beta^{(0)}$ oder λ	$\alpha^{(1)}$	$\beta^{(1)}$	C^{γ}	Quelle
$[CdOH]^+$ - $ClO4^-$	0,0279	2	0,0139	-0,05216	PITZER und MAYORGA (1973) für CsBr
$[Cd(OH)_2]^0$-Na+	-0,15	-	-	-	diese Arbeit
$[Cd(OH)_2]^0$-ClO_4^-	0	-	-	-	diese Arbeit, gesetzt auf Null
$[Cd(OH)_4]^{2-}$ - Na^+	0,6311	-	-	-0,0253	diese Arbeit
$[Cd(OH)_4]^{2-}$ - K^+	0,6531		-	-0,01756	diese Arbeit
$[Cd(CO_3)_2]^{2-}$-Na^+	-0,14171				diese Arbeit
$[Cd(CO_3)_2]^{2-}$-K^+	-0,09614				diese Arbeit

Tab. 9.15 Löslichkeitskonstanten basischer cadmiumhaltiger Verbindungen

Verbindung	Reaktion	log K	Quelle
β-$Cd(OH)_2$	β-$Cd(OH)_2 \rightleftharpoons Cd^{2+} + 2\,OH$	-14,39 ± 0,05	Diese Arbeit
$CdCO_3$ (Otavit)	$CdCO_{3(s)} + H+ \rightleftharpoons Cd^{2+} + HCO_3^-$	-1,80 ± 0,10	Diese Arbeit
$CdCl_2 \cdot Cd(OH)_2$	$CdCl_2 \cdot Cd(OH)_2 \rightleftharpoons 2Cd^{2+} + 2Cl^- + 2OH^-$	-21,0	FEITKNECHT und REINMANN (1951)
$3CdCl_2 \cdot 5Cd(OH)_2$	$3CdCl_2 \cdot 5Cd(OH)_2 \rightleftharpoons 8Cd^{2+} + 6Cl^- + 10OH^-$	-46,8	FEITKNECHT und REINMANN (1951)
$CdCl_2 \cdot 2Cd(OH)_2$ (aktiv)	$CdCl_2 \cdot 2Cd(OH)_2$ (aktiv) $\rightleftharpoons 3Cd^{2+} + 2Cl- + 4OH^-$	-34,8	FEITKNECHT und REINMANN (1951)
$CdCl_2 \cdot 2Cd(OH)_2$ (inaktiv)	$CdCl_2 \cdot 2Cd(OH)_2$ (inaktiv) $\rightleftharpoons 3Cd^{2+} + 2Cl- + 4OH^-$	-36,0	FEITKNECHT und REINMANN (1951)
$CdCl_2 \cdot 3Cd(OH)_2$	$CdCl_2 \cdot 3Cd(OH)_2 \rightleftharpoons 4Cd^{2+} + 2Cl^- + 6OH^-$	-50,55	FEITKNECHT und REINMANN (1951)
$CdSO_4 \cdot 3{,}5Cd(OH)_2 \cdot H_2O$	$CdSO_4 \cdot 3{,}5Cd(OH)_2 \cdot H_2O \rightleftharpoons 4{,}5Cd^{2+} + SO4^{2-} + 7OH^- + H_2O$	-54,6 ± 0,3	Diese Arbeit auf der Basis von FEITKNECHT (1945)
$CdSO_4 \cdot 2Cd(OH)_2$	$CdSO_4 \cdot 2Cd(OH)_2 \rightleftharpoons 3Cd^{2+} + SO4^{2-} + 4OH^-$	-33,5	WAGMAN et al. (1982)

10 Thermodynamische Eigenschaften von Verbindungen des Zinks

10.1 Die Hydroxokomplexe des Zinks

10.1.1 Übersicht und Vorgehensweise

Zink bildet mit Hydroxid ein- und mehrkernige Komplexe. Neben der mononuklearen Reihe $[Zn(OH)_x]^{(2-x)-}$($x = 1…4$) wurden bislang folgende mehrkernigen Komplexe postuliert: $[Zn_2OH]^{3+}$ und $[Zn_4(OH)_4]^{4+}$ und $[Zn_2(OH)_6]^{2-}$. Sie treten vor allem in zinkreicheren Lösungen auf (> 0,1 M). Da solche bei Abfallauslaugprozessen auftreten können, werden sie hier auch berücksichtigt.

Zunächst wird aufgrund von Löslichkeitsmessungen in sauren bis neutralen Lösungen, in denen noch keine Hydroxokomplexe auftreten, die Löslichkeitskonstante der bei 25 °C thermodynamisch stabilsten Zinkhydroxyverbindung des ε-$Zn(OH)_2$ bestimmt. Auf dieser Grundlage lassen sich Löslichkeitsmessungen bei hohen OH-Konzentrationen hinsichtlich der Stabilität des höchsten Komplexes $[Zn(OH)_4]^{2-}$ auswerten.

Aus der Lage des Löslichkeitsminimums von ε-$Zn(OH)_2$ unter schwach basischen Bedingungen lässt sich dann die Stabilität des dort vorherrschenden Komplexes $[Zn(OH)_2]^0$ ableiten. Anschließend erfolgen Überlegungen zur Stabilität der Komplexe $[ZnOH]^+$ und $[Zn(OH)_3]^-$.

10.1.2 Art und Anzahl der Hydroxokomplexe des Zinks

Über die Art und Anzahl der bei 25 °C relevanten Zinkhydroxokomplexe herrscht in der Literatur, wie auch bei Cadmium und Blei Dissens. In vielen Fällen wurde unkritisch die gesamte Bandbreite der einkernigen Hydroxokomplexe $[Zn(OH)_n]^{(2-n)-}$ mit $n = 1..4$ angenommen, ohne für ihre Existenz nachweisbare Belege zu liefern (z. B. REICHLE et al. 1975, SCHORSCH 1964a, 1965; ZHANG und MUHAMMED 2001). So konnten POKRIĆ und PUČAR (1971) zeigen, dass sich die Löslichkeitsdaten (genauer ihre tyndallometrischen Befunde) auch mit einem Modell mit nur zwei Komplexen, $[Zn(OH)_2]^0$ und $[Zn(OH)_4]^{2-}$, ausreichend gut beschreiben lassen. Zu ähnlichen Schlüssen kamen FERRI und SALVATORE (1988a) aufgrund ihrer potentiometrischen Messungen. Sie zeigten, dass ein Komplex $[Zn(OH)_3]^-$ zumindest in 3 M $NaClO_4^-$ kein signifikantes Existenzgebiet haben

kann. Auch nach unseren Befunden lassen sich zahlreiche Messdaten mit nur zwei Komplexen erklären, insbesondere weil die Existenzgebiete von $[Zn(OH)]^+$ und $[Zn(OH)_3]^-$ so schmal sind, dass sie bei vielen Messreihen nicht oder nur wenig berührt wurden. Es liegen jedoch einige Löslichkeitsuntersuchungen vor, die eindeutige und quantitativ auswertbare Hinweise auf die beiden Komplexe liefern. Eine nähere Betrachtung erfolgt weiter unten.

Der ligandenreichste Hydroxokomplex ist eindeutig $[Zn(OH)_4]^{2-}$, wie DIRKSE (1954, 1955) auf der Grundlage von potentiometrischen Messungen an stark alkalischen Lösungen (c bis 7 M KOH) mit einer Messkette aus Zink- sowie HgO/Hg-Elektroden zeigen konnte. Für diesen Komplex gibt es im Gegensatz zu $[Zn(OH)_3]^-$ auch starke Hinweise durch ^{1}H-NMR-Messungen an Zinkatlösungen (NEWMAN und BLOMGREN 1965).

In zinkreicheren Lösungen (> 0,1 M) wurden auch mehrkernige Komplexe gefunden bzw. postuliert. Hierzu gehören: $[Zn_2OH]^{3+}$ und $[Zn_4(OH)_4]^{4+}$ und $[Zn_2(OH)_6]^{2-}$ (u. a. ZINEVICH und GARMASH 1975, SCHORSCH 1964a; BURKOV et al. 1978; RAMOS et al. 1983). Nach MATIJEVĆ et al. (1962) ist zumindest aufgrund von Koagulationsmessungen nicht zwischen $[Zn_2OH]^{3+}$ und anderen dreiwertigen Spezies wie $[Zn_3(OH)_3]^{3+}$ zu unterscheiden. Da bereits eine analoge Beryllium-Spezies $[Be_3(OH)_3]^{3+}$ gefunden wurde, halten die Autoren letzteren Typ für wahrscheinlicher.

Die Bestimmung der Komplexbildungskonstanten ist aus mehreren Gründen mit Schwierigkeiten behaftet. Löslichkeitsversuche mit Zinkhydroxid eignen sich nur bedingt, da Zink mindestens fünf verschiedene Hydroxide bildet, deren unterschiedliche thermodynamische und kinetische Stabilitäten häufig nicht explizit berücksichtigt wurden. Bei potentiometrischen Messungen mit pH-Glaselektroden wurde häufig der Einfluss des Salzgehalts der Lösung auf das Messsignal vernachlässigt (Liquid-Junction-Potential). Weiterhin wurden als Hintergrundelektrolyte gelegentlich Alkalichloride verwendet, die mit Zink Chlorokomplexe bilden (z. B. SCHORSCH 1964a, 1965). Weniger prominent, aber dennoch störend, treten in stark nitrathaltigen Lösungen Nitratokomplexe auf (vgl. HUTCHINSON und HIGGINSON 1973 und die Kommentare in ZHANG und MUHAMMED 2001). Die gravierenden Unterschiede der Hydroxokomplexbildung bei Verwendung verschiedener Hintergrundelektrolyten und Elektrolytkonzentrationen konnten die experimentellen Arbeiten von MILIĆ und JELIĆ (1995) eindrucksvoll zeigen.

10.1.2.1 Struktur

Die Struktur der Hydroxokomplexe unterliegt gewissen Unsicherheiten. Dies sei am Beispiel des höchsten Komplexes $[Zn(OH)_4]^{2-}$ erläutert. LIPPINCOTT et al. (1952) wie auch BRIGGS et al. (1974) setzten aufgrund potentiometrischer Ergebnisse voraus, dass der höchste Komplex die Zusammensetzung $[Zn(OH)_4]^{2-}$ hat und wiesen dann mit Hilfe von Raman- und NMR-Messungen nach, dass dieser tetraedrische Struktur haben müsse. SHARMA (1973) schloss hingegen aufgrund gleichlautender Raman-Messungen in konzentrierten NaOH- und KOH-Lösungen, dass der höchste Zinkkomplex eher ein lineares Molekül ZnO_2^{2-} sein müsste. Eine solche Formel wurde nach unserer Erkenntnis erstmals von FULTON und SWINEHART (1954) postuliert, ohne dafür aber einen Beleg zu liefern.

Der Widerspruch lässt sich zunächst nicht aufklären. Da aber analoge Dioxoanionen aus der Reihe der zweiwertigen Übergangselemente der vierten Periode sonst nicht bekannt sind, gehen wir von $[Zn(OH)_4]^{2-}$ als richtiger Formel aus.

10.1.2.2 Kinetische Effekte

Als Erklärung für die große Streubreite der veröffentlichten Komplexbildungskonstanten wiesen CHODAKOVSKIJ und ELKIN (1975) darauf hin, dass die Hydrolyse von Zink in verdünnten wässrigen Lösungen sehr langsam vor sich geht und ein Gleichgewicht ggf. nicht erreicht wird. In zinkreichen Lösungen bilden sich zudem schwer quantifizierbare Mengen mehrkerniger Hydroxoionen. Dabei scheint die Geschwindigkeit der Gleichgewichtseinstellung mit abnehmender Zink-Konzentration abzunehmen (ZHANG und MUHAMMED 2001).

Interessant ist der auf Raman-Messungen beruhende Hinweis von BRIGGS et al. (1974), dass in hochkonzentrierten KOH-Lösungen zusätzlich gelöstes Zn erst nach längerem Stehen als $[Zn(OH)_4]^{2-}$ gefunden wird. Andere, zwischenzeitlich auftretende Spezies lassen sich aufgrund der Raman-Banden nicht ausmachen.

10.1.3 Die verschiedenen Modifikationen des Zinkoxids und des Zinkhydroxids

Die thermodynamischen Eigenschaften von Zinkhydroxiden und -oxiden sind von der Berner Arbeitsgruppe um FEITKNECHT, SCHINDLER und Mitarbeitern (FEITKNECHT,

1930 ff.) ausführlich untersucht worden. Danach sind im System Zn-OH(O) mindestens acht verschiedene Modifikationen zu betrachten (Tab. 10.1). Fällungsvorgänge aus gewöhnlichen Lösungen bei Standardbedingungen führen zunächst zu amorphem $Zn(OH)_2$, das sich über die Lösung nach wenigen Minuten in kristallines β_1-$Zn(OH)_2$ und ε-$Zn(OH)_2$ umzuwandeln beginnt. Die amorphe Phase bleibt aber noch lange Zeit erhalten und kontrolliert die Zinkkonzentration. Erst wenn sie verschwunden ist, sinkt die Zinkkonzentration auf einen Wert ab, der sich aus der Löslichkeitskonstante des β_1-$Zn(OH)_2$ ergibt. Im Verlaufe von 24 h und mehr wird häufig die vollständige Umwandlung des Bodenkörpers in ε-$Zn(OH)_2$ beobachtet.

Die weitere Umwandlung in das thermodynamisch stabilste ZnO ist erheblich langsamer. Über die Geschwindigkeit gehen die Angaben auseinander. Nach Messungen von SCHOLDER und HENDRICH (1939) ist sie bei 20 °C nach etwa 150 Tagen abgeschlossen. Keinerlei Reaktion oder bei Normaltemperatur vernachlässigbar kleine Umwandlungsgeschwindigkeiten fanden DIETRICH und JOHNSTON (1927), SCHINDLER et al. (1963, 1964) sowie ZHANG und MUHAMMED (2001). FRICKE und AHRNDTS (1924) zeigten, dass sich $Zn(OH)_2$ selbst bei einjährigem Lagern unter Alkalilauge (1 – 3 mol/l) nicht in ZnO umwandelt. ZnO bildet sich hingegen direkt bei der Alterung hochkonzentrierter Zinkatlaugen oder bei der Lagerung von $Zn(OH)_2$ in konzentrierten Alkalilaugen (> 8 mol/l OH). Erst bei Temperaturen von 100 °C und mehr läuft die Umwandlung innerhalb von Stunden ab (DIETRICH und JOHNSTON, 1927). Die bei der Korrosion metallischen Zinks direkt gebildeten Zinkoxide haben eine hohe spezifische Oberfläche und weisen eine gegenüber dem ε-$Zn(OH)_2$ nur geringfügig niedrigere Löslichkeit auf (GRAUER, 1980). Die umgekehrte Reaktion vom ZnO zum $Zn(OH)_2$ ist bei der Lagerung unter Wasser erwartungsgemäß nicht zu beobachten (TOMANEK, 1967).

Die in der Literatur manchmal als α-$Zn(OH)_2$ bezeichneten Präparate mit Brucit-Struktur enthalten nach FEITKNECHT (1938) stets und notwendigerweise gewisse Mengen anderer Anionen, die scheinbar notwendig sind, um die Struktur zu stabilisieren. Während α-$Zn(OH)_2$ unter Normalbedingungen nur ein kurzlebiges, zumal stets mit Anionen der Mutterlösungen kontaminiertes Zwischenprodukt ist, scheint es bei höheren Temperaturen (> 400 °C) die einzig stabile Form zu sein (BANEYEVA und POPOVA, 1969).

Die Existenz der verschiedenen Zwischenstufen des Zinkhydroxids wurde von DIRKSE et al. (1986) angezweifelt, da FEITKNECHT (1938) eine chemische Analyse der erhaltenen Präparate nicht vorgenommen hatte. Nicht auszuschließen wäre, dass es sich um

basische Salze oder zumindest um kontaminierte Hydroxide handelt. Nach unserer Ansicht ist dies im Einzelfall nicht auszuschließen, jedoch beweist die Vielzahl der Befunde in der Literatur, dass sehr wohl von unterschiedlichen Modifikationen zu sprechen ist.

ε-$Zn(OH)_2$ wird auch in der Natur als Verwitterungsprodukt von zinkhaltigen Mineralen gefunden (Wülfingit: SCHMETZER et al. 1985). Außer den von FEITKNECHT charakterisierten Modifikationen, die alle eine hexagonale oder orthorhomboedrische Struktur aufweisen, wurden in den 1980er Jahren zwei tetragonale Modifikationen gefunden, die als Sekundärminerale zinkhaltiger Erze (CLARK et al. 1984; CLARK et al. 1988) oder zinkhaltiger Schlacken (SCHNORRER-KÖHLER 1988) auftreten. Es ist bislang nicht gelungen, diese Modifikationen synthetisch herzustellen. Möglicherweise spielen die enthaltenen Nebenbestandteile (Cd, Pb, Si) eine entscheidende Rolle. Eine nähere Betrachtung verdiente auch die von ROY und MUMPTON (1956) unter Hydrothermalbedingungen synthetisierte Phase, deren Struktur mit keiner der bis dato bekannten $Zn(OH)_2$-Modifikationen übereinstimmt

Zinkoxid (ZnO, Zinkit) wird von FEITKNECHT (1938) in aktive und inaktive Präparate unterschieden. Die Kristallstruktur ist aber in beiden Fällen gleich, die Unterschiede scheinen im Perfektionsgrad des Kristallgitters und der Korngröße zu bestehen.

Von den in Tab. 10.1 aufgeführten Modifikationen sind nur das kinetisch außerordentlich stabile ε-$Zn(OH)_2$ (Wülfingit), Sweetit, Ashoverit und evtl. aktives ZnO als umweltrelevante Phasen anzusehen. Alle anderen Phasen bilden sich nicht bei Raumtemperatur (inaktives ZnO) oder wandeln sich in ε-$Zn(OH)_2$ um.

Tab. 10.1 Modifikationen von Zinkhydroxid nach FEITKNECHT (1930, 1938, 1949 ff.) sowie zwei spätere Funde)

Wert*	Mineralname	Bildungsbedingungen
$Zn(OH)_2$ (amorph)		Erstes Produkt der Fällung mit verdünnter NaOH
"α-$Zn(OH)_2$"		Stets mit Anionen aus der Mutterlauge verunreinigtes Präparat
β_1-$Zn(OH)_2$		Fällen von 0,3 M $Zn(ClO_4)_2$ mit 70 % aq. NaOH bei RT. Entsteht durch Alterung von α-$Zn(OH)_2$
β_2-$Zn(OH)_2$		entsteht durch Alterung von β_1-$Zn(OH)_2$ in NaOH
γ-$Zn(OH)_2$		Feitknecht (1930)
δ-$Zn(OH)_2$		aus $Zn(NH_3)_4^{2+}$-Lösung nach Zugabe von konzentrierter H_2SO_4
ε-$Zn(OH)_2$	Wülfingit (orthorhombisch)	Entsteht durch Alterung von $Zn(OH)_2$ amorph und β-$Zn(OH)_2$
$Zn(OH)_2$	Sweetit (tetraedrisch)	CLARK et al. (1984). Mineralfund. Bildungsbedingungen unbekannt
$Zn(OH)_2$	Ashoverit (tetraedrisch)	CLARK et al. (1988) Mineralfund. Bildungsbedingungen unbekannt
ZnO (aktiv)	Zinkit	Fällen von 0,3 M $Zn(ClO_4)_2$ mit 100 % aq. NaOH bei RT. Entsteht sehr langsam durch Alterung von ε-$Zn(OH)_2$
ZnO (inaktiv)	Zinkit	Thermolyse von Zinkoxalat bei 900 °C

* **Fettdruck** bedeutet Vorliegen stabiler Phasen

10.1.4 Die Löslichkeit des Zinkhydroxids ε-$Zn(OH)_2$ (Wülfingit)

Zur Bestimmung der Löslichkeitskonstante von ε-$Zn(OH)_2$, das in frühen Arbeiten als „kristallines Zinkhydroxid“ auftritt (z. B. DIETRICH und JOHNSTON, 1927), wurden in der Vergangenheit Löslichkeitsversuche sowie polarographische und potentiometrische Methoden herangezogen. Eine Übersicht findet sich in Tab. 10.2. Ältere, hier nicht berücksichtigte Arbeiten zur Bildung und Löslichkeit von Zinkhydroxiden: siehe GMELIN (1924) oder DESHPANDE und KABADI (1952).

Eine Reihe von Untersuchungen musste vor der Auswertung ausscheiden. MAIER et al. (1926) berichteten von fortgesetzter Drift bei ihren potentiometrischen Versuchen, die sie auf Unreinheiten in dem von Ihnen verwendete Präparat zurückführten. Die Autoren werteten die Messergebnisse als weniger genau. Die abgeleitete Löslichkeitskonstante fällt zu hoch aus.

Die Untersuchungen von FEITKNECHT und HÄBERLI (1950) fanden in Zinkchloridlösungen statt, in denen neben Chlorokomplexbildung auch ein Einbau von Chlorid in den Zinkhydroxid-Niederschlag stattfinden konnte. FULTON und SWINEHART (1954) publizierten eine, verglichen mit anderen Arbeiten, um eine Größenordnung niedrigere Löslichkeitskonstante. Bei COLLAT (1958) fehlte eine Anpassung der pH-Werte an die Konzentration der Hintergrundsalzlösung. Bei GUBELI und STE-MARIE (1967) ist die Kalibration der pH-Sonde in 1 M $NaClO_4$ ebenso wie die Modifikation des Hydroxids unklar. REICHLE et al. (1975) arbeiteten in Lösungen variabler Ionenstärke, verwendeten zur Ableitung ihrer Löslichkeitskonstante aber eine Formel, die nur für konstante Ionenstärken gilt.

Die verbleibenden Arbeiten umfassen die Löslichkeitsversuche der Arbeitsgruppe von SCHINDLER sowie potentiometrische Messungen an $Zn(OH)_2$-gesättigten Lösungen mit Zink/Quecksilberoxid-Elektrodenketten. Sie liefern Werte, die sehr gut miteinander übereinstimmen. Als Mittelwert erhalten wir

$$\text{Log K } [\varepsilon\text{-Zn(OH)}_2] = -16{,}42 \pm 0{,}05$$

Auffallend ist, dass sich mit dieser Löslichkeitskonstante einige Messwerte des neutralen pH-Bereiches im System NaOH-$Zn(OH)_2$-H_2O nicht richtig wiedergeben lassen. Die berechnete Löslichkeitskurve liegt etwas zu hoch. Zinkhydroxokomplexe treten hier nach bisherigem Kenntnisstand noch nicht auf und haben somit noch keinen Einfluss auf das Ergebnis.

10.1.5 Die Löslichkeit von Zinkit (ZnO)

Wie schon HÜTTIG und STEINER (1931a) feststellten, hat die Präparationsgeschichte des ZnO einen messbaren Einfluss auf die Löslichkeit der Phase. Sowohl Körnung als auch Glühtemperatur schlagen sich in den Versuchsergebnisse nieder. Allerdings war die Versuchsdauer (90 min) ihrer Löslichkeitsexperimente wohl zu kurz, um kinetische Effekte, also die Geschwindigkeit der Gleichgewichtseinstellung sauber von thermodynamischen, also der Höhe der Gleichgewichtskonzentration in Lösung zu trennen. Die Befunde konnten letztlich aber von SCHINDLER et al. (1965) bestätigt werden. Sie zeigten, dass mit höherer Glühtemperatur die spezifische Oberfläche sinkt und damit gemäß der OSTWALD-FREUNDLICH'schen Beziehung auch die Löslichkeit. Vor diesem Hintergrund ist auch anzunehmen, dass die Unterscheidung zwischen „aktivem“ und „inaktivem“ ZnO, wie sie zuletzt von SCHINDLER et al. (1964) angeführt wurde, letztlich

auf Korngrößenunterschieden beruhen. Die Löslichkeitsunterschiede erscheinen uns nicht groß genug, um hierauf die Existenz zweier separater Phasen zu begründen.

Tab. 10.2 Löslichkeitskonstante für ε-$Zn(OH)_2$

log K	log K_S (Medium)	Medium / Methode	Quelle
-16,2 ± 0,1		pol. KNO_3 0,02 – 0,17	COLLAT (1958), keine Anpassung der pH-Messwerte an Konzentration der Hintergrundlösung
-16,21		pot. (Zn/OH-ISE)	MAIER et al. (1926) Zellpotential neu ausgewertet mit Elektrodenpotentialen aus
-16,37 ± 0,03	11,75	0,2 M $NaClO_4$	SCHINDLER et al. (1964) mit SIT neu ausgewertet
-16,39	11,75	0,2 M KNO_3	SCHINDLER et al. (1962) mit SIT neu ausgewertet
-16,42 ± 0,03	11,72	0,2 M KNO_3 lösl.	PINTO ET AL. (1963) mit SIT neu ausgewertet
-16,42 ± 0,02		pot. (Zn/OH-ISE)	DAVIES und STAVELEY (1972)
-16,48		pot. (Zn/OH-ISE)	DIETRICH und JOHNSTON (1927)
-16,76		lösl., variable Ionenstärke	REICHLE et al. (1975). Ableitung von Löslichkeits- und Komplexbildungskonstanten mit Hilfe einer Formel, die nur für konstante Ionenstärken gilt
-16,93		Lösl. $ZnCl_2$	FEITKNECHT und HÄBERLI (1950)
-17,2		lösl.	FULTON und SWINEHART (1954)
-17,5	-16,76	lösl. in 1M $NaClO_4$	GUBELI und STE-MARIE (1967). Zusammensetzung des Bodenkörpers unklar, pH-Kalibration unklar (frisch gefällt?)
-16,42 ± 0,05			**Mittelwert** (ohne *kursive* Werte)

Eine Übersicht über frühere Messungen der Löslichkeit von ZnO (Zinkit) gibt Tab. 10.3. Folgende Arbeiten wurden bei der Auswertung nicht näher berücksichtigt:

- Maier et al. (1926) berichteten von fortgesetzter Drift bei ihren potentiometrischen Versuchen, die sie auf Unreinheiten in dem von Ihnen verwendete Präparat zurückführten. Die abgeleitete Löslichkeitskonstante fällt zu hoch aus und erreicht den Wert für kristallines Zinkhydroxid (-16,40).

- Das von Feitknecht und Häberli (1950) bei 1000 °C geglühte Präparat weist gegenüber anderen Messdaten eine beträchtlich niedriger Löslichkeitskonstante auf. Möglicherweise war noch kein Gleichgewicht erreicht.

- Barton und Bethke (1960) gaben als Produkt ihrer Titration von Zinksulfatlösungen zwar ZnO an, dieses dürfte sich bei den von ihnen beschriebenen Versuchsbedingungen aber nicht gebildet haben.

- Bei Collat (1958) wurde bei der Kalibration der pH-Sonde nicht die hohe Ionenstärke der Messlösungen beachtet.

- Frühere Arbeiten zur Bestimmung der Löslichkeitskonstante bzw. der freien Bildungsenthalpie von Zinkoxid und Zinkhydroxid blieben weitgehend unberücksichtigt, da sie regelmäßig Qualitätsmängel aufwiesen (vgl. die Diskussionen in Maier et al. 1926). Herz (1900) wie auch de Wijs (1925) arbeiteten mit ammoniumhaltigen Lösungen, in denen sich Zinkammonokomplexe bilden.

- Bei Dupré und Bialas (1903) fehlen wichtige Angaben zur Reinheit des bei konduktometrischen Messungen aufgelösten Zinkoxids.

Die verbleibenden Arbeiten stimmen gut miteinander überein, wobei in der Auswertung nicht zwischen sogenannten „aktiven“ und „inaktiven“ ZnO-Präparaten unterschieden wurde.

Als Mittelwert ergibt sich dann

$$\log K \text{ (Zinkit)} = -16{,}65 \pm 0{,}09$$

Für die weitere Auswertung von Löslichkeitsmessungen ist der Hinweis von SCHOLDER und HENDRICH (1939) hilfreich, die zeigten dass die Löslichkeit von ZnO nur wenig von der Temperatur abhängt. Löslichkeitsmessungen bei geringfügig von 25 °C abweichenden Temperaturen lassen sich also ebenfalls ohne weitere Korrekturen verwenden.

Tab. 10.3 Löslichkeitskonstante von Zinkit (ZnO)

log K_S^0	Methode/Medium	Quelle
-16,40	pot. (Zn/OH-ISE)	MAIER et al. (1926) Zellpotential neu ausgewertet mit Elektrodenpotentialen aus Tab. 7.2
-16,56	Lösl. 0,2 M $NaClO_4$	SCHINDLER ET AL. (1964) ZnO „aktiv“ mit SIT neu ausgewertet
-16,59	Leitfähigkeit.	BOHNSACK (1988) Merck-ZnO, gewaschen.
-16,63	0,02 M $ZnCl_2$	FEITKNECHT und HÄBERLI (1950), „ZnO inaktiv“ bei 100 °C getrocknet, mit SIT neu ausgewertet
-16,66	pot. (Zn/OH-ISE)	DIRKSE (1986). ZnO nicht näher bezeichnet
-16,73	Lösl. 0,2 M $NaClO_4$	SCHINDLER et al. (1964) ZnO „inaktiv“ mit SIT neu ausgewertet
-16,73	Lösl. 0,2 M $NaClO_4$	SCHINDLER et al. (1965) ZnO „inaktiv“ gröbste Fraktion einer Messreihe mit verschiedenen Korngrößen, mit SIT neu ausgewertet
-16,83	pol. 0,295 M KNO_3	COLLAT (1958) keine Anpassung der pH-Messwerte an Konzentration der Hintergrundlösung
-17,05 ± 0,1	variabel (Cl,SO4), Titration	BARTON und BETHKE (1958,1960). Lösungen enthielten Chlorid und Sulfat
-17,16	pol. 0,718 M KNO3	COLLAT (1958) keine Anpassung der pH-Messwerte an Konzentration der Hintergrundlösung
-18,11	0,02 M $ZnCl_2$	FEITKNECHT und HÄBERLI (1950), „ZnO inaktiv“ bei 1000 °C geglüht, mit SIT neu ausgewertet
-16,65 ± 0,09		**Mittelwert** (ohne *kursive* Werte)

10.1.6 Die Löslichkeit weiterer Zinkhydroxide

Neben Zinkit und ε-$Zn(OH)_2$ treten bei der basischen Fällung von Zink noch weitere Zinkhydroxid-Phasen auf. Wie schon oben erläutert wurde, sind sie thermodynamisch instabil gegenüber der Umwandlung in Zinkit und ε-$Zn(OH)_2$. Als maßgebende Orientierung kann die ausführliche und systematische Arbeit von SCHINDLER et al. (1964) dienen, in welcher diese Phasen einer eingehenden experimentellen Untersuchung unterzogen wurden. Für β_1-, β_2-, γ–, und δ-$Zn(OH)_2$ liegen kaum andere Messwerte vor. Die früheren Messungen von FEITKNECHT und HÄBERLI (1950) waren nach Aussagen von SCHINDLER et al. (1964) wahrscheinlich durch Carbonatspuren beeinträchtigt. Die einzige spätere Messung von BOHNSACK (1988) für eine als β_1-$Zn(OH)_2$ angenommene Phase bestätigte den Messwert von SCHINDLER et al. (1964) sehr gut.

Die Stabilität des amorphen Zinkhydroxids bedarf einer genaueren Betrachtung. Für die Löslichkeitskonstante liegen in der Literatur zahlreiche Messwerte vor, die einen Log-Bereich von -15 bis -16,1 abdecken. Einige noch niedriger liegende Literaturangaben (-20,2: POKRIĆ und PUČAR (1971); -17,6: KOLTHOFF und KAMEDA (1931)) dürften auf Auswertungsfehlern beruhen. Schon FEITKNECHT (1938) wies darauf hin, dass die Phase, ebenso wie das sogenannte α-$Zn(OH)_2$, nur sehr schwer ganz rein zu erhalten ist, da bei der Fällung noch weitere Anionen mitgerissen und in das Gitter eingebaut werden. Dies hat wesentliche Auswirkungen auf die Löslichkeit der Phasen. Zudem zeigten schon FRICKE und AHRNDTS (1924), dass die vollständige Umwandlung in stabilere Modifikationen (β, ε) innerhalb von Stunden, maximal Tagen vonstatten geht. Es wundert daher wenig, dass die in der Literatur publizierten Werte für die Löslichkeit und die Löslichkeitskonstante eine kontinuierliche Reihe bilden und ohne Unterbrechung bis zur Löslichkeit der stabilsten Phasen des ε-$Zn(OH)_2$ reichen.

Tab. 10.4 Löslichkeitskonstante für amorphes $Zn(OH)_2$ (Auswahl)

log K	Methode/Medium	Quelle
-15	I = 0 pot. Titr.	NIKURAŠIN (1938)
-15,42 ± 0,03	0,2 M $NaClO_4$ pot, Lösl.	SCHINDLER et al. (1963,1964) **Empfohlener Wert**
-15,47	pot. Titr.	HAGISAWA (1939)
-15,68 bis -15,95	I = 0 Lösl.	FEITKNECHT und HÄBERLI (1950) pH-Messung und Präparat wahrscheinlich durch Carbonatspuren beeinträchtigt (vgl. SCHINDLER et al. 1964)
-15,74	pot. Titr.	OKA (1938)
-15,90	Löslichkeit / Leitf., I < 10^{-5}	BOHNSACK (1988)
-16,12	Lösl. / Konz. des Mediums unklar	DE WIJS (1925). Konzentrationsprodukt (Kc)
-16,17	0,17-0,19 M KNO_3	COLLAT (1958). 24 °C Mit SIT neu ausgewertet
-17,33 ± 0,03	pot.	SPIVAKOVSKII und MAYAKOVSKAYA (1968) Frisch gefällt aus LiCl-haltigen Lösungen Präparat bezeichnet als $Zn(OH)_2 \cdot 0{,}1H_2O$
-17,6	pot. Titr. von $ZnSO_4$-Lsg. I→ 0	KOLTHOFF und KAMEDA (1931) Präparat enthielt Sulfat
-20,2	Löslichkeit / Tyndallometrie	POKRIĆ und PUČAR (1971), pH-Kalibration unklar

Wir vertrauen auch hier den Angaben von SCHINDLER et al. (1964), deren Wert von log K = -15,42 die Maximallöslichkeit frisch gefällter Präparate widerspiegelt. Je nach Versuchsbedingungen (Rührgeschwindigkeit, Art der Anionen, Art der Zugabe von Lauge) kann die Anfangslöslichkeit des Zinkhydroxid-Niederschlags auch niedriger ausfallen. Eine allgemeingültige Beziehung lässt sich hier nicht aufstellen.

Tab. 10.5 Löslichkeitskonstante für die Zinkhydroxidmodifikationen β_1, β_2, γ, δ

log K *	**Methode / Medium**	**Quelle**
	β_1	
-16,65	I = 0 Lösl.	FEITKNECHT und HÄBERLI (1950) pH-Messung und Präparat wahrscheinlich durch Carbonatspuren beeinträchtigt (vgl. SCHINDLER et al., 1964)
-16,14 ± 0,03	0,2 M $NaClO_4$	SCHINDLER et al. (1963,1964), neu ausgewertet
-16,26	Lösl. ,Leitf., $I < 10^{-5}$	BOHNSACK (1988) Zinkhydroxid als Korrosionsprodukt auf Zinkspänen, nicht genauer charakterisiert, aber als β_1-$Zn(OH)_2$ bezeichnet
	β_2	
-16,10 ± 0,03	0,2 M $NaClO_4$	SCHINDLER et al. (1963,1964), neu ausgewertet
	γ	
-16,70	I = 0 Pot., Lösl.	FEITKNECHT und HÄBERLI (1950)
-16,16 ± 0,03	0,2 M $NaClO_4$	SCHINDLER et al. (1963,1964), neu ausgewertet
	δ	
-16,05 ± 0,03	0,2 M $NaClO_4$	SCHINDLER et al. (1963,1964), neu ausgewertet

* **Fettdruck** bedeutet Vorliegen stabiler Phasen

10.1.7 Das System NaOH – ZnO/$Zn(OH)_2$ – H_2O

Eine Übersicht über frühere Löslichkeitsuntersuchungen in diesem System gibt Tab. 10.6. Es treten neben den schon oben erwähnten Oxiden und Hydroxiden bei hohen NaOH-Konzentrationen Natriumzinkate auf. Eine Verbindung der Zusammensetzung $NaZn(OH)_3 \cdot 3H_2O$ bildet sich bei Fällungsversuchen ab 9 mol/l NaOH (SCHOLDER und HENDRICH 1939). Bei noch höheren Alkalinitäten (14 – 8 mol/l) tritt wasserfreies $NaZn(OH)_3$, darüber $Na_2Zn(OH)_4$. auf. URAZOV et al. (1956) berichten erst ab Konzentrationen von 16,9 mol/kg NaOH über ein $NaZn(OH)_3 \cdot H_2O$. GOUDRIAAN (1920) – bei 30 °C – wie später auch HALDAR (1946) fanden hingegen nur $Na_2Zn(OH)_4 \cdot 2H_2O$ bzw. $Na_2Zn(OH)_4$.

Tab. 10.6 Übersicht über frühere Löslichkeitsuntersuchungen im System NaOH – $ZnO/Zn(OH)_2$ – H_2O bei 25 °C

Quelle	Bodenkörper	Berücksichtigt	Bemerkungen
RUBENBAUER (1902)	$Zn(OH)_2$ (am)		Frisch aus $ZnSO_4$-Lösung gefälltes $Zn(OH)_2$. Versuchstemperatur wohl Raumtemperatur
MOIR (1905)	$Zn(OH)_2$		Keine Angabe zur Temperatur, wohl Raumtemperatur. Die angegebenen Löslichkeit liegen um eine Größenordnung zu hoch. Nur molare Konzentrationen.
WOOD (1910)	$Zn(OH)_2$		Molare Daten. Wahrscheinlich amorphes $Zn(OH)_2$, wenn Daten auch zu ε-$Zn(OH)_2$ passen würden.
KLEIN (1912)	$Zn(OH)_2$ (am)		Titrationsversuche wohl bei Raumtemperatur. Da die Löslichkeit durch Zugabe von ZnSO4 zu KOH-Lösungen geprüft wurde, enthielten alle Lösungen zusätzlich Sulfat
GOUDRIAAN (1920)	ε-$Zn(OH)_2$/ZnO/Zinkate	Ja	Messungen bei 30 °C. Verwendet wurden nur die Daten mit kristallinem $Zn(OH)_2$ als Bodenkörper
FRICKE und AHRNDTS (1924)	$Zn(OH)_2$		Temperatur wohl Raumtemperatur, 24 Stunden, Gleichgewicht noch nicht erreicht. Bodenkörper nicht genau charakterisiert
DIETRICH und JOHNSTON (1927)	ε-$Zn(OH)_2$	Ja	Nur molare Konzentrationen. Umgerechnet in Molalitäten. Verwendet wurden nur die Messpunkte mit weniger als 0,1 M $Zn(OH)_2$ Lösungskonzentration.
MÜLLER (1927)	ZnO		Es wird nur die Anfangskonzentration an NaOH genannt. Die bei 30 °C beobachteten Zink-Löslichkeiten sind von der Menge des eingesetzten Zinkoxids abhängig. Ob das Gleichgewicht nach 50 Tagen erreicht war, lässt sich aus den Versuchsdaten nicht erkennen. Molare Konzentrationen
FRICKE (1928)	ε-$Zn(OH)_2$		Bodenkörper als „kristallisiertes $Zn(OH)_2$“ angegeben. Messwert liegt aber um eine Größenordnung zu hoch
SCHOLDER und HENDRICH (1939)	$Zn(OH)_2$/ ZnO		Messungen bei 20 °C. Nicht berücksichtigt, da nur molare Konzentrationen
CIŽIKOV und FRENC (1940)	ZnO		Eine in URAZOV et al. (1956) erwähnte Arbeit zur Löslichkeit von ZnO in NaOH-Lösungen (Temperatur?). Das Zitat ist unvollständig, der zitierte Tagungsband ist nicht beschaffbar.
PAKŠER et al. (1950), ARCHIPOV et al. (1950)	$Zn(OH)_2$ (am)		Messungen bei 20 °C. Nicht berücksichtigt, da nur molare Konzentrationen
DIRKSE et al. (1954)	ZnO		Die Daten zur Löslichkeit von ZnO in NaOH-Lösungen wurden von den Autoren selbst als fehlerhaft beschrieben
FULTON und SWINEHART (1954)	$Zn(OH)_2$	Ja	
URAZOV ET AL. (1956)	$Zn(OH)_2$/ZnO/Zinkate	Ja	Nicht verwendet wurden die stark streuenden Messwerte mit $Zn(OH)_2$ als Bodenkörper

Tab. 10.6 [Forts.] Übersicht über frühere Löslichkeitsuntersuchungen im System NaOH – $ZnO/Zn(OH)_2$ – H_2O bei 25 °C

Quelle	Bodenkörper	Berück-sichtigt	Bemerkungen
DEJČMAN (1958)	$Zn(OH)_2$		Untersuchung der Löslichkeit von Zinksulfat und Zinkchlorid (0,01 mol/l Ausgangskonzentration) in Natriumhydroxidlösungen. Die Messwerte sind aber nur beschränkt brauchbar, da über die Modifikation des gebildeten Zinkhydroxids keine Aussagen gemacht werden, Der Einbau von Chlorid und Sulfat in den Bodenkörper ist wahrscheinlich. Ab einem 30-fachen Überschuss von Natriumhydroxid bildet sich eine andere Zinkhydroxidmodifikation. Die Temperatur bei diesen Versuchen ist unklar
AKESEL'RUD (1960)	$Zn(OH)_2$ (am)		Angabe der Messdaten in umgerechneten Aktivitäten, die Originaldaten sind nicht verfügbar
LANDSBERG et al. (1959-1960)	ZnO		20 °C. Die Messwerte liegen um Faktor 10-50 zu hoch. Versuchszeit betrug wahrscheinlich nur etwa 30 Minuten. Daten aus Graphik digitalisiert
JENKINS et al.(1964)	ZnO		Extraktion von ZnO mit neutralen bis leicht basischen Lösungen (durch Zugabe von CaO hergestellt) wohl um 18-22 °C. Werte liegen viel zu niedrig, Wahrscheinlich ungesättigte Lösungen.
GUBELI UND STE-MARIE (1967)	$Zn(OH)_2$		Messungen in schwach sauren bis schwach basischen Lösungen. Nur molare Konzentrationen. Kalibration der pH-Messkette unklar
GUBELI UND STE-MARIE (1968)	$Zn(OH)_2$		Lösungen enthielten kleine Mengen Ammonium und damit Zinkaminokomplexe
PONOMAREVA et al. (1973)	ε-$Zn(OH)_2$		Nur molare Konzentrationen
REICHLE et al. (1975)	ε-$Zn(OH)_2$		
PATTERSON et al. (1977)	„$Zn(OH)_2$“		Bodenkörper nicht genauer charakterisiert, Ionenstärke variabel. Mit $ZnCO_3$ als Bodenköper wurden vergleichbare Ergebnisse erhalten
BÉNÉZETH et al. (1999)	ZnO	Ja	Nur ein Messpunkt

Trotz der insgesamt sehr zahlreichen experimentellen Untersuchungen konnten nur wenige Messpunkte als verlässlich und damit auswertbar betrachtet werden. Verwendet werden konnten nur solche Arbeiten, bei denen eindeutig klar war, dass der Bodenkörper entweder aus „kristallinem“ $Zn(OH)_2$, also der Modifikation ε-$Zn(OH)_2$, oder aus Zinkoxid bestand. Weiterhin ausscheiden mussten die meisten Messungen, bei denen die Konzentrationen nur in Molaritäten angegeben waren. Bis etwa 3 mol/l NaOH lassen sich die Konzentrationen mit Hilfe der im Anhang dargestellten Dichtefunktion in Molalitäten umrechnen. Ohne hierfür einen genaueren Nachweis zu haben, gingen wir davon aus, dass die bei höheren NaOH-Konzentrationen auftretenden Zn-

Gehalte (über 0,1 mol/l) sich in signifikanter Weise auf die Dichte auswirken und eine verlässliche Umrechnung zu sehr erschweren.

Aufgrund der Erkenntnisse von SCHOLDER und HENDRICH (1939) war davon auszugehen, dass sich die Löslichkeit von ZnO in NaOH- und KOH-Lösungen mit der Temperatur nur wenig ändert. Wir haben deshalb auch einige Messungen bei geringfügig abweichenden Temperaturen (20 – 30 °C) zur Auswertung herangezogen.

Für eine ausführlichere Beschreibung der einzelnen Arbeiten und ihre Behandlung verweisen wir erneut auf Tab. 10.6.

10.1.8 Das System KOH – ZnO/$Zn(OH)_2$ – H_2O und die Bestimmung der Komplexbildungskonstante für $[Zn(OH)_4]^{2-}$

Tab. 10.7 zeigt eine Übersicht über die vorliegende Literatur zu diesem System. Im Unterschied zum vorher besprochenen System scheint Zink bei 25 °C mit Kalium keine oder nur metastabile Zinkate zu bilden. Während bei 0 °C und Konzentrationen über 8 mol/kg KOH ein Kaliumzinkat $KHZnO_2$ = KZnO(OH) als Phase feststellbar ist, fehlt eine solche bei 30 °C (IOFA et al. 1949) und auch bei 25 °C (DIRKSE et al. 1954). Nach FRICKE und AHRENDTS (1924) ist eine Verbindung KZnO(OH) zumindest als Nebenbestandteil bei sehr hohen KOH-Konzentrationen zu finden. Wahrscheinlich ist das Zinkat hier nur eine metastabile Phase.

Zur Auswertung gelangten nur solche Arbeiten, bei denen der Bodenkörper eindeutig als kristallines ε-$Zn(OH)_2$ oder ZnO identifizierbar war (Tab. 10.7) und die KOH-Konzentration unter 10 mol/kg lag. Zusätzlich lagen noch potentiometrische Messungen an ungesättigten Zinkatlösungen (BODEN et al. 1971) vor. Diese waren aber nicht auswertbar, da nur molare Konzentrationen angegeben waren. Die einzige frühere Arbeit zur Bestimmung von Ionenwechselwirkungskoeffizienten mit $[Zn(OH)_4]^{2-}$ gibt leider keinerlei Hinweise auf die verwendeten Messdaten und zudem nur unvollständige Informationen über die abgeleiteten Parameter (COCKE et al. 1997).

Tab. 10.7 Übersicht über früherer Löslichkeitsuntersuchungen im System KOH – $ZnO/Zn(OH)_2$ – H_2O bei 25 °C

Quelle	Bodenkörper	Berücksichtigt bei der Bestimmung von β_4	Bemerkungen
HERZ (1901)	$Zn(OH)_2$		20 °C Die Modifikation des letztlich erhaltenen $Zn(OH)_2$ ist unklar, wenn der Autor auch von einer „schwerer löslichen Form“ spricht
MOIR (1905)	$Zn(OH)_2$		Keine Angabe zur Temperatur, wohl Raumtemperatur. Die angegebenen Löslichkeit liegen um eine Größenordnung zu hoch. Nur molare Konzentrationen.
KLEIN (1912)	$Zn(OH)_2$ (am)		Titrationsversuche wohl bei Raumtemperatur. Da die Löslichkeit durch Zugabe von $ZnSO_4$ zu KOH-Lösungen geprüft wurde, enthielten alle Lösungen zusätzlich Sulfat
HÜTTIG und STEINER (1931a)	ZnO		20 °C. Molare Konzentrationen. Ausgewählt wurde der Messwert mit der gröbsten ZnO-Fraktion. Versuchsdauer mit nur 90 Min offensichtlich zu kurz: Löslichkeit zu hoch.
MALLORY (1948)	$ZnO/Zn(OH)_2$		Molare Daten als Löslichkeitskurven dargestellt in FALK und SALKIND (1969, S. 586). Keine Einzeldaten zu entnehmen. Keine Versuchsdetails angegeben.
IOFA et al. (1949)	ε-$Zn(OH)_2$		30 °C. Messdaten aus Graphik digitalisiert. Nicht berücksichtigt, da wesentlich höher liegend als sonstige Resultate
SOČEVANOV (1952)	ε-$Zn(OH)_2$/ ZnO	Ja	18 – 22 °C
DIRKSE et al. (1954)	ZnO	Ja	Messdaten aus Graphik digitalisiert und mit Dichtefunktion in Molalitäten umgewandelt
DIRKSE (1959)	ZnO	Ja	Die Messwerte bei den untersten KOH-Konzentrationen (< 2,3 mol/kg) liegen offensichtlich zu hoch und wurden nicht berücksichtigt
BAKER und TRACHTENBERG (1967)	ZnO		Genannt sind nur die KOH-Konzentrationen vor Beginn der Versuche sowie die Zn-Molaritäten nach Ende der Versuche
DYSON ET AL. (1968)	ZnO	Ja	
HAMPSON et al. (1969)	ZnO	Ja	23 °C. Nur molare Konzentrationen. Messdaten aus Graphik digitalisiert, nur die untersten beiden bei 1 und 2 mol/l KOH in Molalität umgerechnet. Der Messpunkt bei 1 mol/l KOH erwies sich als wesentlich zu hoch.
DELCO und REMY	ZnO		Private Mitteilung in SHARMA (1986). Daten nur in ungenauer graphischer Form dargestellt
GAGNON und MAHESWARI	ZnO		Private Mitteilung in SHARMA (1986). Daten nur in ungenauer graphischer Form dargestellt

Die Löslichkeitsdaten aus den Systemen NaOH – $ZnO/Zn(OH)_2$ – H_2O und KOH-$ZnO/Zn(OH)_2$ – H_2O wurden gemeinsam ausgewertet, um parallel sowohl die Komplexbildungskonstante β_4 als auch die Pitzer-Parameter für die Wechselwirkungen zwischen Na^+ bzw. K^+ mit $[Zn(OH)_4]^{2-}$ zu bestimmen. Es kam das gleiche Verfahren wie beim Komplex $[Cd(OH)4]^{2-}$ zum Einsatz (siehe Kapitel 9.1.6). Es folgte für die Komplexbildungskonstante

$\log \beta_4 = 14{,}90$

und für die Wechselwirkungskoeffizienten die Werte in Tab. 10.12. Damit lassen sich die experimentellen Daten bis zu einer MOH-Konzentration von 10 mol/kg in NaOH-Lösungen (Abb. 10.2) und in KOH-Lösungen (gefüllte Symbole: Messdaten Zinkit, durchgezogene Linie: Berechnung
offene Symbole: Messdaten ε-$Zn(OH)_2$, gestrichelte Linie: Berechnung

Abb. 10.3) gut wiedergeben.

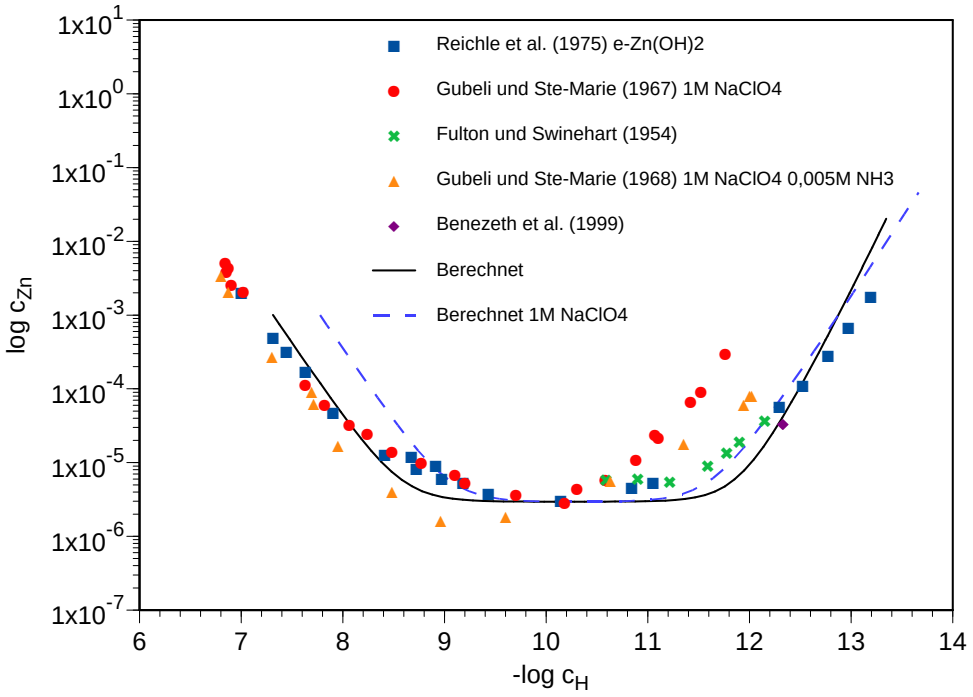
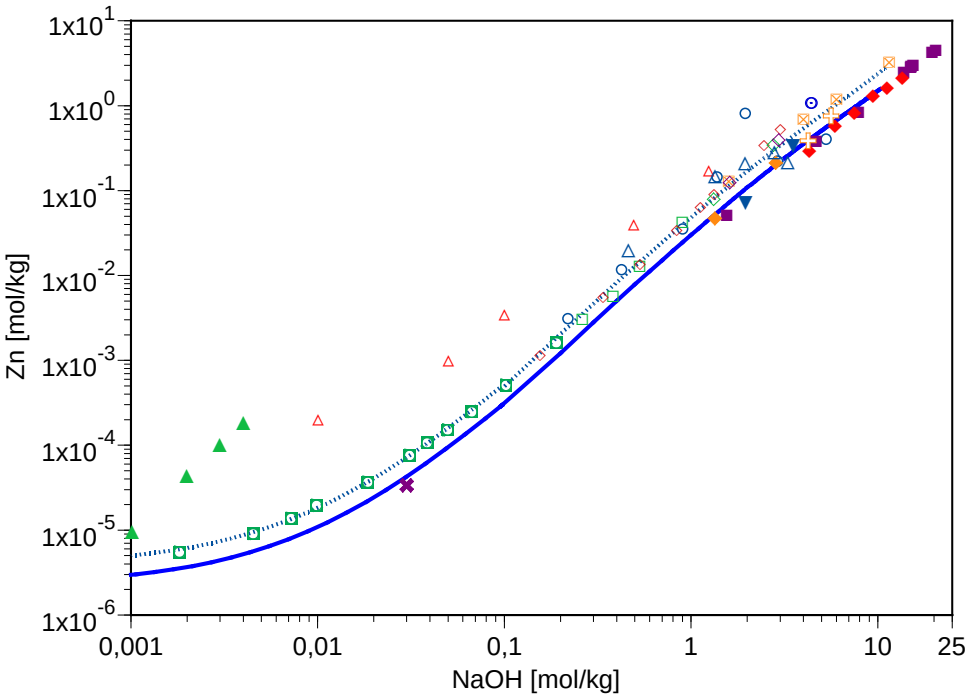
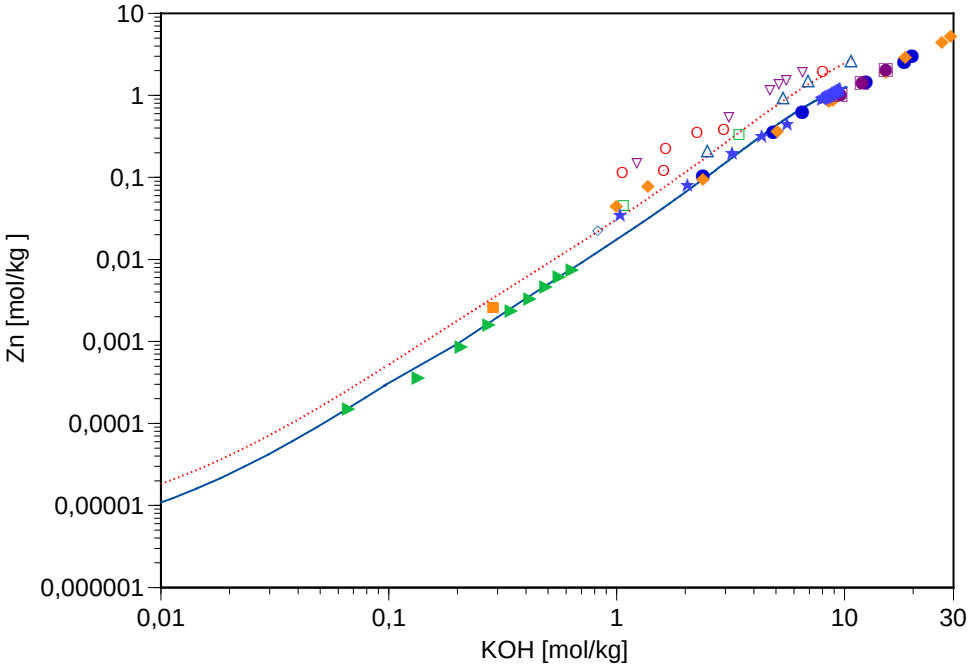


Abb. 10.1 Löslichkeit von $Zn(OH)_2$ in NaOH-Lösungen



gefüllte Symbole: Messdaten Zinkit, durchgezogene Linie: Berechnung
offene Symbole: Messdaten ε-$Zn(OH)_2$, gestrichelte Linie: Berechnung

Abb. 10.2 Löslichkeit von Zinkit) und ε-$Zn(OH)_2$ in NaOH-Lösungen bei 25 °C



gefüllte Symbole: Messdaten Zinkit, durchgezogene Linie: Berechnung
offene Symbole: Messdaten ε-$Zn(OH)_2$, gestrichelte Linie: Berechnung

Abb. 10.3 Löslichkeit von und ε-$Zn(OH)_2$ in KOH-Lösungen bei 25 °C

10.1.9 Die Komplexbildungskonstanten für die Komplexe $[ZnOH]^+$, $[Zn(OH)_2]^0$ und $[Zn(OH)_3]^-$

Die vorliegenden potentiometrischen und polarographischen Messdaten sind außerordentlich widersprüchlich (Tab. 10.8). Als Beispiel seien hier die Arbeiten zur Stabilität des Komplexes $[ZnOH]^+$ genannt. Äußerlich qualitativ gleichwertige Arbeiten liefern Komplexbildungskonstanten ($\log \beta_1$) zwischen 5 und 6,6. Eine derart große Bandbreite ist für erste Komplexbildungskonstanten recht ungewöhnlich. Dementsprechend fallen auch die Schlussfolgerungen sehr unterschiedlich aus. Während PERRIN (1962) aufgrund seiner potentiometrischen Messungen in sehr verdünnten KNO_3-Lösungen (I = 0,0015 bis 0,043) davon ausgeht, dass relevante Mengen (1 Mol%) des Komplexes erst ab pH 7,5 auftreten, folgern MILIĆ und JELIĆ (1995), dass die Komplexbildung bereits ab pH 3 beginnt. Wie jedoch die Auswertung und Modellierung der Löslichkeitsversuche in schwach alkalischen Lösungen zeigte, ist vor etwa pH 7,5 kein Einfluss einer eventuellen Komplexbildung zu erkennen: In doppelt logarithmischer Auftragung beginnt die zunächst linear fallende Löslichkeitskurve (ein Zeichen für die Abwesenheit der Komplexbildung) erst ab diesem pH abzuflachen (Abb. 10.3).

Leider hilft auch die zuletzt von ZHANG und MUHAMMED (2001) vorgelegte kritische Auswertung nicht weiter. Legt man den von den Autoren vorgelegten Satz an Komplexbildungskonstanten zugrunde, so lassen sich die Löslichkeiten von $Zn(OH)_2$ im pH-Bereich 7 bis 11 nicht richtig wiedergeben. Die berechneten Löslichkeiten liegen durchweg um ca. eine Größenordnung zu hoch und spiegeln auch nicht die Form der Löslichkeitskurve richtig wieder.

Tab. 10.8 Früher bestimmte, nicht bezüglich Aktivitäten korrigierte, molale Bildungskonstanten (log $\beta_{m,n}$) von Zinkhydroxokomplexen bei 25 °C (Bildungsreaktion m Zn^{2+} + n OH^- ⇌ $[Zn_m(OH)_n]^{2m-n}$)

Medium	$[ZnOH]^+$ $\beta_{1,1}$	$[Zn(OH)_2]^0$ $\beta_{1,2}$	$[Zn(OH)_3]^-$ $\beta_{1,3}$	$[Zn(OH)_4]^{2-}$ $\beta_{1,4}$	$[Zn_4(OH)_4]^{4+}$ $\beta_{4,4}$	$[Zn_2(OH)]^{3+}$ $\beta_{2,1}$	Methode	Quelle
I→0				15,44			lösl	DIETRICH und JOHNSTON (1927)
I→0	4,42						pot	KOLTHOFF und KAMEDA (1931)
I→0	5,03						pot	PRYTZ (1931)
I→0	3,81						pot	HAGISAWA (1939)
I→0			16,08	15,04			pot	BERNHEIM und QUINTIN (1950) 20 °C
0,1M KCl	5,09						pot	CHABEREK et al. (1952) 30 °C
I→0				15,15			pot	DIRKSE (1954)
I→0			14,23				lösl	FULTON und SWINEHART (1954)
I→0	4,64						pot	ACHENZA (1958)
		12,89					lösl	AKSEL'RUD und SPIVAKOVSKIJ (1959)
2 M KCl				15,19			pol	MATSUDA und AYABE (1959)
I→0	4,71						pot	BESSON und ECKERT (1959)
I→0	4,95						pot	DYE et al. (1960)
2 M $NaClO_4$		9,46					pot	SCHORSCH (1961)
2 M KCl	4,92					6,73	pot	SCHORSCH (1961)
2 M NaCl	4,75						pot	SCHORSCH (1961)
3M $LiClO_4$						5,04	pot	BIEDERMANN (1962)
0,1 M $NaClO_4$			13,57				verteil	BODE (1962) 20 °C
0,002 M KNO_3	5,03						pot	PERRIN (1962)
0,013 M KNO_3	4,93						pot	PERRIN (1962)
0,043 M KNO_3	4,85						pot	PERRIN (1962)
I→0	5,04						pot	PERRIN (1962)
3 M NaCl				13,24			pot	SCHORSCH (1964a)
2 M KCl	4,93					6,71	pot	SCHORSCH (1964a)
3 M NaCl	4,75					6,47	pot	SCHORSCH (1965)
3 M $NaClO_4$		8,21	13,63	17,89			verteil	SEKINE (1965)
0,5 M $NaClO_4$	5,66						pol	BARIĆ und BRANICA (1967)
1 M $NaClO_4$	6,29	11,15	14,24	17,61			pot	GUBELI und STE-MARIE (1967)
I→0		9,86					pol	BRADFORD (1973) 20 °C
0,01 M $NaClO_4$	4,81	11,01	14,11				verteil	OKUNEV (1973)
var.	6,16	11,18	13,88	15,57			lösl	REICHLE et al. (1975)
3 M $NaClO_4$					30,42	5,49	pot	ZINEVICH und GARMASH (1975)
3 M $NaClO_4$	3,75					5,37	pot	BURKOV et al. (1978)
0,1 M; KNO_3	5,81	11,09					photom	NAZARENKO et al. (1978)
0,3 M KNO_3	5,70	10,91					photom	NAZARENKO et al. (1978)
0,5 M KNO_3	*						photom	NAZARENKO et al. (1978)

Tab. 10.8 [Forts.] Früher bestimmte, nicht bezüglich Aktivitäten korrigierte, molale Bildungskonstanten (log $\beta_{m,n}$) von Zinkhydroxokomplexen bei 25 °C

Medium	$[ZnOH]^+$ $\beta_{1,1}$	$[Zn(OH)_2]^0$ $\beta_{1,2}$	$[Zn(OH)_3]^-$ $\beta_{1,3}$	$[Zn(OH)_4]^{2-}$ $\beta_{1,4}$	$[Zn_4(OH)_4]^{4+}$ $\beta_{4,4}$	$[Zn_2(OH)]^{3+}$ $\beta_{2,1}$	Methode	Quelle
1 M KNO_3	5,35	10,32					photom	NAZARENKO et al. (1978)
3 M $NaClO_4$	6,65	11,39	13,84	16,03			pol	YANG et al., (1983)
3 M $NaClO_4$				14,83			pot	FERRI et al. (1987a)
I→0	5,14	9,94					lösl,leitf	BOHNSACK (1988)
3 M $NaClO_4$		12,09		15,13			pot	FERRI und SALVATORE (1988a)
0,5 M $NaNO_3$	5,03						pot	MILIC und JELIC (1995)
1 M $NaNO_3$	*						pot	MILIC und JELIC (1995)
1,5 M $NaNO_3$	*						pot	MILIC und JELIC (1995)
2 M $NaNO_3$	4,88						pot	MILIC und JELIC (1995)
2,5 M $NaNO_3$	*						pot	MILIC und JELIC (1995)
3 M $NaNO_3$	4,64						pot	MILIC und JELIC (1995)
0,5 M $NaClO_4$	5,96						pot	MILIC und JELIC (1995)
0,5 M NaCl	5,13						pot	MILIC und JELIC (1995)
0,1 M $NaClO_4$	7,22						pot	SRIVASTAVA und TIWARI (1995) 30 °C
unklar	5,00	9,00	12,70				pot	HANZAWA et al. (1997)
I→0	5,25	10,15	13,88				lösl	BENEZETH et al. (1999)
0,2 M $NaNO_3$	5,90	12,65					pot	PATEL et al. (1999) 30 °C
0,1 M $NaNO_3$	5,90	12,65					pot	MUKHERJEE und SAHU (2000)
I→0	6,50	11,60	13,80	14,70			rev.	ZHANG und MUHAMMED (2001)
I→0	**5,2**	**11,0**	**13,4**	**14,9**				**Diese Arbeit**

pol: polarographisch/ voltammetrisch, pot: potentiometrisch, lösl: Löslichkeit, leitf: Leitfähigkeit,
rev.: kritisches Review, photom.: photometrisch, verteil: Verteilungsgleichgewicht zwischen zwei Phasen.
* Daten beziehen sich auf Reaktrionsgleichung mit H^+ statt OH^-. Für die Umrechnung fehlen die notwendigen Daten zur Umrechnung in eine Reaktion mit OH^-

Wir wollen uns daher dem Problem schrittweise nähern und dabei die zahlreich vorliegenden Löslichkeitsuntersuchungen als Richtschnur nehmen.

In einem ersten Schritt wurde die Komplexbildungskonstante für $[Zn(OH)_4]^{2-}$ in jenem Konzentrationsbereich bestimmt, in dem dieser Komplex aufgrund bisheriger Erkenntnisse (Löslichkeitsversuche, potentiometrische Daten) weitestgehend allein auftritt (s. o.).

Nun wurde die Komplexbildungskonstante für $[Zn(OH)_2]^0$ auf Grundlage der Überlegung bestimmt, dass bei den minimal auftretenden Konzentrationen der Untersuchungen in Tab. 10.9 (FULTON und SWINEHART, 1954; GUBELI und STE-MARIE, 1967; RECIH-

LE et al., 1975) nur noch der Komplex $[Zn(OH)_2]^0$ auftritt – der Bodenkörper also nur mit dieser Zinkspezies im Gleichgewicht steht. Diese Annahme erscheint aufgrund bisheriger Komplexbildungsmodelle und Löslichkeitsversuche gerechtfertigt. Tatsächlich zeigen die Löslichkeitsversuche (außer jenen von Gubeli und Ste-Marie (1967,1968) zwischen pH 9,5 und pH 11,5 eine weitgehend konstante Zink-Löslichkeit. In diesem Fall gilt folgende Beziehung.,

$$
\begin{aligned}
&c_{Zn,tot} \approx c_{[Zn(OH)_2]^0} \approx c_{[Zn(OH)_2]^0}\,\gamma_{[Zn(OH)_2]^0} = a_{[Zn(OH)_2]^0} = \beta_2 a_{Zn^{2+}} a_{OH^-}^2 \\
&K[\varepsilon[\,Zn(OH)_2] = a_{Zn^{2+}} a_{OH^-}^2 \\
&c_{Zn,tot} \approx \beta_2 K[\varepsilon - Zn(OH)_2] \qquad (10.1) \\
&\beta_2 \approx \frac{c_{Zn,tot}}{K[\varepsilon[\,Zn(OH)_2]}
\end{aligned}
$$

Geht man weiterhin davon aus, dass der Aktivitätskoeffizient von $[Zn(OH)_2]^0$ auch in 1 M $NaClO_4$ nur unwesentlich von Eins abweicht, so lässt sich gemäß den in Tab. 10.9 zusammengefassten Untersuchungen eine Komplexbildungskonstante von log β_2 = 11,0 ± 0,2 ableiten. Diese Konstante ist als Höchstwert anzusehen. Sollte einer der beiden Komplexe $[ZnOH]^+$ oder $[Zn(OH)_3]^-$ bei dieser Konzentration doch in nennenswerten Umfang auftreten, so müsste die freie Konzentration an $[Zn(OH)_2]^0$ sinken und ebenso die Komplexbildungskonstante. Zumindest im pH-Bereich 9,5 bis 10,5 ist dies aber nicht der Fall (s. u.).

Tab. 10.9 Minimallöslichkeiten von ε-$Zn(OH)_2$

Wert [mol/kg] x 10^{-6}	Quelle	Bemerkungen
5,8	FULTON und SWINEHART (1954)	
2,8	GUBELI und STE-MARIE (1967)	1 M $NaClO_4$. pH-Kalibration unklar, spielt aber für diese Auswertung keine Rolle
3,1	RECIHLE et al. (1975)	pH-Kalibration unklar, spielt aber für diese Auswertung keine Rolle
3,9 ± 1,5	**Mittelwert**	

Wir verfügen nun über die Komplexbildungskonstanten β_2 und β_4. Abb. 10.4 zeigt den berechneten Löslichkeitsverlauf für ε-$Zn(OH)_2$. Er stimmt in großen Teilen gut mit den

vorliegenden Messdaten überein. Insbesondere werden der lineare Löslichkeitsabfall in schwach basischen Lösungen wie auch Minimallöslichkeiten um pH 9,5 – 11 gut wiedergegeben. Auffallende Abweichungen gibt es in zwei schmalen pH-Bereichen: Sowohl bei pH 8 – 9 als auch bei pH 11,5 – 12,5 liegen die experimentellen Löslichkeiten um bis zu Faktor 2 über den berechneten Kurven. Dies wäre ein eindeutiger Hinweis, dass hier noch zusätzliche Spezies vorliegen, die signifikant zur Gesamtlösungskonzentration beitragen. Für die weitere Auswertung bedeutsam ist die Feststellung, dass im Bereich der Minimallöslichkeit (pH 9,9 – 10,5) keine signifikanten Abweichungen festzustellen sind, die Ableitung der Komplexbildungskonstante β_2 also gefestigt ist.

Unter der Annahme, dass sich die zusätzlich auftretenden Konzentrationen in den pH-Bereichen 8 – 9 sowie 11,5 bis 12,5 auf $[ZnOH]^+$ bzw. $[Zn(OH)_3]^-$ zurückführen lassen, eröffnet sich ein Weg zur Berechnung der Konzentrationsverhältnisse $[ZnOH]^+/[Zn(OH)_2]^0$ und $[Zn(OH)_3]^-/[Zn(OH)_2]^0$ und damit zur Ableitung der Komplexbildungskonstanten β_1 und β_3. Als Datengrundlage für β_1 dienten die Löslichkeiten aus REICHLE et al. (1975) im pH-Bereich von 8,41 bis 9,18. Für die sechs betreffenden Messpunkte wurde die Löslichkeit von ε-$Zn(OH)_2$ in Abhängigkeit vom pH-Wert auf der Grundlage der bislang abgeleiteten Komplexbildungskonstanten β_2 und β_4 berechnet. Die Gesamt-Zinkkonzentration $c_{Zn,\,total}$ beträgt setzt sich dann zusammen aus den Anteil der drei Spezies Zn^{2+}, $[Zn(OH)]^+$ und $[Zn(OH)_2]^0$:

$$c_{Zn,total} = c_{Zn^{+2}} + c_{[ZnOH]^+} + c_{[Zn(OH)_2]^0} \qquad (10.2)$$

Die Gesamtkonzentration ergibt sich aus dem Experiment, die Konzentration für $[Zn(OH)_2]^0$ ist für alle pH-Werte konstant ($3{,}9 \cdot 10^{-6}$ mol/kg, Tab. 10.9), die Konzentration von Zn^{2+} ergibt sich aus dem pH-Wert und der Konzentration von $[Zn(OH)_2]^0$. Die Differenz zwischen berechneten und experimentellen Werten wurde vollständig dem Komplex $[ZnOH]^+$ zugeordnet.

$$c_{[ZnOH]^+} = c_{Zn,total} - c_{[Zn(OH)_2]^0} - \frac{c_{[Zn(OH)_2]^0}}{\beta_2 \, \gamma_{Zn^{2+}} \, a^2_{OH^-}} \qquad (10.3)$$

Die Komplexbildungskonstante β_1 wurde dann aus dem Verhältnis

$$\beta_1 = \frac{a_{[ZnOH]^+}}{a_{Zn^{2+}} a_{OH^-}} \qquad (10.4)$$

berechnet, wobei die in den Aktivitäten a enthaltenen Aktivitätskoeffizienten bei den niedrigen Ionenstärken des Experiments (um 10^{-5} mol/l) mit der Debye-Hückle-Gleichung berechnet werden konnten. Es ergab sich eine Komplexbildungskonstanten von

$$\log \beta_1 = 5{,}7 \pm 0{,}4$$

Zur Berechnung der dritten Komplexbildungskonstante β_3 wurde auf die Ergebnisse von FULTON und SWINEHART (1954) im NaOH-Konzentrationsbereich von 0,0018 bis 0,067 mol/kg zurückgegriffen. Die Auswertung erfolgte analog zum obigen Fall. Die Komplexbildungskonstante k_3 ergibt sich aus der Gleichung

$$k_3 = \frac{c_{[Zn(OH)_3]^-,berech}}{c_{[Zn(OH)_2]^0}\,\gamma_{[Zn(OH)_2]^0}\,c_{OH^-}} \frac{\gamma_{[Zn(OH)_3]^-}}{\gamma_{OH^-}} \cong \frac{c_{[Zn(OH)_3]^-,berech}}{c_{[Zn(OH)_2]^0}\,c_{OH^-}} \qquad (10.5)$$

Hierbei galt die Annahme, dass in den betrachteten Lösungen mit Ionenstärken unter 0,067 annähernd gilt: $\gamma_{[Zn(OH)3]}=\gamma_{OH}$ sowie $\gamma_{[Zn(OH)2]}=1$. Dann erhält man als Mittelwert:

$$\log k_3 = 2{,}44 \pm 0{,}03$$

Und für die kumulative Komplexbildung:

$$\log \beta_3 = \log \beta_2 + \log k_3 = 13{,}4 \pm 0{,}2$$

Fügt man diese Daten zum Parametersatz hinzu, so ergibt sich die Löslichkeitsberechnung in Abb. 10.4. Hiermit werden nun alle Charakteristika der Messdatenreihen zwischen pH 7 und 13,5 richtig wiedergegeben Wie aber passen nun diese Befunde zu den Aussagen von FERRI et a. (1988a) sowie POKRIĆ und PUČAR (1971), die jeweils keine Hinweise für $[ZnOH]^+$ und $[Zn(OH)_3]^-$ fanden? FERRI und Salvatore (1988a) arbeiteten in einem Medium von 3 M $NaClO_4$. Unter diesen Bedingungen wird die Bildung des zweiwertigen Ions $[Zn(OH)_4]^{2-}$ gegenüber dem nur einwertigen $[Zn(OH)_3]^-$ bevorzug, weill die Aktivitätskoeffizienten des zweiwertigen Ions stärker abfallen. In der Folge verschwindet der schmale Existenzbereich der Ions $[Zn(OH)_3]^-$ weitgehend.

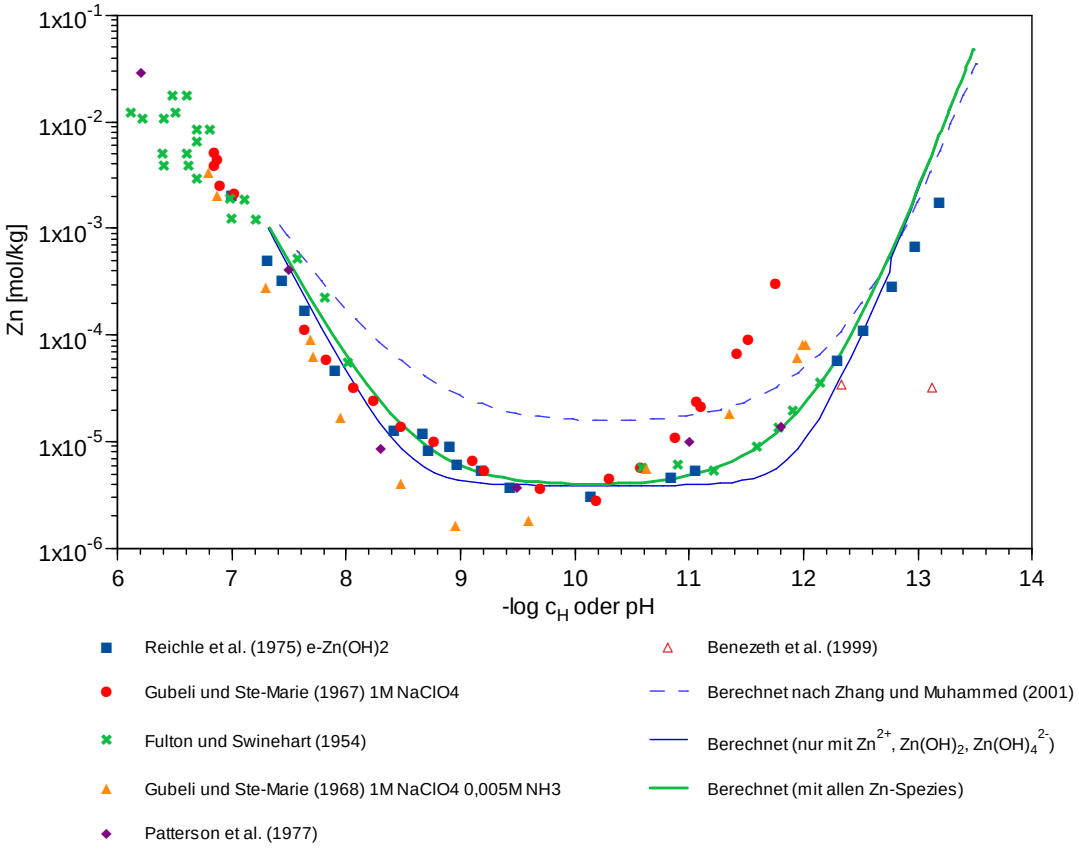


Abb. 10.4 Berechnete Löslichkeit von ε-$Zn(OH)_2$ in schwach basischen Lösungen

Die Messdaten von POKRIĆ und PUČAR (1971) liegen nur in einer doppelt logarithmischen Auftragung vor. Der Bereich, in dem die beiden Komplexe $[ZnOH]^+$ und $[Zn(OH)_3]^-$ verstärkt auftreten, ist nur schwach mit Messdaten besetzt.

Die in dieser Arbeit abgeleiteten Komplexbildungskonstanten liegen im Bereich früher publizierter Werte.

10.1.10 Mehrkernige Hydroxokomplexe

Zu mehrkernigen Zinkhydroxokomplexen liegen nur wenige verlässliche Daten vor. Postuliert wurden bisher die Verbindungen $[Zn_4(OH)_4]^{4+}$ und $[Zn_2(OH)]^{3+}$ (vgl. Tab. 10.8). Einige Messungen wurden in konzentrierten chloridhaltigen Medien durchgeführt, in denen auch mit der Bildung von Chlorokomplexen zu rechnen ist (SCHORSCH, 1961, 1964a, 1965). Diese fallen für eine nähere Betrachtung aus. Die verbleibenden Untersuchungen wurden bei 3 M $NaClO_4$ oder 3 M $LiClO_4$ durchgeführt (BIEDERMANN, 1962; ZINEVICH und GARMASH, 1975; BURKOV et al., 1978). Hier liegen

die bestimmten molalen Komplexbildungskoeffizienten zwar nahe beieinander, lassen sich aber derzeit nicht in thermodynamische Konstanten umwandeln, weil weder SIT- noch Pitzer-Wechselwirkungskoeffizienten vorhanden sind.

10.1.11 Calciumzinkat

Liegt bei hohen Alkalinitäten neben Zink auch Calcium vor, so wird die Bildung eines schwerlöslichen Calciumzinkats beobachtet. Es stellt eine wichtige Bindungsform von Zink in zementhaltigen Systemen dar (ZIEGLER und JOHNSON, 2001). Die Zusammensetzung wird übereinstimmend mit $Ca(OH)_2 \cdot 2Zn(OH)_2 \cdot 2H_2O = CaZn_2(OH)_6 \cdot 2H_2O$ angegeben (BERTRAND 1892; BERTRAND und JAVILLIER 1906; HEISE und SCHUMACHER 1932; SHARMA 1986). Es bildet sich etwa oberhalb von pH 11 - 12 und ist bis hin zu Hydroxidkonzentration um 10 mol/kg gegenüber ZnO stabil.

In der Literatur lagen bislang zwei experimentelle Untersuchungen zur Bestimmung der Löslichkeitskonstante dieser Phase vor. SHARMA (1986) bestimmte die Löslichkeit von Calciumzinkat in KOH-Lösungen, die gleichzeitig an Portlandit – $Ca(OH)_2$ – gesättigt waren. Da zwei Phasen gleichzeitig gesättigt sind, lässt sich eine einfache Beziehung zur Berechnung der Löslichkeitskonstante ableiten.

Es gilt:

$$K(\text{Portlandit}) = K_P = a_{Ca} a_{OH}^2 \qquad (10.6)$$

$$K(\text{Ca-Zinikit}) = K_Z = a_{Ca} a_{OH}^2 a_{Zn}^2 a_{OH}^4 a_W^2 \qquad (10.7)$$

und bei hohen OH-Konzentration außerdem:

$$c_{Zn,tot} \approx c_{Zn(OH)_4} \qquad (10.8)$$

mit

$$a_{Zn(OH)_4} = \beta_4 a_{Zn} a_{OH}^4 \qquad (10.9)$$

Die Formeln lassen sich zusammenfassen zu:

$$K_Z = \frac{K_P a^2_{Zn(OH)_4} a^2_W}{\beta^2_4 a^4_{OH}} \qquad (10.10)$$

Es werden also nur noch die Aktivitätskoeffizienten der Ionen $[Zn(OH)_4]^{2-}$, OH^- und die Wasseraktivität in KOH-Lösungen benötigt. Wegen der sehr geringen Löslichkeit von Portlandit in KOH-Lösungen (<<0,001 mol/kg) ist der Einfluss von Ca^{2+} auf die Lösungseigenschaften dieser Ionen vernachlässigbar und muss nicht berücksichtigt werden. Mit Hilfe der weiter oben abgeleiteten Komplexbildungskonstanten wurden die Messwerte von SHARMA (1986) neu ausgewertet. Dabei ergab sich eine Löslichkeitskonstante in Höhe von

$$\log K \text{ (Ca-Zinkit)} = -40{,}07 \pm 0{,}05$$

Dieser Wert stimmt sehr gut mit dem von ZIEGLER und JOHNSON (2001) abgeleiteten Wert überein (-40,08), obwohl die dort verwendeten Komplexbildungskonstanten nicht mit den in dieser Arbeit abgeleiteten übereinstimmen.

Eine Neuauswertung der Daten in ZIEGLER und JOHNSON (2001) ist nicht möglich, da keine Messdaten abgedruckt wurden. Die Messdaten von SHARMA (1986) werden sehr gut wiedergegeben. Der Beginn der Zinkitbildung ist vom Calciumgehalt der Lösung abhängig. Bei einer Ca-Konzentration von 0,0001 mol/kg setzt sie bei etwa pH 11,9 ein.

Von COCKE et al. (1997) wurden Wechselwirkungskoeffizienten für das Ionenpaar $Ca^{2+}/[Zn(OH)_4]^{2-}$ bestimmt. Als Datengrundlage dienten anscheinend die Messwerte aus SHARMA (1986). Aus den Ausführungen wird allerdings nicht klar, wie hier die Ableitung vorgenommen wurde, da in SHARMA keinerlei Angaben zur Löslichkeit von Ca^{2+} in Calciumzinkat-gesättigten Lösungen vorliegen, ohne die eine Auswertung unseres Erachtens nicht möglich ist. Die Parameter werden nicht übernommen.

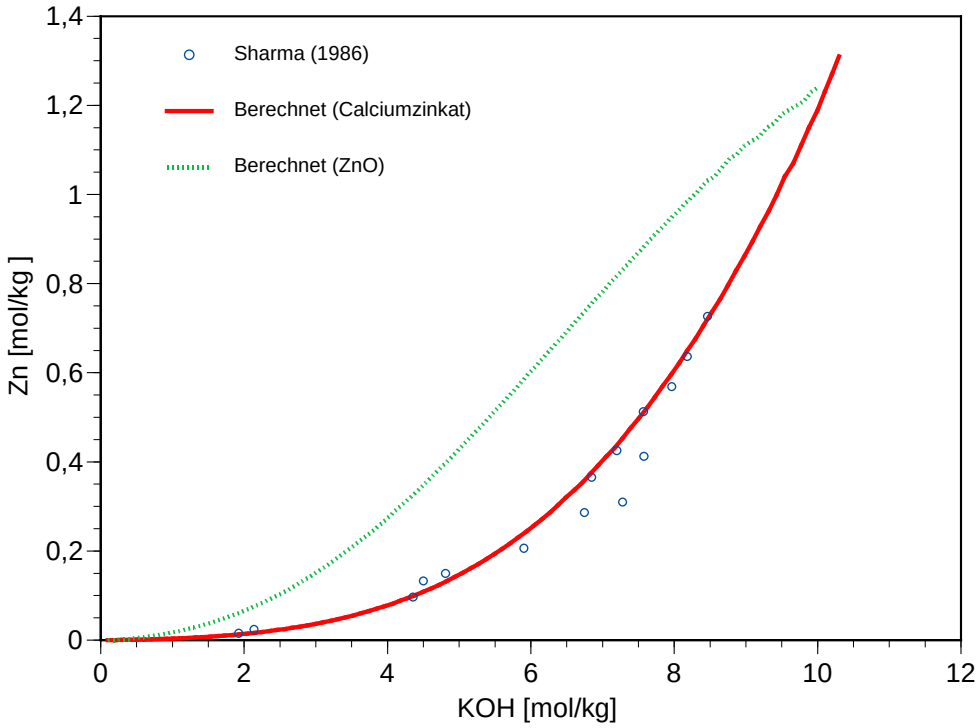


Abb. 10.5 Löslichkeit von Calciumzinkat und Zinkit in KOH-Lösungen in Gegenwart von Portlandit – $Ca(OH)_2$

Tab. 10.10 In dieser Arbeit abgeleitete oder übernommene Löslichkeitskonstanten von Zinkoxid, Zinkhydroxiden und Calciumzinkat

Reaktion	Wert (log K)	Quelle
$Zn(OH)_2$ (am) $\rightleftharpoons$ $Zn^{2+} + 2\ OH^-$	-15,42 ± 0,03	SCHINDLER et al. (1963,1964), neu ausgewertet
β_1-$Zn(OH)_2$ $\rightleftharpoons$ $Zn^{2+} + 2\ OH^-$	-16,14 ± 0,03	SCHINDLER et al. (1963,1964), neu ausgewertet
β_2-$Zn(OH)_2$ $\rightleftharpoons$ $Zn^{2+} + 2\ OH^-$	-16,10 ± 0,03	SCHINDLER et al. (1963,1964), neu ausgewertet
γ-$Zn(OH)_2$ $\rightleftharpoons$ $Zn^{2+} + 2\ OH^-$	-16,16 ± 0,03	SCHINDLER et al. (1963,1964), neu ausgewertet
δ-$Zn(OH)_2$ $\rightleftharpoons$ $Zn^{2+} + 2\ OH^-$	-16,05 ± 0,03	SCHINDLER et al. (1963,1964), neu ausgewertet
ε-$Zn(OH)_2$ $\rightleftharpoons$ $Zn^{2+} + 2\ OH^-$	-16,42 ± 0,05	Diese Arbeit
$ZnO + H_2O$ $\rightleftharpoons$ $Zn^{2+} + 2\ OH^-$	-16,65 ± 0,08	Diese Arbeit
$Ca(OH)_2 \cdot 2Zn(OH)_2 \cdot 2H_2O$ $\rightleftharpoons$ $Ca^{2+} + 2\ Zn^{2+} + 6\ OH^- + 2\ H_2O$	-40,07 ± 0,05	Diese Arbeit auf der Basis von SHARMA (1986)

Tab. 10.11 Gleichgewichtskonstanten im System Zn^{2+} – OH^- – H_2O

Reaktion	Wert (log K)	Quelle
$ZnO + H_2O \rightleftharpoons Zn^{2+} + 2\ OH^-$	-16,65 ± 0,08	Diese Arbeit
$Zn^{2+} + OH^- \rightleftharpoons [ZnOH]^+$	5,7 ± 0,4	Diese Arbeit
$Zn^{2+} + 2\ OH^- \rightleftharpoons [Zn(OH)_2]^0$	11,0 ± 0,2	Diese Arbeit
$Zn^{2+} + 3\ OH^- \rightleftharpoons [Zn(OH)_3]^0$	13,4 ± 0,2	Diese Arbeit
$Zn^{2+} + 4\ OH^- \rightleftharpoons [Zn(OH)_4]^{2-}$	14,90 ± 0,05	Diese Arbeit

Tab. 10.12 Binäre Ionenwechselwirkungskoeffizienten für Zink-Spezies

Ionenpaar	$\beta^{(0)}$	$\alpha^{(1)}$	$\beta^{(1)}$	C^{γ}	Quelle
$[Zn(OH)_4]^{2-} – Na^+$	0,29320	2	1,94105	-0,00337	Diese Arbeit
$[Zn(OH)_4]^{2-} – K^+$	0,23432	2	3,59950	0,00617	Diese Arbeit

10.2 Chloridische Systeme

10.2.1 Basische Zinkchloride – Übersicht

In der Literatur, besonders der älteren, wird eine Vielzahl basischer Zinkchloride beschrieben. Das GMELIN-Handbuch (Band 32, S. 175) zählt etwa 20 auf. Nach Durchsicht auch der neueren Literatur sind zwei definierte Verbindungen auszumachen, die als thermodynamisch stabil anzusehen sind: Das bei extrem hohen Zinkchloridkonzentration (> 55 Gew.-%) sich bildende $Zn(OH)_2 \cdot ZnCl_2 \cdot H_2O$ und das bei weniger konzentrierten Lösungen auftretende $4Zn(OH)_2 \cdot ZnCl_2 \cdot H_2O$ (Simonkolleit). In diesem Punkt stimmen zahlreiche ältere und neuere Arbeiten überein (DRIOT und LE CHATELIER 1910; FEITKNECHT 1930; ASPELUND 1933; SORREL 1977; LIGIER et al. 1999). Unklar ist, ob auch die in vielen Untersuchungen als Fällungsprodukt auftretende Verbindung $3Zn(OH)_2 \cdot ZnCl_2 \cdot xH_2O$ als thermodynamisch stabil anzusehen oder nur als ein Zwischenprodukt auf dem Weg zu noch basischeren Verbindungen anzusehen ist. Wie schon FEITKNECHT (1933) und später NOWACKI und SILBERMAN (1961) ausführten, haben die basischen Zinkchloride eine Schichtstruktur, in denen Wasser „zeolitisch“ gebunden werden kann.Es lässt sich leicht entfernen, ohne dass sich dabei die Röntgenstruktur ändert.

Darüber hinaus finden sich vielfältige Angaben zu weiteren Verbindungen, insbesondere mit höherem ZnO/$ZnCl_2$-Verhältnis (Auswahl: siehe Tab. 10.13). Ihnen ist gemeinsam, dass sich diskrete Zusammensetzungen nicht herstellen lassen. So fanden TICHONOV et al. (1957), dass bei der Hydrolyse von Zinkchloridlösungen je nach Verhältnis NaOH : $ZnCl_2$ eine ununterbrochene Reihe basischer Chloride entsteht, die den gesamten denkbaren Bereich $Zn(Cl_{2-n}, OH_n)_2$ abdecken. Sobald das Verhältnis NaOH : $ZnCl_2$ Zwei überschreitet, wandeln sich die Verbindungen in $Zn(OH)_2$ um. Es finden sich also stets Bandbreiten, die je nach Autoren mehr oder weniger schmal ausfallen und damit diskrete Verbindungen vortäuschen. Es dürfte sich in den meisten Fällen um feste Lösungen auf der Basis der Schichtstruktur von $4Zn(OH)_2 \cdot ZnCl_2 \cdot H_2O$ handeln. Hydroxid und Chlorid sind leicht gegen andere Ionen austauschbar, ohne dass sich die Grundstruktur der Verbindung wesentlich ändern würde. Es ist unklar, unter welchen Bedingungen diese nichtstöchiometrischen Verbindungen stabil sind. Teilweise wurde eine Umwandlung in $Zn(OH)_2$ oder Simonkolleit beobachtet, teilweise über Monate hinweg keine Veränderung. Wir werden uns bei der folgenden Auswertung auf Simonkolleit beschränken.

Tab. 10.13 Basische Zinkchloride; bei 25 °C thermodynamisch stabile Verbindungen sind fett dargestellt

Verbindung	Quelle/ Kommentar
$Zn(OH)_2 \cdot ZnCl_2 \cdot xH_2O$	DRIOT UND LE CHATELIER (1910) bei Auflösung von ZnO in $ZnCl_2$-Lösungen >10 mol/kg (x = 0,5) HOLLAND (1930) bei Auflösung von ZnO in $ZnCl_2$-Lösungen (x = 1 / x = 2); Aspelund (1933), SORRELL (1977) im System ZnO-$ZnCl_2$-H_2O (x = 1). Auch bei FEITKNECHT (1930), ASPELUND (1933), FEITKNECHT und PETERMANN (1943), SORREL (1977)
$2Zn(OH)_2 \cdot ZnCl_2 \cdot 0{,}5H_2O$	MILJUTINA und TARABAEV (1958) Bei der Auflösung von ZnO in 5,1 M NaCl-Lösung
$3Zn(OH)_2 \cdot ZnCl_2 \cdot xH_2O$	AKSEL'RUD und SPIVAKOVSKIJ (1958) Fällungsprodukt bei der potentiometrischen Titration
$4Zn(OH)_2 \cdot ZnCl_2 \cdot xH_2O$	DRIOT UND LE CHATELIER (1910) bei Auflösung von ZnO in $ZnCl_2$-Lösungen (x = 2). Aspelund (1933), MANNOORETTONNIL und GLIBERT (1973), SORRELL (1977) im System ZnO-$ZnCl_2$-H_2O (x = 1).
$5Zn(OH)_2 \cdot ZnCl_2 \cdot 3H_2O$	HOLLAND (1930) bei Auflösung von ZnO in $ZnCl_2$-Lösungen
6 – 9 $Zn(OH)_2 \cdot ZnCl_2 \cdot 2H_2O$	HÄBERLI (1950), FEITKNECHT und HÄBERLI (1950) 20 °C, unter der Mutterlauge gealtertes Fällungsprodukt. Auch FEITKNECHT und WEIDMANN (1943), GRAUER und SCHINDLER (1972),

Mit Magnesium bildet Zink basische Doppelchloride (GARCIÁ MARTÍNEZ et al. 1966), über deren Stabilität nichts Näheres bekannt ist.

10.2.2 Simonkolleit – $4Zn(OH)_2 \cdot ZnCl_2 \cdot H_2O$

Die Verbindung $4Zn(OH)_2 \cdot ZnCl_2 \cdot H_2O$ wird als Simonkolleit auch in der Natur als Verwitterungsprodukt auf zinkhaltigen Mineralen gefunden (SCHMETZER et al. 1985). Es ist ein bei Anwesenheit von Chlorid häufig beobachtetes Korrosionsprodukt in feuchter NaCl-haltiger Luft (SVENSSON und JOHANSSON 1993) und in $NaCl/NaHCO_3/H_2O_2$-Lösungen (FEITKNECHT 1952; LIGIER et al. 1999). Es entsteht auch, wenn Carbonat anwesend ist und dann Hydrozinkit die thermodynamisch stabilere Phase darstellt. GRAUER (1970) stellte hierzu fest, dass Simonkolleit stets unter einer „Haube“ von Hydrozinkit zu finden ist, wobei die Deckschicht als semipermeable Membran für Chloridionen und Wasser durchlässig ist, nicht aber für Hydrogencarbonat. Für Simonkolleit werden unterschiedliche Wassergehalte gefunden. Dies kann auf die jeweils angewandte Präparationsmethode zurückzuführen sein (teils Waschen mit Aceton, Trocknung im Vakuum, Stehenlassen an der Luft).

Als Grundlage der Auswertung zogen wir die Arbeiten von HÄBERLI (1950) sowie von GRAUER und SCHINDLER (1972) heran. Trotz unterschiedlicher Versuchsbedingungen lassen sich aus beiden Arbeiten übereinstimmende Löslichkeitskonstanten ableiten, die im Mittel

$\log K = -73{,}8 \pm 0{,}5$ betragen.

Nicht verwendbar waren die Ergebnisse der von LARCIN et al. (1997) publizierten Titrationsergebnisse. Die Versuche wurden in Lösungen hoher Zinkchloridkonzentration (1 – 6 m) durchgeführt, die zusätzlich große Mengen an Ammoniumchlorid enthielten. Die Speziation des Zinks in solchen Lösungen ist nicht bekannt und wurde von den Autoren auch nicht näher betrachtet. Auf der Grundlage zahlreicher Annahmen, die hier nicht weiter aufgeführt werden sollen, leiteten die Autoren eine freie Bildungsenthalpie von -2.896 kJ/mol ab. Dies entspricht einer Löslichkeitskonstanten von $\log K = -70{,}6$.

Tab. 10.14 Experimentelle Bestimmungen der Löslichkeitskonstante von Simonkolleit – $4Zn(OH)_2 \cdot ZnCl_2 \cdot H_2O$ (Hydroxychlorid II)

Medium	log Kc	log K	log *K	Quelle/ Bemerkungen
0,02 M $ZnCl_2$	-71,1	-74,0 ± 0,2		HÄBERLI (1950), FEITKNECHT und HÄBERLI (1950) 20 °C, Auflösung in 0,02 M-$ZnCl_2$-Lösung bis pH-Konstanz. Bei den in der gleichen Arbeit genannten Versuchen mit Zinkhydroxiden soll die pH-Messung wahrscheinlich durch Carbonatspuren beeinträchtigt worden sein (vgl. SCHINDLER et al., 1964).
0,2 M $Na(Cl,ClO_4)$	41,10 (K_H)	73,5 ± 0,5		GRAUER und SCHINDLER (1972) mit neuem Parametermodel umgerechnet auf I = 0. Der von den Autoren selbst auf I = 0 umgerechnete Wert beträgt -72,65 ± 0,5. Der gleiche Wert auch schon bei LEHNIGER und RÜFENACHT (1969).
1 – 2 M	-71			LIMPO et al. (1995) 30 °C abgeleitet aufgrund von Löslichkeitsmessungen in NH_3/NH_4Cl-Lösungen. Chloro- und Aminokomplexbildung berücksichtigt. Unklar auf welche Ionenstärke sich der Wert bezieht.
1 – 6 M $ZnCl_2$		*-70,6*		LARCIN et al. (1997). Berechnet aus der dort angegebenen freien Bildungsenthalpie (-2.896 kJ/mol)
I = 0		**-73,8 ± 0,5**		**Diese Arbeit** (Mittelwert ohne *kursive* Daten)

10.3 Sulfatische Systeme

10.3.1 Sulfatokomplexe

Die Existenz von Sulfatokomplexen wurde erstmals von BRINZIGER und OSTWALD (1934) anhand von Dialysemessungen an Sulfat-reichen Lösungen nachgewiesen. Zwar liegen in der Literatur einige Informationen zur Stabilität von Zinksulfatokomplexen vor (z. B. ARUGA 1978), die explizite Berücksichtigung in thermodynamischen Modellen erschien aber bislang nicht nötig. Auf eine nähere Diskussion wird an dieser Stelle verzichtet.

10.3.2 Basische Zinksulfate- Übersicht

Ähnlich wie bei den basischen Zinkchloriden wurde in der Literatur eine große Bandbreite basischer Zinksulfate beschrieben. Eine gute Übersicht gibt BRÖNNIMANN (1959, siehe auch Tab. 10.15). Er beschreibt fünf Gruppen von Verbindungen mit einem Verhältnis von $Zn(OH)_2$ zu $ZnSO_4$ zwischen 1,0 und 6,1. Von diesen Verbindungen scheint $3Zn(OH)_2 \cdot ZnSO_4 \cdot 4H_2O$ die stabilste zu sein. Sie wird sowohl bei Fällungsreaktionen als auch bei atmosphärischer Korrosion von Zink gefunden. Daneben wird in vielen Publikationen auch vom Auftreten von Verbindungen bis etwa $4Zn(OH)_2 \cdot ZnSO_4 \cdot 3H_2O$ in stabilen Präparaten berichtet. Der Wassergehalt beider Verbindungen ist etwas unklar (siehe auch Diskussion bei basischen Zinkchloriden). Die hydroxidreichste Verbindung mit $5.7Zn(OH)_2 \cdot ZnSO_4 \cdot 2H_2O$ bis $6.1Zn(OH)_2 \cdot ZnSO_4 \cdot 2H_2O$ ist nach BRÖNNIMANN (1959) nur bei sehr kleinen Sulfatkonzentrationen (< 0,003 M) anzutreffen. Wir gehen daher davon aus, dass es sich hier wie auch im Fall ähnlich hydroxidreicher Chloride um verunreinigtes bzw. teilsubstituiertes Zinkhydroxid handelt, weniger um eine definierte Verbindung. Die hochchloridischen Hydroxide I und II bilden sich nur bei höheren Temperaturen. Die Diskussion der thermodynamischen Daten konzentriert sich daher auf die Verbindungen $3Zn(OH)_2 \cdot ZnSO_4 \cdot xH_2O$ und $4Zn(OH)_2 \cdot ZnSO_4 \cdot xH_2O$.

10.3.3 Die Verbindung $3Zn(OH)_2 \cdot ZnSO_4 \cdot 4H_2O$

Ein basisches Zinksulfat mit dem Verhältnis $Zn(OH)_2$ zu $ZnSO_4$ von 3 wurde von vielen Autoren bei der Fällung aus zinksulfathaltigen Lösungen mit NaOH oder Ammoniak gefunden (Übersicht: siehe Tab. 10.15). Es wurde auch als Produkt der Korrosion an feuchter Luft (QU et al., 2002) wie auch bei der Korrosion in Meerwasser (MOR und BECCARIA, 1975) gefunden. Die Löslichkeitskonstante von $3Zn(OH)_2 \cdot ZnSO_4 \cdot 4H_2O$ wurde von einigen Autoren untersucht (Tab. 10.16). Nicht berücksichtigt wurde die Arbeit von QUIMBY und MCCUNE (1957), für die wesentliche Informationen nicht vorliegen. Als Mittelwert ergibt sich

$$\log K = -56{,}0 \pm 1$$

Tab. 10.15 Basische Zinksulfate: Römische Zahlen für Befunde von BRÖNNIMANN (1959); fett: stabile Phasen

Verbindung	Quelle/ Kommentar
$Zn(OH)_2 \cdot ZnSO_4$ bis $1{,}5Zn(OH)_2 \cdot ZnSO_4$ (I)	BRÖNNIMANN (1959); bei längerem Lagern von $3Zn(OH)_2 \cdot ZnSO_4 \cdot 4H_2O$ (III) bei hohen Temperaturen
$Zn(SO_4,2OH) \cdot xH_2O$	EVDOKIMOVA und CEIDLER (1959), MARGULIS et al. (1965a,b), JACOB und RIQUIER (1969)
$2{,}5Zn(OH)_2 \cdot ZnSO_4$ (II)	BRÖNNIMANN (1959); bei längerem Lagern von $3Zn(OH)_2 \cdot ZnSO_4 \cdot 4H_2O$ (III) bei hohen Temperaturen
$3Zn(OH)_2 \cdot ZnSO_4 \cdot 4H_2O$ (III)	BRÖNNIMANN (1959), FRIDMAN (1935), COPELAND und SHORT (1940), GROMOV (1948); ohne Angabe eines Wassergehaltes: WERNER (1907), FEITKNECHT (1933), NIKURAŠIN und NIKOL'SKIJ (1949), JACOB und RIQUIER (1969), ZUBKOVSKAJA (1907), EVDOKIMOVA und CEIDLER (1959), ODNEVALL und WESTDAHL(1993), LIEGIER et al. (1999), GROMOV (1948); mit $5H_2O$: BEAR et al. (1986, 1987), ODNEVALL und LEYGRAF (1994); mit 3 H2O: QU et al. (2002) bei der atmosphärischen Korrosion von Zink in Ggw. von SO_2
$3{,}5ZnO \cdot ZnSO_4 \cdot 3H_2O$	FRIDMAN (1935)
$3{,}8Zn(OH)_2 \cdot ZnSO_4 \cdot 3H_2O$ bis $4Zn(OH)_2 \cdot ZnSO_4 \cdot 3H_2O$ (IV)	BRÖNNIMANN (1959); Mischung aus $3-4$ $Zn(OH)_2$ je $ZnSO_4$: MARGULIS et al. (1965a,b), ČALYJ (1972); ohne Angabe des Wassergehalts: PICKERING (1907), HEUBEL (1945), TANANAEV und MZAREULISHVILI (1956), Brönnimann (1959) Entsteht aus $3Zn(OH)_2 \cdot ZnSO_4 \cdot 4H_2O$ als Zwischenstufe
$5{,}7Zn(OH)_2 \cdot ZnSO_4 \cdot 2H_2O$ bis $6{,}1Zn(OH)_2 \cdot ZnSO_4 \cdot 2H_2O$ (VI)	BRÖNNIMANN (1959). Entsteht aus $3Zn(OH)_2 \cdot ZnSO_4 \cdot 4H_2O$ als Zwischenstufe

10.3.4 Die Verbindung $4Zn(OH)_2 \cdot ZnSO_4 \cdot 3H_2O$

Zur Stabilität dieser Verbindung liegen nur Informationen von TANANAEV und MZAREULIŠVILI (1956) sowie BRÖNNIMANN (1959) bei 20 °C vor. Die erstgenannten Autoren haben bei ihren Titrationen stets nur diese Verbindung nicht aber $3Zn(OH)_2 \cdot ZnSO_4 \cdot 4H_2O$ gefunden. Dies ist ein eher außergewöhnlicher Befund und vermag möglicherweise zu erklären, dass ihre Löslichkeitsdaten so stark von BRÖNNIMANN abweichen. Wir vertrauen eher den dortigen Werten. Die Löslichkeitskonstante beträgt danachlog $K = -75 \pm 2$

Zur Bestimmung der Unsicherheit wurde die Differenz der Löslichkeitskonstante für $3Zn(OH)_2 \cdot ZnSO_4 \cdot 4H_2O$ von BRÖNNIMANN (1959) im Vergleich zum letztlich für diese Verbindung abgeleiteten Mittelwert herangezogen.

Tab. 10.16 Experimentelle Bestimmungen der Löslichkeitskonstante von $3Zn(OH)_2 \cdot ZnSO_4 \cdot 4H_2O$

Medium	log Kc	log K	Quelle/ Bemerkungen
variabel		-55,0 ± 0,1	GROMOV (1948) Löslichkeitsversuche in ZnSO4-Lösungen bei 18 °C. Wassergehalt in GROMOV nicht bestimmt, aber gemäß FEITKNECHT (1930) u. a. auf 4 gesetzt. Umrechnung auf 25 °C unter der Annahme, dass Löslichkeit unverändert.
variabel	-52	-55,1	NIKURAŠIN (1938) Unvollständige Titration von $ZnSO_4$-Lösungen mit KOH bei 20 °C. Umrechnung auf 25 °C unter der Annahme, dass Löslichkeit unverändert.
I=0		*-55,6*	DOBROKHTOV (1954) Abgeleitet aus Literaturdaten, wobei unklar ist, aus welchen der angegeben Stellen der Wert stammt
variabel		-56,1 ± 0,6	EVDOKIMOVA und CEJDLER (1959) Löslichkeitsversuche in $ZnSO_4$-Lösungen bei 30 °C. Verwendung unter der Annahme, dass Löslichkeit bei 25 °C unverändert bleibt.
I um 0,15	-53,6	-57,8	BRÖNNIMANN (1959) 20 °C. Zusammensetzung des Mediums unbekannt, pH unbekannt, daher Einfluss von Hydroxokomplexen unbekannt (auf Null gesetzt). Umrechnung auf 25 °C unter der Annahme, dass Löslichkeit unverändert
0,0038 bis 0,382 M $ZnSO_4$		*-63,8*	LECOCQ et al. (1971) Angabe der Autoren
0,0038 bis 0,382 M $ZnSO_4$		*-64,4*	LECOCQ et al. (1971) neu ausgewertet mit neuen Parametern für Zink. Nur Daten bis 0,12 M $ZnSO_4$, da berechnetes Aktivitätsprodukt bei höheren Konzentrationen nicht mehr konstant
		-56,0 ± 2	**Mittelwert (ohne *kursive* Daten)**

Tab. 10.17 Experimentelle Bestimmungen der Löslichkeitskonstante von $4Zn(OH)_2 \cdot ZnSO_4 \cdot 3H_2O$

Medium	log Kc	log K	log *K	Quelle/ Bemerkungen
I um 0,15	-70,0	**-75,2**		BRÖNNIMANN (1959) 20 °C. Zusammensetzung des Mediums unbekannt, pH unbekannt, daher Einfluss von Hydroxokomplexen unbekannt (auf Null gesetzt). Umrechnung auf 25 °C unter der Annahme, dass Löslichkeit unverändert
variabel		*-85 ± 1*		TANANAEV und MZAREULIŠVILI (1956) Unvollständige Titration von $ZnSO_4$-Lösungen mit NaOH bei 20 °C, Werte nicht konstant

10.4 Basische Zinkchloridsulfate

Über die Bildung von basischen Chlorosulfatoverbindungen des Zinks berichten CRUZ CUMPLIDO et al. (1964), MAC EWAN et al. (1966a, b). Hierbei handelt es sich um Verbindungen variabler Zusammensetzung, in denen das Verhältnis $OH/Cl/SO_4$ zwischen 3 : 1 : 2 und 7 : 1 : 2 schwanken kann. Es ergeben sich Formeln zwischen

$$Zn_5(OH)_{6,25}Cl_{1,25}(SO_4)_{1,25} \cdot 2H_2O \qquad (10.11)$$

und

$$Zn_{12}(OH)_{15}Cl_3(SO_4)_3 \cdot 5H_2O \qquad (10.12)$$

Strukturelle Untersuchungen zeigten, dass sich zwei Typen mit unterschiedlichen Schichtdicken unterscheiden lassen. Die strukturelle Basis bilden dreifache $Zn(OH)_2$-Schichten, in deren Zwischenschichten die Anionen OH^-, Cl^- und SO_4^{2-} verteilt sind. Es wurde auch von QU et al. (2002) bei der atmosphärischen Korrosion von Zink in Gegenwart von SO_2 und NaCl mittels XRD identifiziert. Nähere Informationen über die Stabilität dieser Verbindungen liegen nicht vor.

Unter geeigneten Bedingungen bildet sich $Zn_4Na(OH)_6SO_4Cl \cdot 6H_2O$ als Produkt der aeroben Korrosion in mariner Atmosphäre (SVENSSON und JOHANSSON 1993; ODNEVALL und WESTDAHL 1993, ODNEVALL und LEYGRAF 1993). Die Verbindung wurde 1995 erstmals in der Natur gefunden und als Gordait bezeichnet (SCHLÜTER et al. 1997). Ein entsprechendes Produkt mit Kalium bildet sich in wässriger Lösung bei Anwesenheit

freier Kalium-Ionen nicht (LIGIER et al. 1999). Falls Natrium nicht in ausreichendem Maße zur Verfügung steht, bleibt die Reaktion hingen bei $Zn_4(OH)_4Cl_2SO_4 \cdot 5H_2O$ stehen (ODNEVALL und WESTDAHL 1993, ODNEVALL und LEYGRAF 1994b; LIGIER et al. 1999). Für die Bildung ist die Anwesenheit von SO_2 und NaCl-haltigen Lösungen erforderlich (SVENSSON und JOHANSSON 1993). Auch gelöste Sulfate können die Bildung bewirken. Die Korrosion führt zuerst zur Bildung von Hydrozinkit, dann von Simonkolleit und endet schließlich mit Gordait (ODNEVALL und LEYGRAF 1993).

In Gordait kann ein Teil des Zinks auch gegen Cu(II) ausgetauscht werden, so gefunden als Verwitterungsprodukt auf einer Kupferschieferhalde (JAHN und WITZKE 1999) oder in einem Tiefseesediment (NASDALA et al. 1998).

ZHU et al. (1997) fanden, dass Gordait $Zn_4Na(OH)_6SO_4Cl \cdot 6H_2O$ exakt das gleiche Röntgendiffraktogramm wie die Verbindungen $Zn_4(OH)_5Cl\ (SO_4)\ \cdot 1{,}6H_2O$ bis $Zn_4(OH)_5Cl\ (SO_4)\ \cdot 5/3H_2O$ aufweist. Eventuell weist eine der beiden zugrundeliegenden Elementaranalysen einen Fehler auf.Denkbar ist aber auch, dass kleine Variationen im Elementverhältnis möglich sind.

10.5 Carbonatische Systeme

10.5.1 Zinkcarbonat – Smithsonit

Zink bildet mit Carbonat die Verbindung $ZnCO_3$, die in der Natur als Smithsonit auftritt. Unter atmosphärischen Bedingungen mit CO_2-Partialdrücken um $3 \cdot 10^{-5}$ bar ist $ZnCO_3$ nicht stabil, sondern verwittert zu Hydrozinkit ($Zn_5(OH)_6(CO_3)_2$, s. u.). Entsprechend lässt sich $ZnCO_3$ aus ZnO nur durch Anwendung hoher CO_2-Drucke herstellen (TOMANEK, 1967).

Zur Bestimmung der Löslichkeitskonstante eignen sich besonders Versuche unter definiertem CO_2-Druck. Bis etwa 10 bar CO_2 werden hier konstante Ergebnisse erzielt (SMITH, 1918). Bei höheren Drücken wirkt sich die auf über 1 mol/kg ansteigende Lösungskonzentration des CO_2 aus.

Die verschiedenen Messreihen geben gut übereinstimmende Ergebnisse. Die von uns neu ausgewerteten Daten von SMITH (1918) fallen sehr gut mit den aus SCHINDLER et al. (1969) ableitbaren und von PREIS et al. (2000) bestimmten Löslichkeitskonstanten zusammen. Sie stimmen auch gut mit dem aus potentiometrischen Messungen ermit-

telte Wert von SAHLI (1953) überein. Zu hoch fallen die Ergebnisse von REINERT (1965) aus, der auch beim Hydrozinkit überhöhte Werte fand, wie auch jene von KELLEY und ANDERSON (1935), die auf thermochemischen Daten beruhen. Um etwa zwei Größenordnungen höher liegen die Werte von AGENO und VALLA (1911), ohne dass wir Hinweise für Gründe dieser großen Abweichung finden konnten.

Andere Untersuchungen, bei denen der CO_2-Partialdruck und damit die tatsächliche Carbonatkonzentration in der Messlösung nicht kontrolliert wurde, haben wir bei der Auswertung nicht weiter berücksichtigt. Eine Aufzählung findet sich in CLEVER et al. (1992). Eine Übersicht gibt Tab. 10.18.

Tab. 10.18 Experimentelle Bestimmungen der Löslichkeitskonstante von Smithsonit ($ZnCO_3$)

Medium	log Kc	log K	log *K	Quelle/ Bemerkungen
var.		*-8,28 ± 0,06*	2,06 ± 0,06	AGENO und VALLA (1911), Löslichkeitsmessungen unter CO_2-Atmosphäre, neu ausgewertet
var.		-10,90	-0,56	SMITH (1918), Löslichkeitsmessungen unter CO_2-Atmosphäre, neu ausgewertet
I = 0		*-10,00*		KELLEY und ANDERSON (1935): thermochemische Daten, in log K umgerechnet durch SILLÉN und MARTELL (1964, S. 140)
?		*-10,15*		SAEGUSA (1950). Potentiometrische Messung an einem als „ZnCO3·H2O“ beschriebenem Präparat. Ableitung teilweise auf Basis thermochemischer Daten
I = 0		-10,99	-0,65	SAHLI (1953) potentiometrische Messungen an gesättigten Lösungen (Zn- und pH-Elektroden) bei 20 °C [logK(20 °C) = -10,84], korrigiert auf 25 °C
0,2 M $NaClO_4$		*-10,26*	*0,08*	REINERT (1965), Löslichkeitsversuch, Mit SIT umgerechnet auf I = 0.
0,2 M $NaClO_4$		-10,86	-0,52 ± 0,03	SCHINDLER et al. (1969), Löslichkeitsmessungen unter CO_2-Atmosphäre , neu ausgewertet mit SIT
Var. $CaCO_3$-Lösungen		*-10,53*		ZACHARA et al. (1989) Messung an natürlichem Smithsonit. Dortige Auswertung mit Hydroxokomplexbildungskonstanten, die nicht dem jetzigen Modell entsprechen
1 M $NaClO_4$		-10,91	-0,57 ± 0,1	PREIS et al. (2000); PREIS und GAMSJÄHER (2001a)
		-10,92 ± 0,03	**-0,58 ± 0,03**	**Mittelwert ohne *kursive* Daten**

Für die Reaktion

$$ZnCO_3 \rightleftharpoons Zn^{2+} + CO_3^{2-} \qquad (10.13)$$

ergibt sich als Mittelwert der berücksichtigten Arbeiten eine Löslichkeitskonstante von

$$\log K = -10{,}92 \pm 0{,}03$$

10.5.2 Weitere neutrale und saure Zinkcarbonate

Ein Natriumzinkcarbonat der Formel $3ZnCO_3 \cdot Na_2CO_3 \cdot 8H_2O$ fand KRAUT (1897) beim Versetzen einer $ZnSO_4$-Lösung mit $NaHCO_3$. Es ist möglicherweise identisch mit der als $8ZnCO_3 \cdot 3Na_2CO_3 \cdot 8H_2O$ (= $2{,}7ZnCO_3 \cdot Na_2CO_3 \cdot 2{,}7H_2O$) bezeichneten Verbindung, die zuvor von SAINTE CLAIRE-DEVILLE (1851) und WÖHLER (1833) auf verschiedenen Wegen gefunden wurde, und die später auch HUBER (1943b) beim Kathodenangriff von Zn in Na_2CO_3-$NaHCO_3$-Bädern fand.

Ein schwerlösliches Kaliumzinkcarbonat der Formel $4K_2O \cdot 6ZnO \cdot 11CO_2 \cdot 8H_2O$ = $K_8H_2Zn_6(CO_3)_{11} \cdot 7H_2O$ bildet sich nach WITTGEN und CUNO (1882) bzw. WAESER (1930) in konzentrierten Kaliumchlorid- oder Kaliumsulfatlösungen, wenn man auf Zinkoxid, Zinkhydroxid oder Zinkcarbonat hohe CO_2-Drücke wirken lässt. In heißem Wasser wird die Verbindung zu Pottasche (K_2CO_3) und Zinkcarbonat gespalten. Eine Verbindung gleicher Zusammensetzung fand auch schon SAINTE-CLAIRE DEVILLE (1851). Beim Versetzen einer gesättigten $ZnCl_2$-Lösung mit $KHCO_3$ oder K_2CO_3 konnte KRAUT (1897) hingegen kein kaliumhaltiges Carbonat erhalten. Zu diesen Na- und K-Verbindungen liegen keine thermodynamischen Informationen vor.

Natürliches Zinkcarbonat enthält immer etwas Magnesium, entsprechende Präparate lassen sich auch synthetisieren. Es bestehen also feste Lösungen zwischen den beiden Carbonaten (FERRARI und COLLA, 1936).

Zinkspuren können bei der Bildung von Calcit (orthorhombisches $CaCO_3$) wie auch von Aragonit (rhomboedrisches $CaCO_3$) in das Gitter eingebaut werden (DARDENNE 1967; RACHINSKII und ZHUKOVA 1973; PINGITORE 1980; TEMMAM et al. 2000). Liegen nur Zinkspuren vor, entstehen bei Temperaturen um 50 °C ideale feste Lösungen. Die Gleichgewichtseinstellung ist bei 25 °C allerdings so langsam, so dass nur logarithmische Verteilungen gefunden werden (CROCKET und WINCHESTER 1966). Ein Dolomit-Analogon $CaZn(CO_3)_2$ namens Minrecordit wurde von TAREEN et al. (1995) beschrieben.

Treffen zinkhaltige Lösungen hingegen auf Calcit, so bildet sich Hydrozinkit oder je nach Art und Konzentration des Zinksalzes andere basische Verbindungen wie Simonkolleit – $Zn_5(OH)_8Cl_2$ (KAUSHANSKY und YARIV, 1986).

Der Verteilungskoeffizient für den Einbau von Zink in Calcit

$$\left(\frac{m_{Zn}}{m_{Ca}}\right)_{Calcite} = k_{Calcite}^{Zn^{2+}} \left(\frac{m_{Zn}}{m_{Ca}}\right)_{Lösung} \qquad (10.14)$$

wurde von CROCKET und WINCHESTER (1966) wie DARDENNE (1967) bei Temperaturen leicht über 25 °C bestimmt (Tab. 10.19). Wir schließen uns dem empfohlenen Wert von 5,5 (PINTIGORE, 1980) an, der bei Annahme einer Unsicherheit von 0,5 beide vorher genannten Arbeiten einschließt.

Tab. 10.19 Verteilungskoeffizienten für Zn in Calcit

Wert	Präparat	Temperatur	Quelle
$5{,}2 \pm 0{,}2$		35 °C	CROCKET und WINCHESTER (1966)
$5{,}6 \pm 0{,}6$		28 - 30 °C	DARDENNE (1967)
5,5			empfohlener Wert bei PINGITORE (1980)
$5{,}5 \pm 0{,}5$			**Diese Arbeit**

10.5.3 Basische Carbonate

10.5.3.1 Hydrozinkit

Zink bildet mit Carbonat eine breite Gruppe basischer Carbonate. Systematische Untersuchungen erfolgten erstmals von FEITKNECHT (1933), später von SAHLI (1953), FEITKNECHT und OSWALD (1966) sowie GRAUER und FEITKNECHT (1967). Unter atmosphärischen Bedingungen scheint nur $Zn_5(OH)_6(CO_3)_2$ (Hydrozinkit) stabil zu sein. Es findet sich auch als Korrosionsprodukt von metallischem Zink wie auch als Verwitterungsprodukt von $ZnCO_3$, $Zn(OH)_2$ und ZnO. Die Verwitterung von ZnO ist allerdings sehr langsam. Eine systematische Übersicht gibt Tab. 10.21.

Je nach Herstellungsbedingungen kann die Zusammensetzung des Hydrozinkits von der Idealformel abweichen. Die beobachteten Produkte erreichen Zusammensetzun-

gen von $3Zn(OH)_2 \cdot 2ZnCO_3$ bis $3{,}33Zn(OH)_2 \cdot 1{,}67ZnCO_3$, haben jedoch weiterhin die Struktur von Hydronzinkit. Offensichtlich sind lediglich einige Carbonatpositionen durch Hydroxid ersetzt, Sie sind zudem weiterhin thermodynamisch stabil (GRAUER und FEITKNECHT 1967; GRAUER 1980).

Aufgrund der Vielzahl der analytisch nachgewiesenen Verbindungen geht JAMBOR (1964) in Übereinstimmung mit FEITKNECHT (1933) davon aus, dass basische Zinkcarbonate nicht als definierte Verbindungen diskreter Zusammensetzung, sondern eher als Verbindungsgruppe anzusehen sind, die sich je nach Bildungsbedingungen durch Einbau von Wasser in Zwischenschichten oder durch gegenseitigen Austausch von Hydroxid und Carbonat ineinander umwandeln. Aus diesen Verbindungen kann Wasser thermische entfernt werden ohne die grundsätzliche Struktur zu ändern. Der in manchen Verbindungen gefundene höhere Wassergehalt kann auf Wassermoleküler zurückgeführt werden, die sehr locker (absorbtiv) gebunden sind.

Als zentrale Verbindung leitet Jambor die auch schon von Feitknecht abgeleitete Formel $Zn_5(OH)_6(CO_3)_2 = 5ZnO \cdot 2CO_2 \cdot 3H_2O$ ab (Hydrozinkit-Idealformel). Zu dieser Formel gehören zwei Strukturtypen. Zur einen Gruppe gehört der natürlich auftretende Hydrozinkit Ein weiterer Typ, der sich in IR- und XRD-Spektren deutlich von Hydrozinkit unterscheidet ist ein in“Dorchester” aufgefundenes Mineral. Es enthalt vier statt drei Moleküler Wasser je Formeleinheit: $5ZnO \cdot 2CO_2 \cdot 4H_2O$Dieser nicht-stöchiometrische Typ schließt alle synthetischen und viele natürlich auftretende Verbindungen der Zusammensetzung $Zn_5(OH)_6(CO_3)_2$ ein. Sie unterscheiden sich chemisch darin, dass natürlicher Hydrozinkit kein Wasser zu absorbieren vermag, das bei synthetischen Proben stets angetroffen wird.

10.5.3.2 Wassergehalt und Dimorphismus

JAMBOR (1964) wies auf natürlich auftretende Mineralproben hin, die gegenüber der Formel von Hydrozinkit $Zn_5(OH)_6(CO_3)_2$. ein Hydratwasser mehr aufweisen, also $Zn_5(OH)_6(CO_3)_2 \cdot H_2O$. Die wasserreicheren Minerale $Zn_5(OH)_6(CO_3)_2 \cdot H_2O$ (nach dem Fundort als „Dorchester“-Typ bezeichnet) enthalten etwa ein Molekül absorbiertes Hydratwasser, können also ebenfalls als $Zn_5(OH)_6(CO_3)_2$ angesprochen werden, sind aber strukturell nicht identisch mit Hydrozinkit. Ein interessanter Punkt ist, dass synthetisch hergestellte Verbindungen der Formel $Zn_5(OH)_6(CO_3)_2$ nicht das Röntgendiagramm des natürlichen Hydrozinkits zeigen, sondern stets das der „Dorchester“-Verbindung $Zn_5(OH)_6(CO_3)_2 \cdot H_2O$. Synthetische Verbindungen weisen häufig ebenfalls einen höhe-

ren Wassergehalt auf, als es die Hydrozinkit-Ideal-Formel erlaubt. Jambor geht daher davon aus, dass der „Dorchester“-Typ ein eigenständiges Mineral, ein Dimorph von Hydrozinkit darstellt.

Abweichend hiervon gehen GHOSE (1964), FEITKNECHT und OSWALD (1966) sowie GRAUER und FEITKNECHT (1967) davon aus, dass die synthetischen Hydrozinkite aufgrund der Bildungsbedingungen teilweise fehlgeordnet sind und daher mehr Raum zur Absorption bzw. zum Einbau von Wasser haben.

10.5.3.3 Stabilität

Hydrozinkit weist ein größeres Existenzgebiet auf als seine thermodynamische Löslichkeitskonstante zulassen würde. Bei niedrigeren Carbonatgehalten werden zunehmend Carbonationen durch Hydroxidionen ersetzt, wodurch die auf ein Zink-Ion bezogene Löslichkeit deutlich absinkt. Umgekehrt können auch kinetische Effekte eine Rolle spielen (SAHLI 1953, GRAUER und FEITKNECHT, 1967).

Nach ZACHARA et al. (1989) bildet sich Hydrozinkit auch beim Behandeln von Calcit-Suspensionen mit zinkhaltigen Lösungen. Das dabei entstehende Präzipitat weist jedoch eine höhere Löslichkeit auf als natürliches Hydrozinkit.

Die neueren Untersuchungen ab 1969 zur Löslichkeit von Hydrozinkit weisen durchweg übereinstimmende Resultate auf. Deutlich höhere Löslichkeiten fand SAHLI (1953), der mit frisch gefällten Präparaten arbeitete. Die noch höheren Werte von REINERT (1965) lassen sich nicht erklären. ZACHARA et al. (1989) untersuchten die Löslichkeit natürlichen Hydrozinkits, der wie oben beschrieben nicht die gleiche Struktur wie synthetische Präparate aufweist. Natürliches Hydrozinkit ist erheblich schwerer löslich. Es ist aber unbekannt, ob und wann neugebildeter Hydrozinkit sich in die schwerer lösliche Phase umwandelt.

Tab. 10.20 Experimentelle Bestimmungen der Löslichkeitskonstante von Hydrozinkit – Reaktion $2ZnCO_3 \cdot 3Zn(OH)_2 \rightleftharpoons 5Zn^{2+} + 2CO_3^{2-} + 6OH^-$ (K) bzw. $2ZnCO_3 \cdot 3Zn(OH)_2 + 8\ H^+ \rightleftharpoons 5Zn^{2+} + 2HCO_3^- + 6H_2O$ (*K)

Medium	log K	log *K	Quelle/ Bemerkungen
Ium 0,059	*-73,27*	*31,39*	SAHLI (1953) Löslichkeitsbestimmungen bei 20 °C an frisch gefällten Präparaten, Versuchsdetails nicht verfügbar. Mittlere Zusammensetzung $3,2Zn(OH)_2 \cdot 1,8ZnCO_3$, aber als Ideal-Hydrozinkit ausgewertet. Kc = -72,10 Von SCHINDLER et al. (1969) als „orientierend" bezeichnet. Mit SIT umgerechnet auf I = 0 ($logK_{20}^{\dagger}$ = -75,19). Korrigiert auf T =25 °C mit ΔH_f = -3584 kJ/mol (PREIS und GAMSJÄGER 2001a, b).
0,2 M NaClO4	*-71,54*	*33,12*	REINERT (1965), Löslichkeitsmessung, Mit SIT umgerechnet auf I = 0
0,2 M NaClO4	-74,59 ± 0,05	30,07 ± 0,05	SCHINDLER et al. (1969), Löslichkeitsmessung, mit SIT umgerechnet auf I = 0
var	-74,5 ± 0,5	30,2 ± 0,5	ALWAN und WILLIAMS (1979) aufgrund von Lösungszusammensetzungen in einer Pb/Zn-Mine
?	*-77,6 ± 0,5*	*27,09*	ZACHARA et al. (1989) Messung an natürlichem Hydrozinkit. Löslichkeitskonstante steigt mit zunehmendem pH
I = 0	-74,96	29,70	MERCY et al. (1998) Potentiometrische Messung. Dortiger Wert für ΔG_f (-3163,3 kJ/mol) umgerechnet.
1 – 3 M $NaClO_4$	-75,3 ± 0,1	29,4 ± 0,1	PREIS und GAMSJÄGER (2001a,b)
	-74,8 ± 0,4	**29,8 ± 0,4**	**Mittelwert (synthetische Präparate)** (ohne *kursive* Daten)

10.5.3.4 Basische Zinkcarbonate mit gegenüber Hydrozinkit erhöhtem Carbonatanteil

Hydrozinkit wandelt sich bei Anwendung hoher CO_2-Partialdrücke in die carbonatreichere Verbindung $ZnO \cdot ZnCO_3 \cdot xH_2O$ um, wobei x vornehmlich um 0,5 bis 1 liegt. Hierzu gehört auch ein Präparat, von dem JAMBOR (1964) berichtet. In einem 30 Jahre lang gelagerten verkorkten Behältnis mit kommerziellem Zinkkarbonat fand sich nach genauerer Analyse nicht mehr das Ursprungsprodukt, sondern die hydrolysierte Form $ZnO \cdot ZnCO_3 \cdot 0,8H_2O$. Ein Teil dieses Wasser ist aufgrund thermogravimetrischer Ergebnisse als absorbiert zu betrachten. Es wandelt sich beim Erhitzen auf 200 °C in $ZnO \cdot ZnCO_3 \cdot 0,5H_2O$ um.

Nach Aussagen von GRAUER und FEITKNECHT (1967) ist die Verbindung in Reinform nicht zu erhalten und damit thermodynamischen Untersuchungen nicht zugänglich. Da sie bei Korrosionsversuchen stets nur in kleinen Mengen neben Hydrozinkit auftritt,

wird davon ausgegangen, dass es sich unter atmosphärischen Bedingungen um eine metastabile Phase ohne eigenes Prädominanzgebiet handelt.

Nach Untersuchungen von TERADA (1931 zit. in HUBER 1943b) wird beim Durchleiten von CO_2 durch eine Zinkhydroxid-Suspension zunächst Hydrozinkit erhalten. Dieses nimmt aber dann langsam weiteres CO_2 auf und wandelt sich um zu $ZnO \cdot ZnCO_3 \cdot xH_2O$. Eine Verbindung ähnlicher Zusammensetzung erhielten KRAUT (1897) sowie MIKUSCH (1908). Sie bildet sich beim Eingießen von Alkalicarbonat oder –hydrogencarbonatlösung in eine Zinksulfatlösung. Die von HUBER (1943b) bestimmte Zusammensetzung lautet $ZnO \cdot (ZnCO_3)_{0.96\text{-}1.06} \cdot (H_2O)_{1.20\text{-}1,35}$.Thermodynamische Daten liegen zu keinen dieser Verbindungen vor.

Noch carbonatreichere Verbindungen werden auch beim Fällen von Zinksalzen mit Alkalihydrogencarbonaten gefunden (HUBER, 1943b). Nach FEITKNECHT und OSWALD (1966) ist ihnen die Idealformel $Zn_4(OH)_2(CO_3)_3 \cdot 4H_2O = ZnO \cdot 3ZnCO_3 \cdot 5H_2O$ zuzuordnen. Sie wandelt sich in Wasser schnell in Hydrozinkit um.

10.5.3.5 Basische Zinkcarbonate mit gegenüber Hydrozinkit erhöhtem Hydroxidanteil

Bei Fällung von Zinksalzlösungen mit Alkalicarbonat oder Carbonat/Hydroxid-Mischungen fand SAHLI (1953) hydroxidreiche Produkte mit $2{,}3ZnO \cdot ZnCO_3 \cdot xH_2O$ bis $3ZnO \cdot ZnCO_3 \cdot xH_2O$. Die Niederschläge wandeln sich in hydrozinkitartige Produkte um. Nur bei hohen Hydroxidkonzentrationen der Mutterlösungen bleiben die Niederschläge stabil. Gemäß ihrer Röntgendiagramme sind sie als stark fehlgeordnete Hydrozinkite aufzufassen. In eine ähnliche Richtungen gehen die Schlussfolgerungen von NECZAJ-HRUZEWICZ et al. (1977), nach denen die höherbasischen Carbonate als feste Lösungen zwischen Hydrozinkit und Zinkhydroxid aufzufassen sind.

Andersartige hochbasische Carbonate erhielten FEITKNECHT und OSWALD (1966) durch Einleiten von CO_2 in Suspensionen von amorphem $Zn(OH)_2$. Ihre Struktur orientiert sich am α-$Zn(OH)_2$. Bei weiterem Einleiten von CO_2 wandeln sie sich rasch in die carbonatreicheren Formen um.

Tab. 10.21 Basische Zinkcarbonate. Bei 25 °C thermodynamisch stabile Verbindungen sind fett dargestellt

Verbindung	Alternative Formel	Mineralname	Quelle/ Kommentar
$ZnCO_3$	**$ZnCO_3$**	**Smithsonit**	
$Zn_5(OH)_2(CO_3)_3 \cdot H_2O$	$ZnO \cdot 3ZnCO_3 \cdot 5H_2O$		FEITKNECHT und OSWALD (1966) Bei der Fällung von Zinksalzlösung mit Hydrogencarbonatüberschuss. Setzt sich in wässriger Lösung in Hydrozinkit oder Smithsonit um
$3Zn(OH)_2 \cdot 8ZnCO_3 \cdot$	$3ZnO \cdot 8ZnCO_3 \cdot 3H_2O$		ALWAN und WILLIAMS (1979), MERCY et al. (1998)
$Zn_2(OH)_2(CO_3) \cdot xH_2O$	$ZnO \cdot ZnCO_3 \cdot xH_2O$ (x = 0..1)		TERADA (1931), HUBER (1943b), SAHLI, (1953); GRAUER und FEITKNECHT (1967): instabiles Zwischenprodukt bei der Umwandlung von Hydrozinkit in $ZnCO_3$ durch Reaktion mit CO_2-Überschuss sowie bei der Carbonatisierung von γ-$Zn(OH)_2$. Tritt bei der Korrosion von Zink in Hydrogencarbonatlösungen als Zwischenprodukt auf. JAMBOR (1964) Hydrolysiertes kommerzielles Zinkcarbonat. Wassergehalt (x = 0,8 ohne absorbiertes Wasser x = 0,5). Endglied der Rosasit-Reihe – $(Cu,Zn)_2(CO_3)(OH)_2$ (vgl. JAMBOR 1976)
$Zn_5(OH)_6(CO_3)_2$	**$3ZnO \cdot 2ZnCO_3 \cdot 3H_2O$**	**Hydrozinkit**	SAHLI (1953), auch als Korrosionsprodukt auf Zinkmetall
	$3ZnO \cdot 2ZnCO_3 \cdot 4H_2O$		JAMBOR (1964) in vielen natürlichen Mineralproben. Zusätzliches Wasser ist absorbiert. Andere Struktur als Hydrozinkit
	$3Zn(OH)_2 \cdot 2ZnCO_3$ bis $3,33Zn(OH)_2 \cdot 1,67ZnCO_3$		SAHLI (1953), Grauer (1980). Gestörter Hydrozinkit. Zusammensetzung schwankt je nach Herstellungsbedingungen
	$2ZnO \cdot ZnCO_3 \cdot xH_2O$		TABOURY und GRAY (1937) als Korrosionsprodukt auf Zink (x = 2).
	$2,3ZnO \cdot ZnCO_3 \cdot xH_2O$ bis $3ZnO \cdot ZnCO_3 \cdot xH_2O$		TABOURY und GRAY (1937) als Korrosionsprodukt auf Zink ($3ZnO \cdot ZnCO_3 \cdot 3H_2O$). ANDERSON und FULLER (1939) als Korrosionsprodukt auf Zink ($3ZnO \cdot ZnCO_3 \cdot 4H_2O$) nach Behandlung mit destilliertem Wasser und Luft. SAHLI(1953) bei der Fällung einer Zinksalzlösung mit Na_2CO_3/NaOH-Mischung mit 50 bis 80 % NaOH. FEITKNECHT und OSWALD (1966) beim Fällen von Zinksalzlösungen mit Hydrogencarbonatüberschuss, wandelt sich in Hydrozinkit um.

Hochbasische Carbonate werden auch als Korrosionsprodukte auf Zink beobachtet (siehe Tab. 10.21). Dass hydroxidreiche Phasen in der Natur existieren, zeigt das erstmals von GRICE und DUNN (1989) beschriebene Sclarit. Seine Zusammensetzung wird als $(Zn,Mg,Mn)_4Zn_3(CO_3)_2(OH)_{10}$ beschrieben, was im Falle einer reinen Zinkverbindung $5ZnO \cdot 2ZnCO_3 \cdot 5H_2O$ entsprechen würde. Auch zu diesen Verbindungen liegen keine thermodynamischen Informationen vor.

Offenbar als Verwitterungsprodukt primärer Zinkerze tritt das seltene Mineral Brianyoungit $Zn_3(CO_3,SO_4)(OH)_4$ auf, das leicht mit dem äußerlich ähnlichen Hydrozinkit verwechselt wird und mit dem es auch zusammen auftritt (LIVINGSTONE und CAMPNESS 1993; WITZKE 1994).

10.5.4 Carbonato- und Hydrogencarbonatokomplexe

Verglichen mit den anderen in dieser Arbeit behandelten Elementen liegen zu Zinkcarbonatokomplexen nur wenige experimentelle Untersuchungen vor (Tab. 10.22). Nachgewiesen wurden bislang sowohl Hydrogencarbonato- also auch Carbonatokomplexe, während gemischte Hydroxocarbonatokomplexe nur aufgrund von Analogien mit entsprechenden Cd- und Pb-Verbindungen postuliert wurden (FERRI et al., 1987a).

Die Messwerte zum ersten Hydrogencarbonatokomplex stimmen befriedigend miteinander überein. Während BAUMAN et al. (1975) und EMARA et al. (1985) und später STANLEY und BYRNE (1990) mit potentiometrischen, spektrophotometrischen und polarographische Methoden für die Reaktion

$$Zn^{2+} + HCO_3^- \rightleftharpoons [ZnHCO_3]^+ \qquad (10.15)$$

Werte um 1,4 ermittelten, fanden FERRI et al. (1985) mit Hilfe von potentiometrischen Titrationen und von Extraktionsverfahren um 0,7. Die Auswertung der Daten von FERRI et al. (1985) ist dabei wegen der hohen verwendeten Ionenstärke (3 M $NaClO_4$) erschwert. Bei BAUMANN et al. (1975) wie auch bei STANLEY und BYRNE (1990) kamen chloridhaltige Lösungen zum Einsatz, so dass Chlorokomplexbildung das Ergebnis verfälscht haben könnte. In allen Fällen sind keine primären Messdaten publiziert, die eine Neuauswertung ermöglichen würden.

Stark von allen anderen Ergebnissen abweichend ist der experimentelle Wert von VEGA et al. (1995), der durch Messungen in natürlichen Flusswasserproben ermittelt

wurde. Die Randbedingungen dieses Versuches sind nur unzureichend definiert, so dass wir diesem Wert nur geringes Vertrauen schenken. Für die Komplexbildungskonstante des ersten Hydrogencarbonatokomplexes leiten wir daher aus dem Mittelwert der übrigen Messungen folgendes ab:

$$\log \beta_1 = 1{,}5 \pm 0{,}2$$

Der zweite Komplex, $[Zn(HCO_3)_2]^0$, ist nur von VEGA et al. (1995) beschrieben worden. Da bereits die Daten für den ersten Komplex erheblich von anderen Publikationen abwichen, halten wir auch den für $[Zn(HCO_3)_2]^0$ bestimmten Wert nicht für belastbar. BAUMANN et al. (1975) kamen bei der Auswertung ihrer Messdaten, die auf Lösungen mit bis zu 0,3 mol/kg HCO_3^- beruhen, ohne einen zusätzlichen Komplex aus. Da die Carbonatkonzentration in natürlichen Wässern erheblich kleiner ist, dürfte das Postulat eines Komplexes $[Zn(HCO_3)_2]^0$ bei VEGA et al. (1995) auf einer Fehlinterpretation beruhen.

Der erste Messwert für den Carbonatokomplex $[ZnCO_3]^0$ wurde von BILINSKI et al. (1976) unter verschiedenen CO_2-Drücken und pH-Werten voltammetrisch bestimmt. Die Bewertung dieser Arbeit wird dadurch erschwert, dass in dem von ihnen verwendeten pH-Bereich (4,8 - 9,1) CO_3^{2-} eine untergeordnete Rolle gegenüber HCO_3^- spielt. Zudem sind ab pH 6 Zinkhydroxokomplexe zu berücksichtigen, was bei den Autoren offensichtlich nicht stattfand. Dennoch stimmt die abgeleitete Komplexbildungskonstante (4,76) überraschend gut mit dem Wert von STANLEY und BYRNE (1990) überein. Sie untersuchten die Komplexbildung mithilfe von Verteilungsgleichgewichten zwischen organischen Phasen und einem meerwasserähnlichen Medium ($NaCl/NaClO_4$). Bei der verwendeten Hintergrundkonzentration an NaCl (0,55 m NaCl) kommt es bereits zu einer Komplexbildung mit Chlorid, die aber gesondert berücksichtigt wird.

Die Stabilität des zweiten Carbonatokomplexes $[Zn(CO_3)_2]^{2-}$ wurde von FERRI et al. (1987a) und von STANLEY und BYRNE (1990) bestimmt. Die Ergebnisse stimmen gut überein, so dass wir einen gut abgesicherten Mittelwert von

$$\log \beta_2 = 6{,}75 \pm 0{,}1$$

empfehlen können.

Für den zweikernigen Carbonatokomplex $[Zn_2CO_3]^{2+}$ liegt nur ein potentiometrisch gewonnener Messwert von FERRI et al. (1985) vor. Die ermittelte Komplexbildungs-

konstante (5,1) ist in Zweifel zu ziehen, da die in der gleichen Arbeit ermittelte Komplexbildungskonstante für $[ZnHCO_3]^+$ um 0,6 log-Einheiten zu tief lag. Ein Grund könnte die sehr hohe Zinkkonzentration der Testlösungen sein. Im Extremfall bestanden die Lösungen aus 3 M $ZnClO_4$ oder aus 0,3 M $ZnClO_4$ + 2,7 M $NaClO_4$. Unter solchen Umständen kann man nicht mehr von einem konstanten Hintergrundmedium sprechen. Der Wert von FERRI et al. (1985) ist daher zunächst nur als grobe Orientierung zu betrachten.

FERRI et al. (1987a) sowie BRUNO (1990) schlossen aufgrund ihrer potentiometrischen Messungen auf die Existenz von Zinkcarbonatohydroxokomplexen, die in nichtsalinaren, carbonathaltigen natürlichen Wässern den Hauptteil der Speziation ausmachen können. Nur für den Komplex $[Zn(OH)_2CO_3]^{2-}$ liegt ein experimentelles Datum vor (FERRI et al., 1987a). In den untersuchten Lösungen wurde er neben $[Zn(CO_3)_2]^{2-}$ gefunden. Legt man die publizierten Werte jedoch einer Modellierung zugrunde, so dürfte dieser Komplex unter den gewählten Versuchsbedingungen (c_{Na2CO3} = 1, c_{OH} = $10^{-3,6}$ bis $10^{-0,9}$ mol/l) zu keiner Zeit in nennenswerter Menge auftreten, da $[Zn(OH)_2CO_3]^{2-}$ massiv dominiert. Stattdessen dürfte gerade in konzentrierten Carbonatlösungen, deren Pufferwirkungen einen pH um 11,5 erzeugen, der Komplex $[Zn(OH)_3]^-$ eine bedeutende Rolle spielen. Dieser wurde von den Autoren jedoch nicht berücksichtigt. Aus diesen Gründen nehmen wir von einem Komplex $[Zn(OH)_2CO_3]^{2-}$ zunächst Abstand, bis verlässliche Informationen vorliegen.

Die Existenz des von BRUNO (1990) aufgrund eines Vergleiches mit anderen zweiwertigen Kationen postulierte Komplexes $[Zn(OH)CO_3]^-$ wird von FERRI et al. (1987a) explizit ausgeschlossen. Der von BRUNO angegebene Wert erscheint bereits auf den ersten Blick zu hoch, wenn man ihn in Beziehung zu den Komplexen $[ZnOH]^+$ und $[ZnCO_3]^0$ setzt:

$\log \beta_{1,1,1}$ = 13,5 $[Zn(OH)CO_3]^-$ (BRUNO, 1990)

$\log \beta_{1,0,1}$ = 4,75 $[ZnCO_3]^0$ (BILINSKI et al.,1976; STANLEY und BYRNE, 1990)

$\log \beta_{1,1,0}$ = 5,65 $[ZnOH]^+$ (Diese Arbeit)

$\log \beta_{1,2,0}$ = 11,00 $[Zn(OH)_2]^0$ (Diese Arbeit)

Danach wäre die Reaktion

$$[ZnOH]^{+} + CO_3^{2-} \rightleftharpoons [Zn(OH)CO_3]^{-} \quad \log K = 7{,}85$$

um mehr als zwei Größenordnungen vorteilhafter als

$$[ZnOH]^{+} + OH^{-} \rightleftharpoons [Zn(OH)_2]^{0} \qquad \log K = 5{,}35$$

obwohl bereits die Bildungsreaktionen der einfachen Komplexe $[ZnCO_3]^0$ und [ZnOH]+ zeigen, dass die Affinität des Zinks zu Carbonat deutlich schwächer ist als zu Hydroxid.

Die hypothetische Gleichgewichtskonstante für die Reaktion

$$[Zn(OH)CO_3]^{-} + OH^{-} \rightleftharpoons [Zn(OH)_2CO_3]^{2-} \quad \log K = -1{,}16\ (!)$$

zeigt zudem, dass $[Zn(OH)CO_3]^-$ neben $[Zn(OH)_2CO_3]^{2-}$ kaum existieren dürfte. Es bestehen also erhebliche Zweifel, ob $[Zn(OH)CO_3]^-$ in nennenswerten Mengen auftritt. Das Postulat von BRUNO (1990) können wir nicht unterstützen.

Damit sind zunächst beide Zinkhydroxocarbonatokomplexe diskreditiert. Dies bedeutet nicht, dass solche Komplexe nicht existieren. Es ist ganz im Gegenteil sogar wahrscheinlich, dass sie aus entropischen Gründen eine bedeutende Rolle spielen. Zur näheren Charakterisierung sind aber noch weitere Untersuchungen notwendig.

Tab. 10.22 Früher bestimmte, bezüglich Aktivitäten korrigierte, molale Bildungskonstanten (log $\beta_{m,x,y}$) von Zinkcarbonatokomplexen bei 25 °C (Bildungsreaktion $m\,Zn^{2+} + x\,HCO_3^- \rightleftharpoons [Zn_m(HCO_3)_x]^{2m-x}$ bzw. $m\,Zn^{2+} + x\,OH^- + y\,CO_3^- + \rightleftharpoons [Zn_m(OH)_x(CO_3)_y]^{2m-x-2y}$)

Medium	**$[ZnHCO_3]^+$** **$\beta_{1,1}$**	**$[Zn(HCO_3)_2]^0$** **$\beta_{1,2}$**	**$[ZnCO_3]^0$** **$\beta_{1,0,1}$**	**$[Zn(CO_3)_2]^{2-}$** **$\beta_{1,0,2}$**	**$[Zn_2(CO_3)]^{2+}$** **$\beta_{2,0,1}$**	**$[Zn(OH)CO_3]^-$** **$\beta_{1,1,1}$**	**$[Zn(OH)_2CO_3]^{2-}$** **$\beta_{1,2,1}$**	**Methode**	**Quelle**
0,1 M KNO_3			4,76					vol/pol	BILINSKI et al. (1976) mit SIT umgerechnet
0,55 M NaCl/ 0,13 M $NaClO_4$	1,64		4,76	7,3 ± 0,6				pot-tit	BAUMANN et al. (1975), RYAN und BAUMAN (1978), BAUMANN (1981)
0,01 M $NaHCO_3$/ 0,05 M $Zn(ClO_4)_2$	1,42							spectroph.	EMARA et al. (1985) von Autoren auf I=0 umgerechnet
3 M $NaClO_4$	*0,71*				*5,1*			pot-tit	FERRI et al. (1985) Umrechnung mit SIT auf I = 0; Dissoziation Carbonat aus HARVIE et al. (1980); die Autoren selbst bestimmten log K zu 0,8
3 M $NaClO_4$				6,69			*12,34*	pot-tit	FERRI et al. (1987a) gemessen in 1 M $NaClO_4/Na_2CO_3$; von Autoren auf Aktivitätsskala 3 M $NaClO_4$. Umgerechnet mit SIT af I = 0
0,68 M Na (Cl, ClO_4, HCO')	1,55		4,75	6,81				Distr.	STANLEY und BYRNE (1990) mit SIT umgerechnet.
var	*2,90*	*4,03*						pol	VEGA et al. (1995) in natürlichem Flusswasser
Schätzwerte									
	2,10		*5,30*						ZIRINO und YAMAMOTO (1972)
	2,20		*4,80*						FOULLIAC und CRIAUD (1984)
						13,50			BRUNO (1990)
	1,5 ± 0,2		**4,75 ± 0,1**	**7,0 ± 0,3**	***5 ± 1***				**Mittelwert** (ohne *kursive* Daten)

10.6 Ergebnisübersicht

Tab. 10.23 In dieser Arbeit bestimmte Gleichgewichtskonstanten basischer Zinkspezies

Reaktion	Wert (log β)	Quelle
$Zn^{2+} + OH^- \rightleftharpoons [ZnOH]^+$	5,2 ± 0,4	Diese Arbeit
$Zn^{2+} + 2\ OH^- \rightleftharpoons [Zn(OH)_2]^0$	11,0 ± 0,2	Diese Arbeit
$Zn^{2+} + 3\ OH^- \rightleftharpoons [Zn(OH)_3]^-$	13,4 ± 0,2	Diese Arbeit
$Zn^{2+} + 4\ OH^- \rightleftharpoons [Zn(OH)_4]^{2-}$	14,9	Diese Arbeit
$Zn^{2+} + CO_3^- \rightleftharpoons [ZnCO_3]^0$	4,75 ± 0,1	Diese Arbeit
$Zn^{2+} + 2CO_3 \rightleftharpoons [Zn(CO_3)_2]^{2-}$	7,0 ± 0,3	Diese Arbeit
$Zn^{2+} + HCO_3^- \rightleftharpoons [ZnHCO_3]^+$	1,5 ± 0,2	Diese Arbeit

Tab. 10.24 Binäre Ionenwechselwirkungskoeffizienten für Zink-Spezies

Ionenpaar	$\beta^{(0)}$	$\alpha^{(1)}$	$\beta^{(1)}$	C^{γ}	Quelle
$[Zn(OH)_4]^{2-} – Na^+$	0,29320	2	1,94105	-0,00337	Diese Arbeit
$[Zn(OH)_4]^{2-} – K^+$	0,23432	2	3,59950	0,00617	Diese Arbeit

Tab. 10.25 Löslichkeitskonstanten basischer zinkhaltiger Verbindungen

Verbindung	Reaktion	log K	Quelle
$Zn(OH)_2$ (am)	$Zn(OH)_2 \rightleftharpoons Zn^{2+} \pm 2OH^-$	-15,42	SCHINDLER et al. (1964)
β_1-$Zn(OH)_2$	$Zn(OH)_2 \rightleftharpoons Zn^{2+} \pm 2OH^-$	-16,14 ± 0,03	SCHINDLER et al. (1963,1964)
β_2-$Zn(OH)_2$	$Zn(OH)_2 \rightleftharpoons Zn^{2+} \pm 2OH^-$	-16,10 ± 0,03	SCHINDLER et al. (1963,1964)
γ-$Zn(OH)_2$	$Zn(OH)_2 \rightleftharpoons Zn^{2+} \pm 2OH^-$	-16,16 ± 0,03	SCHINDLER et al. (1963,1964)
δ-$Zn(OH)_2$	$Zn(OH)_2 \rightleftharpoons Zn^{2+} \pm 2OH^-$	-16,05 ± 0,03	SCHINDLER et al. (1963,1964)
ε-$Zn(OH)_2$	$Zn(OH)_2 \rightleftharpoons Zn^{2+} \pm 2OH^-$	-16,42 ± 0,05	Diese Arbeit
ZnO (Zinkit)	$ZnO + H_2O \rightleftharpoons Zn^{2+} \pm 2OH^-$	-16,65 ± 0,09	Diese Arbeit
$Ca(OH)_2 \cdot 2Zn(OH)_2 \cdot 2H_2O$	$Ca(OH)_2 \cdot 2Zn(OH)_2 \cdot 2H_2O \rightleftharpoons 2Zn^{2+} \pm Ca^{2+} \pm 6OH^- \pm 2H_2O$	-40,07 ± 0,05	Diese Arbeit
$4Zn(OH)_2 \cdot ZnCl_2 \cdot H_2O$	$4Zn(OH)_2 \cdot ZnCl_2 \cdot H_2O \rightleftharpoons 5Zn^{2+} + 2\,Cl^- + 8OH^- + H_2O$	-73,8 ± 0,5	Diese Arbeit
$3Zn(OH)_2 \cdot ZnSO_4 \cdot 4H_2O$	$3Zn(OH)_2 \cdot ZnSO_4 \cdot 4H_2O \rightleftharpoons 4Zn^{2+} + SO_4^{2-} + 6OH^- + 4H_2O$	-56,0 ± 1	Diese Arbeit
$4Zn(OH)_2 \cdot ZnSO_4 \cdot 3H_2O$	$4Zn(OH)_2 \cdot ZnSO_4 \cdot 3H_2O \rightleftharpoons 5Zn^{2+} + SO_4^{2-} + 8OH^- + 3H_2O$	-75,2	Diese Arbeit
$ZnCO_3$ (Smithsonit)	$ZnCO_3 \rightleftharpoons Zn^{2+} + CO_3^{2-}$	-10,92 ± 0,03	Diese Arbeit
$2ZnCO_3 \cdot 3Zn(OH)_2$ (Hydrozinkit, synthetisch)	$2ZnCO_3 \cdot 3Zn(OH)_2 \rightleftharpoons 5Zn^{2+} + 2CO_3^{2-} + 6OH$-	-74,8 ± 0,4	Diese Arbeit
$2ZnCO_3 \cdot 3Zn(OH)_2$ (Hydrozinkit, natürlich)	$2ZnCO_3\ 3Zn(OH)_2 \rightleftharpoons 5Zn^{2+} + 2CO_3^{2-} + 6OH$-	-77,6 ± 0,5	Diese Arbeit

11 Thermodynamische Eigenschaften von Verbindungen des Bleis

11.1 Bildung von Hydroxokomplexen, Oxiden und Hydroxiden

11.1.1 Vorgehensweise

Es erwies sich als vorteilhaft, die Datenbasis für Hydroxidverbindungen in mehreren Schritten vorzunehmen. Zuerst erfolgt eine kritische Analyse des Datenmaterials, um die Art der in natürlichen Wässern zu erwartenden Hydroxokomplexe zu eruieren. Auf der Grundlage potentiometrischer Messungen wurden dann die Komplexbildungskonstanten für die Komplexe $[Pb(OH)]^+$, $[Pb(OH)_2]^0$ und $[Pb(OH)_3]^-$ bestimmt. Auf der Grundlage von Löslichkeitsmessungen wurden dann die Löslichkeitskonstanten für drei Oxo-Verbindungen und gleichzeitig die Wechselwirkungsparameter des Komplexes $[Pb(OH)_3]^-$ mit Na^+ und K^+ bestimmt. Ein Vergleich des so bestimmten Parametersatzes mit den Löslichkeitsdaten im schwach basischen Bereich führte dann zu einer Korrektur der Komplexbildungskonstante für $[Pb(OH)_2]^0$.

11.1.2 Art und Anzahl der Hydroxokomplexe des Bleis

Die Bildung von Hydroxokomplexen ist beim Blei schon seit langem bekannt. Den ersten Hinweis gab wahrscheinlich HANTZSCH (1902), der aufgrund von Leitfähigkeitsmessungen an Bleihydroxid-Lösungen auf eine unvollständig dissoziierte „Blei-Ameisensäure“ H-PbOOH schloss. In basischen Lösungen leiteten BERL und AUSTERWEIN (1907) auf der Grundlage von Löslichkeitsmessungen die Existenz eines „Monoplumbits“ HO-Pb-ONa (= $[PbO(OH)]^-$) in konzentrierten NaOH-Lösungen ab.

Annahmen zur Komposition vieler Bleihydroxokomplexe beruhte anfangs vor allem auf Ableitungen aufgrund potentiometrischer Messungen. Mit der Zeit konnten die Existenz und die Struktur einiger der abgeleiteten Komplexe durch XRD-Messungen in Feststoffen und auch in Lösungen ausgemacht werden (Tab. 11.1). Hilfreich sind auch die erst im vergangenen Jahrzehnt möglich gewordenen quantenmechanischen Struktur-/Stabilitätsrechnungen.

Im Laufe der Zeit wurde die Gruppe der wahrscheinlich auftretenden Komplexe um zahlreiche Mitglieder erweitert. Aufgrund der Analogie zu anderen Komplexen des

Bleis oder zu Hydroxokomplexen anderer Metalle schloss man auf die Existenz einer geschlossenen Reihe einkerniger Verbindungen $[Pb(OH)_n]^{2-n}$ zunächst bis n = 4 (AKSEL'RUD 1960), später auch bis n = 6 (FERRI et al. 1989).

Raman-Messungen von PERERA et al. (2001) in 7 M NaOH zeigen nach Aussage der Autoren nur einen Komplex mit zwei stark polarisierten Banden. Entsprechend den UV-Messungen im gleichen Artikel interpretieren die Autoren den Peak als $[Pb(OH)_4]^{2-}$ oder PbO_2^{2-}.

Daneben wiesen potentiometrische Titrationen auf das Vorhandensein mehrkerniger Verbindungen in sauren bis leicht basischen Lösungen höherer Bleikonzentrationen hin. Beginnend mit PEDERSEN (1945) wurde die Bedeutung des Komplexes $[Pb_4(OH)_4]^{4+}$ deutlich. OLIN (1960a) setzte diese Untersuchungen fort und konnte verhältnismäßig klar die Komplexe $[Pb_4(OH)_4]^{4+}$, $[Pb_6(OH)_8]^{4+}$ und $[Pb_3(OH)_4]^{2+}$ ausmachen. Eine Neuauswertung seiner Ergebnisse durch SYLVA und BROWN (1980) machten außerdem die Existenz von $[Pb_3(OH)_5]^{+}$ wahrscheinlich. Der Schluss auf bestimmte Spezies erfolgte bei diesen Arbeiten durch Variation der OH-Konzentration *und* der Blei-Konzentration und ist deshalb gut nachvollziehbar. Ähnliche Resultate brachten Ultrazentrifugationsanalysen (ESVAL und JOHNSON 1965).

Bei einer ähnlichen Untersuchung schlossen KAWAI et al. (1980) auf einen zusätzlichen Komplex $[Pb_3(OH)_3]^{2+}$. In konzentrierten Bleilösungen tritt wahrscheinlich $[Pb_2(OH)]^{+}$ auf (PEDERSEN, 1945, OLIN, 1960b).

Die Ableitungen werden durch spektroskopische Nachweise mehrkerniger Bleihydroxokomplexe in Feststoffen und in Lösung teilweise unterstützt.

Mehr Typen mehrkerniger Komplexe lassen sich in Festphasen finden, besonders in basischen Nitraten und Perchloraten. Eine aktuelle Übersicht geben KOLITSCH und TILLMANNS (2003). Danach gibt es bislang für die Existenz von $[Pb_3(OH)_4]^{2+}$ wie auch $[Pb_3(OH)_5]^{2+}$ keinen Nachweis. Die Zusammensetzung von Verbindungen, die bislang im Verdacht standen $[Pb_3(OH)_5]^{2+}$ zu enthalten, müssen nach neueren Untersuchungen korrigiert werden. Der strukturbildende Blei-Cluster besteht eher aus $[Pb_{13}O_8(OH)_6]^{4+}$. Der Komplex $[Pb_3(OH)_4]^{2+}$ tritt bei der Hydrolyse bleihaltiger Lösungen nur in sehr kleiner Konzentration auf (OLIN 1960b). Die Perchlorat-Verbindung mit der Komposition $Pb_3(OH)_4(ClO_4)_2$ enthält nach spektroskopischer Untersuchung $[Pb_6O(OH)_6]^{4+}$ (SPIRO et

al. 1969b). Dies dürfte auch der Fall sein bei der analog zusammengesetzten Phase $Pb_3(OH)_4(NO_3)_2$, obwohl GRIMES et al. (1995) hier den Cluster $[Pb_3(OH)_4]^{2+}$ vermuten[8].

BREZA und MANOVÁ (2002) schlossen aufgrund quantenmechanischer Betrachtungen, dass in Lösung zwei hexanukleare Bleihydroxokomplexe existieren könnten, die sich mit üblichen analytischen Methoden nicht voneinander unterscheiden lassen: $[Pb_6O(OH)_6]^{4+}$ und $[Pb_6(OH)_8]^{4+}$. Sie halten es für sehr wahrscheinlich, dass beide Formen parallel existieren.

Tab. 11.1 Spektroskopische Nachweise mehrkerniger Bleihydroxokomplexe

Komplex	Quelle
$[Pb_2(OH)]^{3+}$ bzw. $[Pb_2(OH)(H_2O)_2]^{3+}$	EIDEN-AßMANN et al. (2000), KRIVOVICHEV und BURNS (2000c)
$[Pb_3(OH)_3]^{3+}$	bislang kein Nachweis
$[Pb_3(OH)_4]^{2+}$	bislang kein Nachweis
$[Pb_3(OH)_5]^{+}$	zumindest in Feststoffen ist der Komplex wohl mit $[Pb_{13}O_8(OH)_6]^{4+}$ zu identifizieren (KOLITSCH und TILLMANNS, 2003)
$[Pb_4(OH)_4]^{4+}$	ESVAL (1962), MARONI und SPIRO (1967,1968), JOHANSSON und OLIN (1968),
$[Pb_6(OH)_8]^{4+}$ bzw. $[Pb_6O(OH)_6]^{4+}$	SPIRO et al. (1969a,b), JOHANSSON und OLIN (1968), OLIN und SÖDERQUIST (1972)
$[Pb_8(OH)_{12}]^{4+}$	TSAI und COONEY (1976b), KOLITSCH und TILLMANNS (2003)
$[Pb_{13}O_8(OH)_6]^{4+}$	KOLITSCH und TILLMANNS (2003)

11.1.3 Rechenweg zur Bestimmung der Komplexbildungskonstanten

Zunächst wurden die Komplexbildungskonstanten aller Komplexe aufgrund vorliegender Literaturdaten bestimmt. Anschließend erfolgte die Bestimmung der Löslichkeitskonstanten für Bleioxide und -hydroxide auf der Grundlage von Löslichkeitsmessungen in stark basischen Lösungen. Gleichzeitig wurden die Ionenwechselwirkungskoeffizienten für die Ionen-Kombinationen $Na^+/[Pb(OH)_3]^-$ und $K^+/[Pb(OH)_3]^-$ bestimmt. Auf dieser Grundlage war es dann möglich eine verbesserte Komplexbildungskonstanten für $[Pb(OH)_2]^0$ abzuleiten, die mit den Löslichkeitsdaten konsistent ist.

[8] Ihre Ableitung beruht zudem auf einem Fehler. Ihre Feststoffanalysen lassen sich nicht als $Pb_3(OH)_4(NO_3)_2$, sondern eher als $Pb_6O(OH)_6(NO_3)_4 \cdot H_2O$ deuten

11.1.4 Einkernige Komplexe in basischen Lösungen

Durch Ultrazentrifugationsversuche ließ sich nachweisen, dass in basischen Lösungen nur einkernige Verbindungen auftreten (JOHNSON und KRAUS, 1959). Im Gegensatz zu leicht sauren bis schwach basischen Lösungen ist die Löslichkeit von Blei wegen der Bildung von Bleioxiden oder -hydroxiden stark eingeschränkt, so dass die Bedingungen zur Bildung mehrkerniger Komplexe nicht mehr erfüllt sind. Über die maximale Anzahl der Hydroxidionen, die in einem einkernigen Bleihydroxokomplex gebunden werden können, herrscht bis in jüngste Zeit keine Einigkeit. So konnten die Komplexe $[PbOH]^+$, $[Pb(OH)_2]^0$ und $[Pb(OH)_3]^-$ polarographisch, potentiometrisch, UV-spektroskopisch und mit Löslichkeitsversuchen eindeutig nachgewiesen werden (u. a. GARRETT et al. 1939; CARELL und OLIN 1960; PERERA et al. 2001). Gerade die Löslichkeitsmessungen von GARRETT et al. (1939) geben einen wichtigen Hinweis auf die Anzahl der je Pb^{2+}-Kern gebundenen OH-Moleküle. Die Löslichkeitskurve im System NaOH-PbO-H_2O zeigt im Bereich 0,01 bis 1 mol/kg einen linearen Anstieg. Sie lässt sich vereinfacht durch die Formel

$$c_{Pb,tot} = kc_{OH^-} \qquad (11.1)$$

ausdrücken. Wir haben hier einen ähnlichen Fall vorliegen wie beim oben beschriebenen $Cd(OH)_2$. Aus dem linearen Anstieg der Löslichkeitskurve von PbO in NaOH lässt sich ableiten, dass

a) in diesem Konzentrationsbereich eine Spezies vorherrscht,

b) diese Spezies ein Hydroxidmolekül mehr aufweist als der Bodenkörper.

Bei einem Bodenkörper PbO oder $Pb(OH)_2$ muss also $[Pb(OH)_3]^-$ als vorherrschende Spezies vorliegen.

Die thermodynamisch korrekte Formulierung der Löslichkeitskurve wäre dann auf folgendem Wege zu erhalten:

Das Komplexbildungsgleichgewicht für den dritten Hydroxokomplex wird beschrieben durch

$$a_{[Pb(OH)_3]^-} = \beta_3 a_{Pb^{2+}} a_{OH^-}^3 \qquad (11.2)$$

Falls dieser Komplex vorherrschend ist, entspricht seine Konzentration der Pb-Gesamtkonzentration:

$$c_{Pb,tot} \approx c_{[Pb(OH)_3]^-} = \frac{\beta_3 \; a_{Pb^{2+}} \; a_{OH^-}^3}{\gamma_{[Pb(OH)_3]^-}} \qquad (11.3)$$

oder

$$c_{Pb,tot} \approx \frac{\beta_3 \; a_{Pb^{2+}} \; a_{OH^-}^2 \; a_{OH^-}}{\gamma_{[Pb(OH)_3]^-}} \qquad (11.4)$$

Wenn die löslichkeitsbestimmende Phase PbO ist, gilt

$$K(PbO) = \frac{a_{Pb^{2+}} \; a_{OH^-}^2}{a_{H_2O}} \qquad (11.5)$$

Setzt man diesen Ausdruck in die vorherige Formel für $c_{Pb,tot}$ ein, so erhält man

$$c_{Pb,tot} \approx \frac{\beta_3 \; K(PbO) \; c_{OH^-} \; \gamma_{OH^-} \; a_{H_2O}}{\gamma_{[Pb(OH)_3]^-}} \qquad (11.6)$$

Solange sich die Aktivitätskoeffizienten von OH^- und $[Pb(OH)_3]^-$ mit der NaOH-Konzentration etwa gleich entwickeln und sich die NaOH-Konzentration noch nicht wesentlich auf die Wasseraktivität auswirkt, lässt sich der Ausdruck vereinfachen zu:

$$c_{Pb,tot} \approx k \; c_{OH^-} \qquad (11.7)$$

Wobei gilt:

$$k = \beta_3 \; K(PbO) \qquad (11.8)$$

Diese Aussage gilt offenbar bis zu einer NaOH-Konzentration von 1 mol/kg. Danach flacht die Löslichkeitskurve ab, da die in die Formel eingehende Wasseraktivität absinkt. Sollten sich Spezies wie $[Pb(OH)_4]^{2-}$ (PERERA et al. 2001) oder gar $[Pb(OH)_6]^{4-}$ (SCHOLDER und PÄTSCH 1934; FERRI et al. 1989) bilden, so wäre eher ein Anstieg zu erwarten. Aufgrund der Löslichkeitskurve lässt sich also nicht auf einen höheren Komplex als $[Pb(OH)_3]^-$ schließen.

FERRI et al. (1989) schlossen aufgrund potentiometrischer Messungen in Lösungen mit mehr als 1 M NaOH, dass dort nachweisbare Mengen der Komplexe $[Pb(OH)_4]^{2-}$ und $[Pb(OH)_6]^{4-}$ auftreten. Es ist allerdings zu beachten, dass die Autoren als Medium eine Lösung mit 4,8 M $NaClO_4$ und 0,137 M NaBr verwendeten, so dass eine Komplexbildung mit ClO_4 oder Br nicht mehr auszuschließen ist. Die Tatsache sich Löslichkeitsversuche in konzentrierten NaOH-Lösungen auch ohne solche Komplexe erklären lassen, lässt auch an ihren Schlußfolgerungen zweifeln.

PERERA et al. (2001) glaubten aufgrund von UV-Messungen auf die Existenz von $[Pb(OH)_4]^{2-}$ bereits ab pH 10 schließen zu können. Das dargestellte Einzelspektrum von $Pb(OH)_4^{2-}$ ist aber nur sehr wenig verschieden von $Pb(OH)_3^-$, so dass eine Überinterpretation der Messungen naheliegt. Einen höheren Komplex $[Pb(OH)_6]^{4-}$, wie von FERRI et al. (1989) gefunden, schließen PERERA et al. hingegen aus.

Wir werden uns in unserem Modell deshalb zunächst auf die Spezies $[PbOH]^+$, $[Pb(OH)_2]^0$ und $[Pb(OH)_3]^-$ beschränken.

11.1.5 Die Komplexe $[PbOH]^+$, $[Pb(OH)_2]^0$ und $[Pb(OH)_3]$

Es liegt eine große Zahl von Untersuchungen zur Charakterisierung dieser Komplexe vor. Eine Übersicht gibt Tab. 11.2. Das Gesamtbild ist für einen 1-1-Komplex ziemlich uneinheitlich. Alle Komplexbildungskonstanten, die in nitrathaltigen Medien bestimmt wurden, liegen in ihren Ergebnissen tendenziell höher. Da Pb^{2+} mit Nitrat Nitratokomplexe bildet[9], sind Messungen in Nitratmedien ungeeignet. Ebenso problematisch sind Untersuchungen in Systemen, deren Bleigehalte verhältnismäßig hoch sind. Diese sind zwar gut geeignet, um mehrkernige Komplexe wie $[Pb_4(OH)_4]^{4+}$ zu charakterisieren, der Monohydroxokomplex tritt hier aber nur in Spuren auf, so dass die Bestimmung seiner Stabilität mit einer verhältnismäßig hohen Unsicherheit behaftet ist.

Nicht berücksichtigt wurden ferner die UV-spektroskopischen Messungen von PERERA et al. (2001), deren abgeleitete Komplexbildungskonstanten jeweils um anderthalb bis zwei log-Einheiten über den restlichen Werten lagen. Die Maxima der UV-Spektren der Bleispezies in neutralen bis basischen Lösungen liegen im sehr engen Wellenlängen-

[9] Die Komplexbildungskonstante für $[PbNO_3]^-$ beträgt immerhin etwa log β_1=1 (NYMAN et al. 1961). Über eine Komplexbildung mit Perchlorat ist nichts bekannt.

bereich von 209 nm (Pb^{2+}) bis 239 nm ($[Pb(OH)_3]^-$ (BECHT 1994) und lassen sich schwer in diskrete Spektrenspezies auftrennen. Die Untersuchungen von OLIN (1960b) sowie PAJDOWSKI und OLIN (1962) beruhen auf Lösungen mit hoher Blei-Konzentration (bis 1 M). Eine Korrektur auf Ionenstärke Null ist hier nicht möglich. Die Messungen von SCHORSCH und INGRI (1967) wurden in 3 M NaCl durchgeführt, ein Medium in dem Blei weitgehend in Chlorokomplexen gebunden ist.

Nicht berücksichtigt wurden die stark abweichende Komplexbildungskonstante für $[Pb(OH)_3]^-$ von KANEKIYO et al. (2000, log β_3=16,1) sowie die Daten von FERRI et al. (1989), die zu einem Modell mit den verworfenen Komplexen $[Pb(OH)_4]^{2-}$ und $[Pb(OH)_6]^{4-}$ gehören. Die frühen polarographischen Messungen von HEYROVSKÝ (1923) konnten nicht einbezogen werden, da unklar ist, auf welche Ionenstärke sich die angegebene Komplexbildungskonstante bezieht. Die polarographischen Messungen von KARNAUCHOV et al. (1984) wurden in einem Medium durchgeführt, für das uns zurzeit noch das Autoprotolysegleichgewicht des Wassers unbekannt ist (2 M KNO_3). Dieses wird aber benötigt, um die Umrechnung ihrer Komplexgleichgewichtskonstante K_{H3} (2 M KNO_3) für $[Pb(OH)_3]$- in β_3 zu gewährleisten.

In der Auswertung haben wir uns auf die verbliebenen Messungen in Perchloratmedien beschränkt. Hierbei erhielten wir die folgenden Mittelwerte:

$\log \beta_{11} = 6{,}73 \pm 0{,}23$

$\log \beta_{12} = 11{,}44 \pm 0{,}23$

$\log \beta_{13} = 13{,}80 \pm 0{,}25$

Es zeigte sich jedoch, dass sich hiermit Löslichkeitsversuche mit Bleihydroxiden nicht zufriedenstellend wiedergeben ließen, so dass geringfügige Korrekturen notwnedig waren. Diese werden in den folgenden Abschnitten dargestellt.

Tab. 11.2 Früher bestimmte, nicht bezüglich Aktivitäten korrigierte molale Bildungskonstanten (log $\beta_{m,n}$) von Bleihydroxokomplexen (Bildungsreaktion m Pb^{2+} +n $OH^- \rightleftharpoons [Pb_m(OH)_n]^{2m-n}$)

Medium log	$[PbOH]^+$ $\beta_{1,1}$	$[Pb(OH)_2]^0$ $\beta_{1,2}$	$[Pb(OH)_3]^-$ $\beta_{1,3}$	$[Pb_4(OH)_4]^{4+}$ $\beta_{4,4}$	$[Pb_6(OH)_8]^{4+}$ $\beta_{6,8}$	$[Pb_3(OH)_4]^{2+}$ $\beta_{3,4}$	$[Pb_3(OH)_5]^+$ $\beta_{3,5}$	$[Pb_2(OH)]3^+$ $\beta_{2,1}$	Methode	Quelle
0,0 M									pol	HEYROVSKÝ (1924)
→ I = 0	6,22	0,00		35,07				6,70	pot	PEDERSEN (1945)
KNO_3 1,0 M	6,88	10,73	13,25						pot	GOWARD (1954) zit B92
$(Pb,Ba)(NO_3)_2$ 0,2 M	4,79			35,04					pot	FAUCHERRE (1954) 20 °C
→ I = 0									pol	VLCEK (1955)
$NaClO_4$ 2,0 M			12,49						pol	OLVER und HUME (1959)
$NaClO_4$ 3,0 M	6,25			37,17	70,76	33,61			pot	OLIN, A (1960a)
$NaClO_4$ 0,3 M	5,95			35,09	67,32	31,65			pot	OLIN, A (1960a)
$NaClO_4$ 3,0 M		10,77	13,46						pot	CARELL und OLIN (1960)
$NaClO_4$ 0,3 M		10,33	13,27						pot	CARELL und OLIN (1960)
$NaClO_4$ 3,0 M	6,21			37,16	70,77	33,53			*pot*	*OLIN, A (1960a) rekalk SYLVA und BROWN (1980) ohne* β_{35}
$NaClO_4$ 3,0 M	6,26			37,16	70,77	33,47	39,02		*pot*	*OLIN, A (1960a) rekalk SYLVA und BROWN (1980) ohne* β_{35}
$NaClO_4$ 0,3 M	5,95			35,04	67,20	31,85			*pot*	*OLIN, A (1960a) rekalk SYLVA und BROWN (1980) ohne* β_{35}
$NaClO_4$ 0,3 M	5,96			35,05	67,22	31,82	36,48		*pot*	*OLIN, A (1960a) rekalk SYLVA und BROWN (1980) ohne* β_{35}
→ I = 0									pol	NYMAN et al. (1961) aus den Daten von VLCEK (1955)
$NaNO_3$ 2,0 M	4,98			33,49				6,69	pot	HUGEL (1964)
$NaClO_4$ 2,0 M	5,91			35,86					pol	HUGEL (1965)
$Pb(NO_3)$ 0,0 M	6,08	10,86							pol	UDOVENKO et al. (1974)
KNO_3 0,1 M	6,77	11,49							pol	BILINSKI et al. (1976)
KNO_3 0,1 M	6,77	12,04		37,62					ISE	BIRRAUX et al. (1977)
$NaClO_4$ 0,0 M	6,57	10,80	13,63						pol	LIND (1978)
KNO_3 0,1 M	5,91			34,67	66,76	31,16	37,09		*pot*	SYLVA und BROWN (1980)
$LiClO_4$ 3,0 M	6,16			35,89	67,81	32,35			*pot*	KAWAI et al. (1980)
$LiClO_4$ 3,0 M				36,13	68,45	32,07			pot	KOGURE et al. (1981)
$NaClO_4$ 3,0 M	6,80	10,47	12,60						pol	YANG et al. (1983)
$NaClO_4$ 0,7 M	6,23	10,44							pot	TURNER und VUKADEN (1983)
$NaNO_3$ 5,0 M	5,97								pot	MULLA et al. (1985)
$NaClO_4$ 1,0 M			13,10						pot	FERRI et al. (1987)
$NaClO_4$ 4,1 M			14,07						pot	FERRI et al. (1989)
$NaClO_4$ 1,0 M	5,99			35,51	67,76	32,42	38,10		*pot*	CRUYWAGEN und VAN DER WATER (1993)
$NaClO_4$ 0,1 M	6,03	11,07	15,46	34,88	67,08	31,44		7,48	*pot*	*KANEKIYO et al. (2000)*
$NaClO_4$ 1,0 M	6,59	11,48	14,86						UV	PERERA et al. (2001)
$NaClO_4$ 5,0 M	7,58	13,37	17,65						UV	PERERA et al. (2001)

Tab. 11.3 Früher bestimmte molale Bildungskonstanten (log $\beta^{\dagger}_{m,n}$) von Bleihydroxokomplexen (Bildungsreaktion m Pb^{2+} +n OH^- ⇌ $[Pb_m(OH)_n]^{2m-n}$), korrigiert auf Ionenstärke Null

Medium log	$[PbOH]^+$ $\beta_{1,1}$	$[Pb(OH)_2]^0$ $\beta_{1,2}$	$[Pb(OH)_3]^-$ $\beta_{1,3}$	$[Pb_4(OH)_4]^{4+}$ $\beta_{4,4}$	$[Pb_6(OH)_8]^{4+}$ $\beta_{6,8}$	$[Pb_3(OH)_4]^{2+}$ $\beta_{3,4}$	$[Pb_3(OH)_5]^+$ $\beta_{3,5}$	Meth	Quelle
0,0 M								pol	HEYROVSKÝ (1924)
→ I = 0	6,22			35,07				pot	PEDERSEN (1945)
KNO_3 1,0 M	7,29	12,13	14,86					pot	GOWARD (1954) zit B92
$(Pb,Ba)(NO_3)_2$ 0,2 M	5,80			35,65				pot	FAUCHERRE (1954) 20 °C
0,0 M			13,95					pol	VLCEK (1955)
$NaClO_4$ 2,0 M			13,37					pol	OLVER und HUME (1959)
$NaClO_4$ 3,0 M	6,93							pot	OLIN, A (1960a)
$NaClO_4$ 0,3 M	6,54			33,41	67,36	33,03		pot	OLIN, A (1960a)
$NaClO_4$ 3,0 M		11,74	14,13					pot	CARELL und OLIN (1960)
$NaClO_4$ 0,3 M		11,20	14,12					pot	CARELL und OLIN (1960)
$NaClO_4$ 3,0 M	6,89							pot	OLIN, A (1960a) rekalk SYLVA und BROWN (1980) ohne β_{35}
$NaClO_4$ 3,0 M	6,94							pot	OLIN, A (1960a) rekalk SYLVA und BROWN (1980) ohne β_{35}
$NaClO_4$ 0,3 M	6,54			33,36	67,24	33,23		pot	OLIN, A (1960a) rekalk SYLVA und BROWN (1980) ohne β_{35}
$NaClO_4$ 0,3 M	6,55			33,37	67,26	33,20	38,70	pot	OLIN, A (1960a) rekalk SYLVA und BROWN (1980) ohne β_{35}
→ I = 0			13,90					pol	NYMAN et al. (1961) aus den Daten von VLCEK (1955)
$NaNO_3$ 2,0 M	6,24							pot	HUGEL (1964)
$NaClO_4$ 2,0 M	6,64							pol	HUGEL (1965)
$Pb(NO_3)$ 0,0 M								pol	UDOVENKO et al. (1974)
KNO_3 0,1 M	7,22	12,16						pol	BILINSKI et al. (1976)
KNO_3 0,1 M	7,22	12,71		37,12				pot	BIRRAUX et al. (1977)
$NaClO_4$ 0,0 M	6,76	11,09	13,91					pol	LIND (1978)
KNO_3 0,1 M	6,36			34,17	67,62	32,43	38,89	pot	SYLVA und BROWN (1980)
$LiClO_4$ 3,0 M	6,98							pot	KAWAI et al. (1980)
$LiClO_4$ 3,0 M								pot	KOGURE et al. (1981)
$NaClO_4$ 3,0 M	7,48	11,44	13,27					pol	YANG et al. (1983)
$NaClO_4$ 0,7 M	6,92	11,47						pot	TURNER und VUKADEN (1983)
$NaNO_3$ 5,0 M	7,94							pot	MULLA et al. (1985)
$NaClO_4$ 1,0 M			13,77					pot	FERRI et al. (1987)
$NaClO_4$ 4,1 M			14,17					pot	FERRI et al. (1989)
$NaClO_4$ 1,0 M	6,71							pot	CRUYWAGEN und van der WATER (1993)
$NaClO_4$ 0,1 M	6,46	11,72	16,10	34,20	67,67			pot	KANEKIYO et al. (2000)
$NaClO_4$ 1,0 M	7,31	12,55	15,24					UV	PERERA et al. (2001)
$NaClO_4$ 5,0 M	8,04	13,87	17,77					UV	PERERA et al. (2001)
→ I = 0	**6,77**	**11,08**	**13,80**	**34,78**	**67,51**	**32,81**	**(38,79)**		**Empfohlene Werte**

11.1.6 Bleioxide und –Hydroxide

In basischen Lösungen werden je nach Versuchsbedingungen und eingesetztem Präparat drei verschiedene Oxoverbindungen des Bleis beobachtet. Titriert man eine bleihaltige Lösung, z. B. ein Bleiperchlorat oder Bleiacetat, so erhält man einen weißen Niederschlag, der gemeinhin als Bleihydroxid bezeichnet wird. Bei genauerer Untersuchung zeigt sich aber, dass es sich um ein Oxidhydrat handelt, dessen Wassergehalt von den Bildungsbedingungen abhängt und mit zunehmender Alterung sinkt.

So fanden DURTSCHI et al. (1969) als primäres Fällungsprodukt $PbO{\cdot}Pb(OH)_2$ = $2PbO{\cdot}H_2O$. In den Analysen findet man häufig etwas weniger Wasser als die Formel zeigt (HÜTTIG und STEINER 1931b). Im Gegensatz hierzu fanden RANDALL und SPENCER (1928) $3PbO{\cdot}H_2O$. CLARK und TYLER (1939) wie auch TODD und PARRY (1964) fanden unter verschiedenen Präparationsbedingungen immer nur $5PbO{\cdot}2H_2O$. Die Röntgendiagramme dieser Verbindung sind jedoch mit Präparaten der Formel $PbO{\cdot}Pb(OH)_2$ identisch (DURTSCHI et al. 1969). Ob überhaupt ein stabiles Hydroxid existiert oder es sich nur um eine metastabile Zwischenstufe auf dem Weg zum gelben PbO und dann zum roten PbO handelt, ist unklar. Sicher ist, dass sich die Verbindung $5PbO{\cdot}2H_2O$ reproduzierbar synthetisieren lässt und damit eine definierte Substanz darstellt (EDWARDS et al. 1992). Für unsere Auswertungen schließen wir uns der etwas wasserreicheren Formulierung von DURTSCHI et al. (1969) an.

Findet die Fällung in Gegenwart von Chlorid, Nitrat oder Sulfat statt, so bilden sich basische Mischsalze unterschiedlicher Zusammensetzung. Dies ist bei vielen frühen Untersuchungen nicht beachtet worden und führte zu fehlerhaften Resultaten (TAYLOR und LOPATA 1984).

Durch Entwässerung entsteht bei niedriger Temperatur gelbes PbO (Massicot), bei hohen Temperaturen rotes PbO. Letzteres ist stabiler (FEITKNECHT und SCHINDLER 1963). Rotes PbO wird auch durch thermische Zersetzung von $PbCO_3$ erhalten (CLARK und TYLER (1939). Die manchmal in der Literatur auftretende Meinung, die Farbe rührte allein von einer unterschiedlichen Korngröße her (GLASSTONE 1921) konnten schon APPLEBEY und REID (1922) durch die Züchtung gleich großer Kristalle unterschiedlicher Farbe widerlegen.

Die thermodynamisch stabilste Form ist bei Raumtemperatur das rote, tetragonale PbO (Lithargit). Die Umwandlungsgeschwindigkeit von weißem Oxidhydrat in rotes PbO steigt mit der OH-Konzentration. Ab bestimmten Alkalinitäten (> 1 mol/kg), die von Ex-

perimentator zu Experimentator schwanken, bildet sich gleich die rote Form (MÜLLER 1925). Der Übergang vom gelben zum roten PbO wird durch kleine Mengen einiger Oxoanionen, die mit Blei schwerlösliche Verbindungen eingehen, gehemmt (KWESTROO et al. 1967).

11.1.7 Die Löslichkeit der Bleioxide Lithargit und Massicot sowie von „Bleihydroxid“ in NaOH- und KOH-Lösungen und die Bestimmung der Komplexbildungskonstanten log $\beta_{1,3}$

Die Löslichkeitskurve von Bleioxid oder Bleioxid-Hydrat in NaOH weist ein experimentell bislang nur wenig erfasstes Minimum bei etwa 0,001 mol/kg OH-Konzentration (etwa pH 11) auf. Es schließt sich eine lang andauernder, fast gerader Anstieg der Löslichkeit an, der bei etwa 1 mol/kg langsam abflacht. Die experimentellen Daten oberhalb dieser Marke streuen und variieren etwa um einen Faktor zwei. Tab. 11.4 zeigt eine Auflistung aller in der Literatur aufgefundenen Arbeiten zur Löslichkeit von Bleioxiden in NaOH-Lösungen.

Die großen Unterschiede in den beobachteten Löslichkeiten, besonders bei hohen Alkalinitäten wurden schon von TÖPELMANN (1929) eingehend diskutiert. In Frage kommen die Zerkleinerung der eingesetzten Kriställchen durch zu starkes Rühren, die langsame Reaktion von PbO-Präparaten und die Reaktion gelösten Bleis mit dem Glas der Versuchsgefäße unter Freisetzung von Alkali und Bleisilikaten.

Interessant ist auch der Hinweis von BECHT und VOGLER (1993), dass in Anwesenheit von Luft der Komplex $Pb^{II}(OH)_3^-$ in 0,1 M NaOH zu $[Pb^{IV}(OH)_6]^{2-}$ oxidiert wird. Fehlt Sauerstoff in der Lösung, so tritt eine Photoreduktion zu kolloidalem Blei ein.

Zur Bestimmung der Löslichkeitskonstanten des roten und des gelben Bleioxids eignen sich besonders Löslichkeitsmessungen bei NaOH-Konzentrationen zwischen 0,1 und 1 mol/kg. Die Löslichkeitskurve ist in diesem Bereich eine Gerade. Wie schon oben erwähnt, ist dies ein Hinweis auf eine einzige vorherrschende Spezies, hier $[Pb(OH)_3]^-$.

$$c_{Pb,tot} \approx \beta_3 K \frac{\gamma_{OH^-}\, a_{H_2O}}{\gamma_{[Pb(OH)_3]^-}} c_{OH^-} \qquad (11.9)$$

Tab. 11.4 Löslichkeitsuntersuchungen im System NaOH – PbO/$Pb(OH)_2$ – H_2O bei 25 °C soweit nicht anders vermerkt

Frühere Arbeit	Eingesetztes Präparat / Produkt	Kommentar
RUBENBAUER (1902)	PbO-Hydrat	Raumtemperatur
BERL und AUSTERWEIL (1907)	unklar	18 °C
WOOD (1910)	„$Pb(OH)_2$“	
APPLEBEY und REID (1922)	PbO (rot, gelb)	20 °C
GLASSTONE (1921)	PbO (rot)	„nicht fern von“ 20 °C
GLASSTONE (1922)	PbO-Hydrat	
MÜLLER (1925)	PbO-Hydrat	Raumtemperatur
TÖPELMANN (1929)	PbO (olivgelb)	vermtl. Raumtemp.
APPLEBEY und POWELL (1931)	PbO (rot, gelb, schwarz)	20 °C
GARRETT et al. (1939)	PbO (rot, gelb), PbO-Hydrat	
PATTANAIK UND PANI (1957)	PbO-Hydrat	35 °C
SOKOLOVA und ČIŽIKOV (1957)	PbO (rot)	18 °C
BRUJLE UND DOMBROVSKIJ (1959)	PbO (gelb)	
KUL'BA et al. (1961)	PbO-Hydrat	nur Graphik
HARTINGER (1965)	$Pb(NO_3)_2$	vermtl. Raumtemp.
PATTERSON et al. (1977)	PbO-Hydrat	vermtl. Raumtemp.

Wegen der variablen und hohen Ionenstärken ist eine Auswertung nur im Zusammenhang mit der Bestimmung von Ionenwechselwirkungskoeffizienten möglich. Aus dem umfangreichen Datenwerk in der Literatur haben wir jene Messpunkte ausgewählt, bei denen die NaOH-Konzentration größer als 0,1 und kleiner als 10 mol/kg war. In diesem Bereich tritt weitestgehend ausschließlich der Trihydroxokomplex auf. Folgende Arbeiten wurden nicht berücksichtigt:

Bei BERL und AUSTERWEIL (1907) war die Art des eingesetzten Präparates unklar. Die Werte von APPLEBEY und REID (1922), APPLEBEY und POWELL (1931) sowie SOKOLOVA und ČIŽIKOV (1957) zeigen eine große Streuung. Bei PATTERSON et al. (1977) wurden nitrathaltige Lösungen eingesetzt und der Bodenkörper nicht analysiert.

Die einzigen dokumentierten Löslichkeitsmessungen im schwach sauren bis schwach

(um pH 6) ließ sich mit keiner Spezies-/Parameterkombination die Sättigung einer Bleioxid-Hydratphase nachvollziehen.

Im ersten Rechenschritt wurden die Komplexbildungskonstanten für $[Pb(OH)_3]^-$ aus dem vorangegangenen Abschnitt gesetzt und die Löslichkeitskonstanten für Lithargit, Massicot sowie $Pb(OH)_2 \cdot PbO$ gemeinsam mit den Ionenwechselwirkungskoeffizienten

$\beta^{(0)}(Na^+, [Pb(OH)_2]^0)$ und $C^{\gamma}(Na^+, [Pb(OH)_2]^0)$

bestimmt.

Hierbei ergaben sich die in Tab. 11.5 niedergelegten Löslichkeitskonstanten. Es fällt auf, dass zwischen den Löslichkeiten von gelbem Bleioxid und Bleioxid-Hydrat keine signifikanten Unterschiede bestehen. Dies drückt sich auch in den Löslichkeitskurven aus, die praktisch übereinander liegen.

Tab. 11.5 In dieser Arbeit bestimmte Gleichgewichtskonstanten im System $Pb^{2+} – OH^- - H_2O$

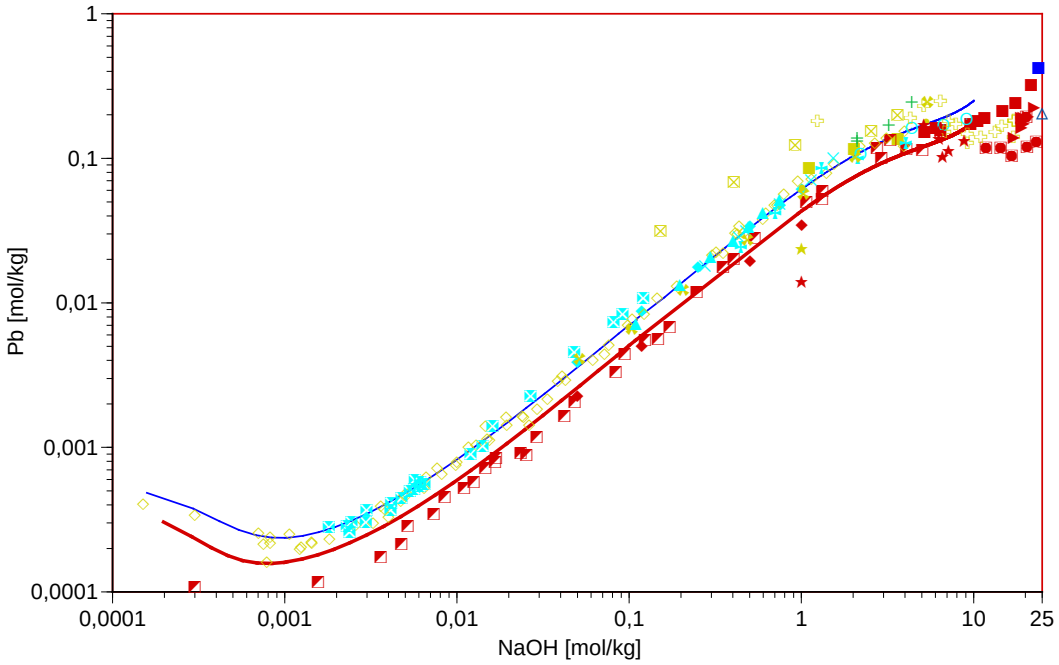
Reaktion	**Wert (log K)**	**Quelle**
$PbO\ (rot) + H_2O \rightleftharpoons Pb^{2+} + 2\,OH^-$ (Lithargit)	-15,09	Diese Arbeit. Basis: Löslichkeitsmessungen
$PbO\ (gelb) + H_2O \rightleftharpoons Pb^{2+} + 2\,OH^-$ (Massicot)	$-14{,}93_5$	Diese Arbeit. Basis: Löslichkeitsmessungen
$½\ (PbO \cdot Pb(OH)_2 + H_2O \rightleftharpoons 2\,Pb^{2+} + 4\,OH^-$	$-14{,}93_2$	Diese Arbeit. Basis: Löslichkeitsmessungen
$Pb^{2+} + OH^- \rightleftharpoons [PbOH]^+$	6,77	Diese Arbeit. Basis: Potentiometrische und polarographische Messungen
$Pb^{2+} + 2\,OH^- \rightleftharpoons [Pb(OH)_2]^0$	11,08	Diese Arbeit. Basis: Löslichkeitsmessungen
$Pb^{2+} + 3\,OH^- \rightleftharpoons [Pb(OH)_3]^-$	13,80	Diese Arbeit: abgeleitet aus Löslichkeitsmessungen bei gleichzeitiger Bestimmung von Pitzer-Koeffizienten

Nach Anpassung der Löslichkeitskonstanten fiel auf, dass die Löslichkeiten bei kleinen NaOH-Konzentrationen nicht richtig wiedergegeben wurden. Die berechneten Löslichkeiten waren bei NaOH-Konzentration von weniger als etwa 0,01 mol/kg zu hoch. Ab diesem Gehalt hat der Komplex $[Pb(OH)_2]^0$ einen merkbaren Anteil an der Blei-Gesamtkonzentration. Um einen verbesserten Wert für seine Komplexbildungskonstan-

te zu erhalten, wurden die Löslichkeitsdaten für NaOH-Konzentrationen zwischen 0,0007 und 0,02 mol/kg herangezogen. Anhand der vorher bestimmten Komplexbildungskonstante für $[Pb(OH)_3]^-$ wurde berechnet, welche Löslichkeit bei ausschließlicher Anwesenheit dieses Komplexes zu erwarten wäre. Die Differenz zum experimentellen Wert wurde als Anteil von $[Pb(OH)_2]^0$ angenommen. Aus dieser Überlegung heraus ergab sich eine gegenüber dem obigen Wert korrigierte Komplexbildungskonstante von

$$\log \beta_{12} = 11{,}08$$

Mit diesem so bestimmten Datensatz ließen sich die experimentellen Löslichkeitsdaten gut bis sehr gut wiedergeben (Abb. 11.1).



Symbole: Lithargit (rot) , Massicot (gelboliv), Bleioxidhydrat (hellblau), Natriumplumbit (dunkelblau)
Linien: berechnete Werte für Lithargit (rot) und Bleioxidhydrat (blau)

Abb. 11.1 Löslichkeit von Lithargit, Massicot, Bleioxidhydrat sowie Natriumplumbit in NaOH-Lösungen

Nachdem die Komplexbildungskonstanten festgelegt waren, wurden die analogen Wechselwirkungskoeffizienten $\beta^{(0)}$ und C^{γ} für das Ionenpaar K^+ - $[Pb(OH)_3]^-$ auf der Grundlage der Löslichkeitsversuche in Tab. 11.6 bestimmt. Die Übereinstimmung zwischen experimentellen und berechneten Löslichkeiten ist bis zu einer Konzentration von etwa 3 mol/kg KOH sehr gut. Darüber beginnt die berechnete Löslichkeitskurve

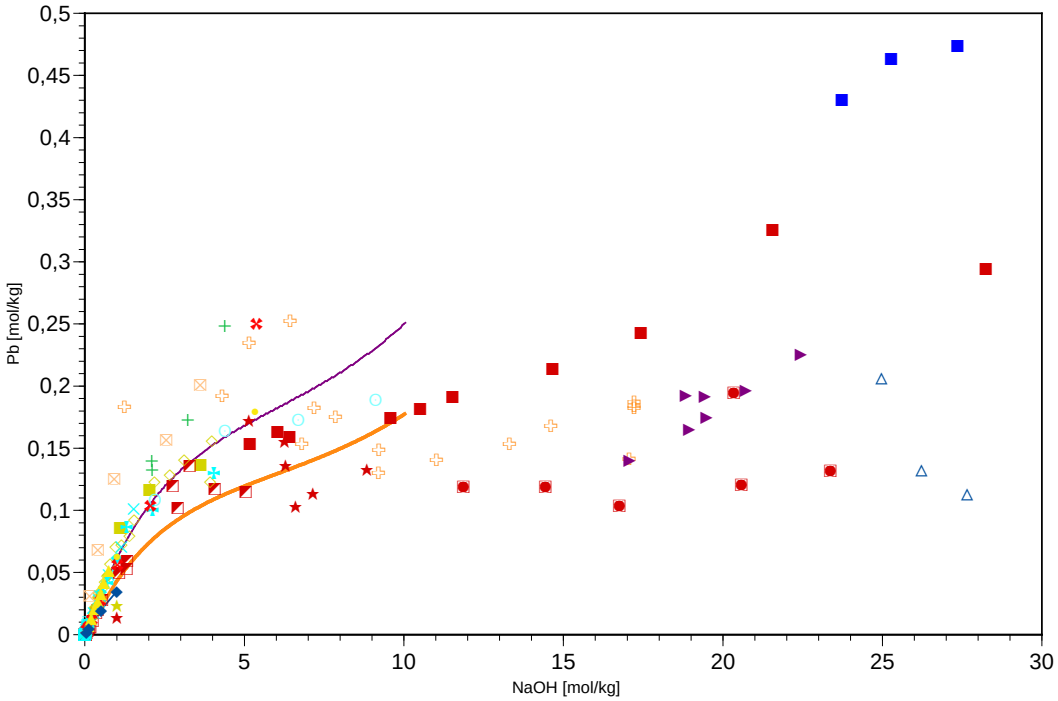
stark zu fallen. Es ist zwar möglich, einen Parametersatz unter Einschluss von $\beta^{(1)}$ zu konstruieren, bei dem dieser Abfall nicht auftritt, die dabei berechneten Parameterwerte (Tab. 11.7) sind aber ungewöhnlich: $\beta^{(1)}$ stark negativ und C^{γ} ebenfalls negativ und im Betrag vergleichsweise sehr hoch. Möglicherweise machen sich hier ternäre Wechselwirkungen ziwschen K^+, OH^- ond $[Pb(OH)_3]^-$ oder eine Ionenpaarbildung zwischen K+ und $[Pb(OH)_3]^-$ bemerkbar.

Tab. 11.6 Löslichkeitsuntersuchungen im System KOH – $PbO/Pb(OH)_2$ – H_2O

Frühere Arbeit	Eingesetztes Präparat bzw. Endprodukt	Kommentar
GLASSTONE (1922)	PbO-Hydrat	
RANDALL und SPENCER (1928)	PbO (rot, gelb), PbO-Hydrat	
KUL'BA et al. (1961)	PbO-Hydrat	
YUSUPOV et al. (2000)	PbO (rot, gelb), PbO-Hydrat	Bildung basischer Nitrate nicht auszuschließen

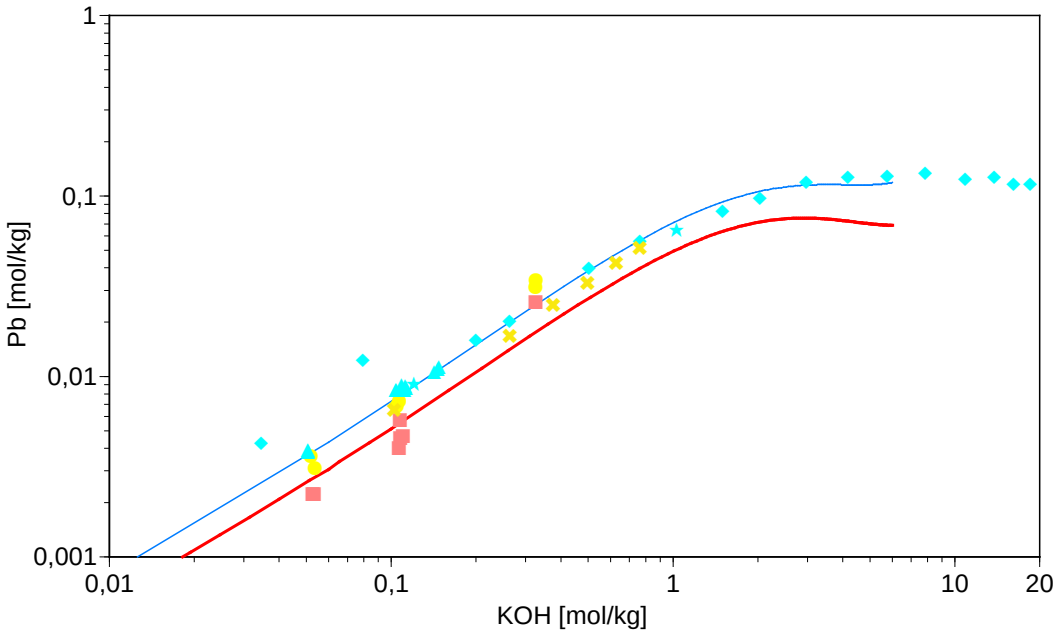
Tab. 11.7 Binäre Ionenwechselwirkungskoeffizienten für Bleihydroxo-Spezies

Ionenpaar	$\beta^{(0)}$ oder λ	$\alpha^{(1)}$	$\beta^{(1)}$	C^{γ}	Quelle
$[Pb(OH)_3]^-$ - Na^+	0,20538	2	0	-0,00663	diese Arbeit
$[Pb(OH)_3]^-$ - K^+	0,44767	2	-0,83725	-0,02074	diese Arbeit



Symbole: Lithargit (rot), Massicot (gelboliv), Bleioxidhydrat (hellblau, schwarzes Bleioxid (schwarz), Natriumplumbit (dunkelblau)
Linien: berechnete Werte für Lithargit (rot) und Bleioxidhydrat (blau)

Abb. 11.2 Löslichkeit von Bleioxy- und Bleihydroxyverbindungen in NaOH-Lösungen



Symbole: Lithargit (rot) , Massicot (gelboliv), Bleioxidhydrat (hellblau), Natriumplumbit (dunkelblau)
Linien: berechnete Werte für Lithargit (rot) und Bleioxidhydrat (blau)

Abb. 11.3 Löslichkeit von Lithargit, Massicot, Bleioxidhydrat sowie Natriumplumbit in KOH-Lösungen

11.1.8 Die Komplexe $[Pb_2OH]^{3+}$ $[Pb_3(OH)_4]^{2+}$, $[Pb_3(OH)_5]^{+}$, $[Pb_4(OH)_4]^{4+}$ und $[Pb_6(OH)_8]^{4+}$

In leicht sauren bis schwach basischen Lösungen mit einem Bleigehalt über etwa $1 \cdot 10^{-5}$ mol/kg treten neben einkernigen auch mehrkernige Hydroxokomplexe auf. In weitgehender Übereinstimmung fanden PEDERSEN (1945) OLIN (1960a, b), KAWAI et al. (1980), KOGURE et al. (1981), KANEKIYO et al. (2000) und andere folgende Gruppe in signifikanten Mengen auftretenden Verbindungen $[Pb_2OH]^{3+}$ $[Pb_3(OH)_4]^{2+}$, $[Pb_4(OH)_4]^{4+}$ und $[Pb_6(OH)_8]^{4+}$. Wir beschränken uns auch hier auf die Messungen in Perchloratmedien und zudem auf solche mit einer Ionenstärke von bis zu 0,3 mol/l. Hier können wir die Ionenaktivitätskoeffizienten der mehrkernigen Ionen näherungsweise mit dem erweiterten Debye-Hückel-Ansatz berechnen. Als Mittelwerte erhielten wie die in Tab. 11.3 (S. 313) unten aufgeführten Beträge. In gleicher Weise wurde zunächst auch die Komplexbildungskonstante für $[Pb_3(OH)_5]^{+}$ berechnet. Dieser wurde bislang nur von CRUYWAGEN und VAN DER WATER (1993) sowie SYLVA und BROWN (1980) identifiziert. Es zeigte sich, dass diesem Komplex eine so hohe Stabilität zugerechnet wird, dass sich die Löslichkeitskurven von Bleioxid oder Bleioxid-Hydrat in NaOH unterhalb von pH 10 nicht mehr nachvollziehen lassen. Die berechneten Blei-Löslichkeit werden viel zu hoch. Wir haben diesen Komplex deshalb wieder verworfen.

11.1.9 Plumbite

Wie schon oben erwähnt, bildet Bleioxid bei sehr hohen NaOH-Konzentrationen (> 20 mol/kg) ein Natriumplumbit aus. Zu analogen Verbindungen mit Kalium oder Calcium liegen uns keine Informationen vor.

11.1.10 Hydroxochlorokomplexe

Legt man eine konzentrierte NaCl-Lösung vor, die $1 \cdot 10^{-5}$ mol/l Pb enthält und fügt vorsichtig NaOH hinzu (bis etwa $1 - 2 \cdot 10^{-5}$ mol/l OH^-), so wird die Bande bei 273 nm schwächer und es entsteht ein Signal bei etwa 250 nm. Diese Bande unterscheidet sich deutlich von der Hydroxokomplexbande bei 239 – 240 nm und ist einer Hydroxochlorokomplexbande zuzuschreiben (LÉBL 1966; BECHT 1994).

Anhand polarographischer Untersuchungen zeigte CYRANOWSKA (1977), dass sich mit steigendem Chloridgehalt der Lösung der pH immer später auf das Reduktionspotential

des Pb^{2+} auswirkt, also sich immer später Hydroxochlorokomplexe bilden (Tab. 11.8). Die hieraus abgeleiteten Komplexbildungskonstanten für sechs verschiedene Hydroxochlorokomplexe dürften wegen des fehlenden spektroskopischen Nachweises von geringem Wert sein, auch weil die Existenz fünfzähliger Komplexe postuliert wird, für die es sonst keine Hinweise gibt. Zudem wurden die Messungen in ammoniakalischer Lösung durchgeführt, die selbst Komplexe mit Blei eingehen könnten. Die qualitativ wichtigste Aussage der Messungen ist, dass die beiden Komplexe $[PbCl_3(OH)]^{2-}$ und $[PbCl_2(OH)]$- bei pH 9,7 bei allen untersuchten Chloridkonzentrationen über 80% Anteil an allen Bleispezies haben.

Tab. 11.8 Beginn der Hydroxochlorokomplexbildung in chloridischen Lösungen (CYRANOWSKA 1977)

NH_4Cl-Konzentration mol/l	Bildung von Hydroxochlorokomplexen ab pH
0,5	> 6,5
2	> 7,0
4	> 8,0

Die spektroskopischen Untersuchungen von TSAI und COONEY (1976a) stützen sich im Wesentlichen auf die Auswertung der Lage der hochfrequenten „Banden“ bei 210 – 220 nm, die aber nur abgeschnittene Bandenflanken sind. Immerhin geht aus den Abbildungen hervor, dass sich die niederfrequenten Hauptbanden in 4 M NaCl beim Übergang von pH 3 auf pH 7 praktisch nicht ändern, während die hochfrequenten Bandenflanken erheblich an Höhe verlieren. Die Zuordnung dieser Bande zu $[Pb(OH)Cl_n]^{1-n}$ ist nicht nachvollziehbar. Die Autoren werten sogar die Grundbande des Pb^{2+} bei 209 nm als $PbOH^+$, das sich nach ihrer Aussage bei der starken Verdünnung von $[Pb_4(OH)_4]^{4+}$-haltigen Lösungen bilden soll.

Insgesamt ergibt sich ein uneinheitliches Bild, das auch durch eigene orientierende Messungen zunächst nicht aufgeklärt werden konnte. Zumindest in sauren bis neutralen salinaren Lösungen scheinen Hydroxochlorokomplexe keine bedeutende Rolle zu spielen.

11.1.11 Basische Chloride bei 25 °C Stabile Phasen: Übersicht

Die Phasenfolge im System PbO-$PbCl_2$-H_2O ist zuletzt von TAVERNIER und de JAEGER (1976) sowie EDWARDS et a. (1992) ausführlich untersucht und bewertet worden. Allgemein lassen sich die beobachteten Phasen mit der Formel $xPbO \cdot yPbCl_2 \cdot yH_2O$ beschreiben, wobei aus der Literatur eine Vielzahl Verbindungen bekannt sind zwischen PbO : $PbCl_2$ = 6:1 bis PbO : $PbCl_2$ = 1 : 3 (Tab. 11.9 f.). Bei 25 °C erwiesen sich nur drei Verbindungen als thermodynamisch stabil.

a) Die Verbindung $6\,PbO \cdot PbCl_2 \cdot 2\,H_2O$ wurde erstmals von CLOUTIER (1933) bei einer Titration gefunden, später auch von KIYAMA et al. (1976) sowie von EDWARDS et al. (1992) bei der Hydrolyse von $PbCl_2$-Lösungen identifiziert. Gemäß EDWARDS et al. (1992) geht die Verbindung beim Trocknen in $6\,PbO \cdot PbCl_2$ über, einem vorläufig als Chubutit bezeichneten Mineral. Ein Mineral gleicher Zusammensetzung wurde von WELLS und LARSEN (1916, zit. EDWARDS et al. 1992) als Mineral „Lorettoit“ beschrieben, später aber von WHITE (1979, zit. Edwards et al. 1992) als künstlich hergestellt entlarvt. Nichtsdestotrotz wurde es in den 1980er Jahren von SCHNORRER-KÖHLER (1986) in den antiken Schlacken von Lavrion (Griechenland) neben Hydrocerussit gefunden und neuerdings wieder von KRIVOVICHEV und BURNS (2002) synthetisiert.

b) Blixit weist die idealisierte Formel $3\,PbO \cdot PbCl_2 \cdot 3\,H_2O$ auf. Experimentell enthält es immer etwas weniger Wasser (EDWARDS et al., 1992: 2 Hydratwasser). PLEIßNER (1907) wie auch TAVERNIER und de JAEGER (1976) erhielten stattdessen $3\,PbO \cdot PbCl_2 \cdot H_2O$, das als Mineral Mereheadit bekannt ist.. Es konnte im Gegensatz zu Blixit bislang nicht synthetisieren werden.

c) Es verbleibt Laurionit, dessen Formel üblicherweise mit Pb(OH)Cl oder $PbO \cdot PbCl_2$ ausgedrückt wird. Es entsteht bei der vorsichtigen Titration neutraler bleichloridhaltiger Lösungen als erste Verbindung. Gleiche Zusammensetzung, aber andere Struktur weist Paralaurionit auf. Es ließ sich im Labor bislang nicht synthetisieren.

Tab. 11.9 Basische Bleichloride (bei 25 °C thermodynamisch stabile Verbindungen sind fett dargestellt)

Verbindung	Alternative Formel	Mineralname	Quelle/ Kommentar
$Pb_7O_6Cl_2 \cdot 2H_2O$	**$6\,PbO \cdot PbCl_2 \cdot 2H_2O$**		STRÖMHOLM (1904), synthetisiert durch KRIVOVICHEV und BURNS (2002), Gefunden auch durch EDWARDS et al. (1992), auch als Korrosionsprodukt auf bleihaltigen Kabelmänteln (SHRIER, 1963 zit. EDWARDS et al., 1992) Struktur: KRIVOVICHEV und BURNS (2002)
$Pb_7O_6Cl_2$ =	β-$6\,PbO \cdot PbCl_2$	Chubutit (noch nicht anerkannt)	Entsteht beim Trocknen von $6PbO \cdot PbCl_2 \cdot 2H_2O$ EDWARDS et al. (1992)
	α-$6\,PbO \cdot PbCl_2$	Lorettoit (als Mineral diskreditiert)	WELLS und LARSEN (1916, zit. EDWARDS et al., 1992). In Laurion-Schlacken wiedergefunden (EDWARDS et al.,1992)
$Pb_3O_2(OH)Cl$	$5\,PbO \cdot PbCl_2 \cdot H_2O$ alt: "3 PbO·PbCl2"	Damarait	Erstbeschreibung: CRIDDLE (1990, zit in SCHNORRER et al., 1992) In Lavrion: SCHNORRER et al. (1992) Chemische Formel korrigiert und Struktur neu bestimmt von: KELLER et al. (2000, 2001), Krivovichev und BRUNS (2001)
$5\,PbO \cdot PbCl_2$	$5\,PbO \cdot PbCl_2$		DÖBEREINER (o.J.) zit. In PLEIßNER (1907)
$Pb_2Cl(O,OH)_{2-x}$ x ~ 0,3 $Pb_{16}Cl_8(O,OH)_{16-x}$ x~2,6 (GABRIELSON et al., 1958)	**$3\,PbO \cdot PbCl_2 \cdot 3\,H_2O$** $3PbO \cdot PbCl_2 \cdot 2H_2O$ (idealisierte Formel nach EDWARDS et al. ,1992) $3\,PbO \cdot PbCl_2 \cdot H_2O$ (Formel nach PLEIßNER, 1907)	Blixit (orthorhombisch)	DESCHAMPS und CHARRETON (1950), CHARRETON (1956a,b,c), GABRIELSON et al. (1960), TSAI und COONEY (1976b), EDWARDS et al. (1992)
$Pb_2O(OH)Cl$	$3\,PbO \cdot PbCl_2 \cdot H_2O$	Mereheadit (monoklin)	Im Labor: PLEIßNER (1907), Erstbeschreibung: WELCH et al. (1998)
$Pb_6Cl_4(OH)_8$	$2\,PbO \cdot PbCl_2 \cdot 2\,H_2O$		TSAI und COONEY (1976b)
$Pb_3O_2Cl_2$	$2\,PbO \cdot PbCl_2$	Mendipit	SYMES und EMBREY (1977), KRIVOVICHEV und BRUNS (2001), nach EDWARDS et al. (1992)
Pb(OH)Cl	**$PbO \cdot PbCl_2 \cdot H_2O$**	Laurionit (orthorhombisch)	PLEIßNER (1907), CHARRETON (1956a) Bildet sich nach KIYAMA et al. (1976) und EDWARDS et al., 1992) bevorzugt gegenüber Paralaurionit. Erstbeschreibung: KÖCHLIN (1887) und vom RATH (1887) beide zit. MERLINO et al., (1993) Struktur: VENETOPOULOS und RENTZEPERIS (1975)

Tab. 11.9 [Forts.] Basische Bleichloride (bei 25 °C thermodynamisch stabile Verbindungen sind fett dargestellt)

Verbindung	Alternative Formel	Mineralname	Quelle/ Kommentar
Pb(OH)Cl	$PbO \cdot PbCl_2 \cdot H_2O$	Paralaurionit (Monoklin)	Erstbeschreibung: SMITH (1899 zit. MERLINO et al., 1993). Struktur: MERLINO et al. (1993)
Pb_2Cl_2O	$PbO \cdot PbCl_2$	Matlockit	RUER (1906) beim Zusammenschmelzen von $PbCl_2$ und PbO zit. Cloutier (1933)
"$Pb_3Cl_4(OH)_2$" $Pb_3Cl_4F(OH) \cdot H_2O$	$PbO \cdot 2\,PbCl_2.H_2O$	Fiedlerit	Nach EDWARDS et al. (1992) metastabile Phase. Nach MERLINO et al. (1994) fluorhaltig
$Pb_2Cl_3(OH)$ =	$PbO \cdot 3\,PbCl_2 \cdot H_2O$	Penfieldit	CHARRETON (1956a), Nach EDWARDS et al. (1992) metastabile Phase
Basische, gemischte Bleichloridsulfate			
$Pb_{10}(SO_4)Cl_2O_8$	$8\,PbO \cdot PbSO_4 \cdot PbCl_2$	Sundiusit	DUNN und ROUSE (1980)
$Pb_4(Cl,SO_4)_2O_3$	$3\,PbO \cdot PbSO_4 \cdot PbCl_2$	Mineral, noch unbenannt, monoklin	ROUSE und DUNN (1990)
$Pb_{10}(SO_4)O_7Cl_4 \cdot H_2O$	$7\,PbO \cdot PbSO_4 \cdot 2PbCl_2 \cdot H_2O$	Symesit	Erstbeschreibung: WELCH et al. (2000)

11.1.12 Laurionit Pb(OH)Cl

Die Löslichkeit von Laurionit wurde in der Vergangenheit mehrfach bestimmt. Als Methoden wurden Löslichkeitsmessungen sowie pH-Titrationen gewählt. Eine Übersicht über alle uns bekannten Arbeiten zeigt Tab. 11.10. Bei allen Arbeiten mit Titrationen fehlen wichtige Informationen zur Kalibration der pH-Elektrode in chloridhaltigen Lösungen wie auch zur Art der Berücksichtigung der Chlorokomplexbildung. Als Maß für das Erreichen eines Gleichgewichts wurde meist die Stabilisierung des pH-Wertes herangezogen, dies bedeutete Wartezeiten von maximal einigen Minuten – eher kurz für die Ausbildung homogener Kristallisate. Löslichkeitsversche stimmen in ihren Ergebnissen gut überein (PLEIßNER 1907; KARAOGLANOV und ZAGORCEV 1932; ŠVEDOV 1947: 3,8 bis $5{,}7 \cdot 10^{-4}$ mol/l) und ergeben bei Annahme der oben abgeleiten Komplexbildungskonstanten für Hydroxokomplexe Löslichkeitskonstanten im Bereich -13,7 bis -13,9. Das Niveau dieser Ableitungen ist stark vom angewendeten Modell zur Beschreibung der Hydroxokomplexe abhängig, die bei dem sich einstellenden pH um 7,5 bis zu 85 % der Speziation ausmachen.

Tab. 11.10 Löslichkeitskonstante für Laurionit (Reaktion $Pb(OH)Cl \rightleftharpoons Pb^{2+} + OH^- + Cl^-$)

Medium	Log K	Quelle/ Kommentar
18 °C, Löslichkeit $3{,}8 \cdot 10^{-4}$ mol/l (3Tage)	**-13,93**	PLEIßNER (1907) neu ausgewertet unter der Annahme, dass Löslichkeit bei 25 °C gleich.
17 °C, Löslichkeit $4{,}37 \cdot 10^{-4}$ mol/l	**-13,83**	KARAOGLANOV und ZAGORCEV (1932) neu ausgewertet unter der Annahme, dass Löslichkeit bei 25 °C gleich
25 °C, Löslichkeit $5{,}47 \cdot 10^{-4}$ mol/l (6 Stunden)	**-13,68**	ŠVEDOV (1947) neu ausgewertet
Raumtemp.	*-13,7*	DESCHAMPS und CHARRETON (1951) Titration: pH-Kalibration
17 °C, I = 0,1-0,7	**-13,7**	CHARRETON (1956a, b, c) Titration: pH-Kalibration
var I→0	*-13,27 ± 0,07*	DANILOV et al. (1974) Berechnet aus dem Beginn der Fällung bei pH-Titration. Schlecht dokumentiert
I= 1 M NaClO4, var I→ 0	-13,377 ± 0,014	NÄSÄNEN und LINDELL (1976), Bei I = 1M $NaClO_4$ und variabler Ionenstärke
	-12,67	TOPTYGINA et al. (1984). Nach Fällung mit $Ca(OH)_2$ und einigen Stunden Warten. Hydroxokomplexbildung nicht berücksichtigt. Neuauswertung nicht möglich, da Versuchsdaten nicht angegeben
var (0,01 bis 0,09 M NaCl)	**-13,6 ± 0,1**	SAVENKO und ŠATALOV (2000) CO_2-Ausschluss nicht dokumentiert, bei beobachteten pH-Werten aber auch ohne Bedeutung
	-13,7 ± 0,1	**Mittelwert (ohne kursive Daten)**

Der Wertebereich stimmt auch gut mit von den anderen Autoren (DESCHAMPS und CHARRETON 1951; CHARRETON 1956a, b, c; SAVENKO und ŠATALOV 2000) aus Titrationen und Löslichkeitsversuchen in NaCl-Lösungen abgeleiteten Werten überein.

Hierzu im Widerspruch steht der Wert von NÄSÄNEN und LINDELL (1976) in Höhe von -13,377 ± 0,014. Sie bestimmten die Wasserstoffkonzentration in leicht sauren 1 M $NaClO_4$-Lösungen, die im Gleichgewicht mit PbCl(OH) standen. Letztlich beruht die von ihnen angegebene Löslichkeitskonstante bei I = 0 auf einer Extrapolation ihrer auch bei anderen Ionenstärken bestimmten Löslichkeitskonstante. Ähnlich niedrig liegt der aus einer Titration abgeleitete Wert von DANILOV et al. (1974). Er bleibt wegen der sehr spärlichen Dokumentation der Messdaten unberücksichtigt. Wegen fehlender Messdaten wird auch die sehr viel niedriger liegende Konstante von TOPTYGINA et al. (1984) nicht einbezogen.

Als Mittelwert ergibt sich für Laurionit eine Löslichkeitskonstante von

$$\log K = -13{,}7$$

Es gibt noch eine weitere Verbindung gleicher Zusammensetzung, aber anderer Struktur, das monokline Paralaurionit (vgl. MERLINO et al. 1993). Es wird in der Natur zum Teil neben, zum Teil ohne Laurionit angetroffen. Eine Synthese ist bislang nicht gelungen, so dass unklar bleibt, ob Paralaurionit eventuell die stabilere Phase der beiden Dimorphe ist. Der einzige Reaktionsweg, der unter anderem auch Paralaurionit produziert, ist die photochemische Zersetzung von Mendipit (EDWARDS et al. 1992).

11.1.13 Blixit und Mereheadit – $3\,PbO{\cdot}PbCl_2{\cdot}x\,H_2O$

Aus den bislang durchgeführten Titrationsversuchen ging eindeutig hervor, dass sich nach Laurionit bei weiterer Hydroxidzugabe ein basisches Bleichlorid mit dem Verhältnis $PbO:PbCl_2$ von 3:1 bildet. Strittig bleibt der Wassergehalt. PLEIßNER (1907), TAVERNIER und DE JAEGER (1976) sowie KIYAMA et al. (1976) fanden zwischen 1,2 %, 1,69 % bzw. 1,9 Gew.-% H_2O je Formeleinheit, was etwa 0,6 – 1,0 mol H_2O entspricht. GABRIELSON et al. (1960), die das Mineral Blixit erstmals beschrieben, berichten hingegen von etwa 0,8 Gew.-% oder 0,4 H_2O je Formeleinheit. Nach WELCH et al. (1998) wird der gleiche Wassergehalt (0,7 Gew.-%) bei Mereheadit gefunden, einem sehr seltenen Mineral gleicher chemischer Zusammensetzung. Es wurde bei Laborversuchen bislang nicht gefunden (EDWARDS et al. 1992). Bei Blixit und Mereheadit ist der Charakter des gebundenen Wasser nicht eindeutig geklärt (an diskreten Gitterpositionen oder diffus im Gitter verteilt). Sowohl WELCH et al. (1998) als auch GABRIELSON et al. (1960) konnten nicht ausschließen, dass die Reinform von Mereheadit bzw. Blixit tatsächlich wasserfrei ist. Wir gehen in unseren Betrachtungen aufgrund der Messdaten von PLEIßNER (1907), GABRIELSON et al. (1960), TAVERNIER und DE JAEGER (1976) und KIYAMA et al. (1976) zunächst davon aus, dass es sich bei den in den Titrationsversuchen gefundenen Phasen um Blixit mit der Formel $3\,PbO{\cdot}PbCl_2{\cdot}H_2O$ handelt.

In der Literatur finden sich insgesamt fünf Arbeiten, die sich mit der Löslichkeit von Verbindungen des Typs $3\,PbO{\cdot}PbCl_2{\cdot}nH_2O$ beschäftigen (Tab. 11.11). Die Dokumentation der Messdaten ist in allen Fällen recht dürftig. Stets gibt es Unsicherheiten über die Identität des Bodenkörpers im Gleichgewicht, der Lösungskonzentration oder der Temperatur.

Tab. 11.11 Löslichkeitskonstante für Blixit (Reaktion $3\,PbO{\cdot}PbCl_2{\cdot}H_2O + H_2O \rightleftharpoons 4\,Pb^{2+} + 6\,OH^- + 2\,Cl^-$)

Medium	log K	Quelle/ Kommentar
18 °C, Löslichkeit $2{,}5{\cdot}10^{-5}$ mol/l 3d	*-62,6*	PLEIßNER (1907) neu ausgewertet unter der Annahme, dass Löslichkeit bei 25 °C gleich.
17 °C	*-66,4*	CHARRETON (1956a,b,c) Löslichkeit und potentiometrisch (Cl)
Raumtemp.	*-68*	DESCHAMPS und CHARRETON (1950,1951) Bestimmung der Löslichkeit und der Cl-Aktivität
I = 0,141-0,191	**-61,8**	NÄSÄNEN und LINDELL (1978) Neu ausgewertet. Die Autoren geben $3\,PbO{\cdot}PbCl_2{\cdot}3\,H_2O$ als Zusammensetzung und für I = 0 für log K = -67,8 an.
	-64,5 ± 0,2	EDWARDS et al. (1992): Gleichgewicht Laurionit-Blixit. pH-Kalibration unklar. Angegebene pH-Werte umgerechnet auf $-\log c_H$
	-61,8	**Empfohlener Wert**

Die wichtigsten Hinweise lieferten EDWARDS et al. (1992), die zeigten, dass in einer Lösung mit etwa 0,43 bis 0,46 mol/kg NaCl die gleichzeitige Anwesenheit von Laurionit und Blixit einen gemessenen pH-Wert um 8,4 bis 8,6 erzeugt. Bei dieser NaCl-Konzentration entspricht der mit einer üblichen Einstab-pH-Elektrode gemessene "pH-Wert" in etwa dem $-\log c_H$-Wert. Unter diesen Umständen lässt sich die Löslichkeitskonstante für Blixit K_B gemäß der Beziehung

$$\frac{K_B}{K_L^4} = \frac{a_{Pb^{2+}}^4\; a_{OH^-}^6\; a_{Cl^-}^2}{a_{Pb^{2+}}^4\; a_{Cl^-}^4\; a_{OH^-}^4\; a_W^2} = \frac{a_{OH^-}^2}{a_{Cl^-}^2\; a_W^2} \qquad (11.10)$$

$$K_B = \frac{a_{OH^-}^2\; K_L^4}{a_{Cl^-}^2\; a_W^2} \qquad (11.11)$$

bestimmen zu

$$-\log K_B = -64{,}5 \pm 0{,}2$$

Mit anderen Löslichkeitskonstanten (Tab. 11.11) lassen sich die Versuchsergebnisse von EDWARDS et al. (1992) nicht erklären. Gleichartige Messungen führten NÄSÄNEN und LINDELL (1976) durch. Eine Neuauswertung ihrer Messergebnisse führt zu einer Löslichkeitskonstante von

$$-\log K_B = -61{,}8 \pm 0{,}1$$

Diese Löslichkeitskonstante erklärt die Messungen von NÄSÄNEN und LINDELL (1976) sehr gut, nicht aber die von EDWARDS (1992). Es macht keinen Sinn, hier einen Mittelwert zu bilden, da zwischen den beiden Arbeiten fundamentale Unterschiede bestehen müssen, die möglicherweise in der pH-Messung begründet sein könnten. Wegen der größeren experimentellen Basis und der besseren Dokumentation entscheiden wir uns für den Wert von NÄSÄNEN und LINDELL (1976).

11.1.14 $6\,PbO{\cdot}PbCl_2{\cdot}2\,H_2O$

Mit $6\,PbO{\cdot}PbCl_2{\cdot}2\,H_2O$ wurde von KIYAMA et al. (1976), TAVERNIER und DE JAEGER (1976) sowie von EDWARDS et al. (1992) das bislang letzte thermodynamisch stabile basische Bleichlorid gefunden Es bildet sich bei pH-Werten um 11. In der Natur wurde es bislang nur in der wasserfreien Form als Chubutit bzw. Lorettoit gefunden (vgl. Tab. 11.9). Die ersten Löslichkeitsbestimmungen wurden von KIYAMA et al (1976) mit gealterten Feststoffsuspensionen durchgeführt. Leider fehlen in ihrem Artikel wesentliche Informationen zur Zusammensetzung der bei verschiedenen pH-Werten erhaltenen Gleichgewichtslösungen. Diese lassen sich nur indirekt aus den Textangaben und den graphischen Ergebnisdarstellungen ableiten. Unter diesen Umständen ergibt sich für die Löslichkeitskonstante von $6\,PbO{\cdot}PbCl_2{\cdot}2\,H_2O$ ein Wert um

$$\log K(6\,PbO{\cdot}PbCl_2{\cdot}2vH_2O) = -108 \pm 2$$

Die einzige weitere Löslichkeitsbestimmung liegt bei EDWARDS et al. (1992) vor. Eine Neuauswertung ihrer angegeben Messwerte führt bei Anwendung der oben abgeleiteten Komplexbildungskonstanten für die Bleihydroxokomplexe zu einer Löslichkeitskonstante von

$$\log K(6\,PbO{\cdot}PbCl_2{\cdot}2\,H_2O) = -108{,}7$$

Beide Ableitungen führen also zu miteinander konsistenten Resultaten. Wegen der besseren Dokumentation geben wir dem Wert aus EDWARDS et al. (1992) den Vorzug. Mit diesem lassen sich zwar die Löslichkeitsversuche von KIYAMA et al. (1976) und EDWARDS et al. (1992) gut nachvollziehen, nicht aber die Lage des Gleichgewichts-pH beim Vorliegen von Blixit und $6\,PbO{\cdot}PbCl_2{\cdot}2\,H_2O$. Ihre Löslichkeitsversuche ergaben bei einer Hintergrundsalzkonzentration von 0,025 mol/kg NaCl einen pH-Wert um 11,28, bei dem $6\,PbO{\cdot}PbCl_2{\cdot}2\,H_2O$ instabil gegenüber einer Umwandlung in Blixit sein sollte. KIYAMA et al. (1976) gaben für eine Lösung mit etwa 0,034 mol/l NaCl einen

Umwandlungs-pH von etwa 11,2 an. Mit unseren Löslichkeitskonstanten ergäbe sich ein Gleichgewichts-pH bei Anwesenheit beider Phasen von etwa 11,8. Das Gleichgewicht Blixit-6 $PbO \cdot PbCl_2 \cdot 2\,H_2O$ bedarf daher einer nochmaligen Untersuchung.

11.1.15 Weitere basische Bleichloride

Insbesondere in der mineralogischen Literatur wird über weitere basische Bleichloride berichtet. Zum großen Teil handelt es sich um natürlich auftretende, meist sehr selten anzutreffende Verbindungen. Viele basische Bleichloride wurden als Verwitterungsprodukte antiker Bleischlacken in Lavrion (Griechenland) und später auch Baratti (Italien; FRANZINI et al. 1992a, b) gefunden. Sie werden häufig auch als Korrosionsprodukte auf Blei in mariner Umwelt angetroffen. Eine Übersicht gibt Tab. 11.9. Die Bildungsbedingungen dieser Verbindungen sind häufig unklar. In vielen Fällen dürften auch kinetische Hemmungen dazu beitragen, dass diese Phasen noch nicht in andere, stabilere umgewandelt wurden. Ein gutes Beispiel ist Mendipit. Es tritt bei der Titration bleihaltiger, chloridreicher Lösungen bei 25 °C nicht auf, wohl aber bei 60 °C. Eine direkte Synthese ist erst ab 29 °C möglich. Einmal hergestelltes Material wandelt sich bei 25 °C aber nicht weiter um, was thermochemische Untersuchungen bei dieser Temperatur ermöglicht (siehe EDWARDS et al. 1992).

Einige weitere Verbindungen fanden MILJUTINA und TARABAJEV (1958), die bei der Titration einer Lösung von $PbCl_2$ (0,064 mol/kg) in NaCl (300 g/l, etwa 5,5 mol/kg) Phasenzusammensetzungen zwischen $PbO \cdot 5\,PbCl_2 \cdot H_2O$, $3\,PbO \cdot 4\,PbCl_2 \cdot 3\,H_2O$ sowie $4\,PbO \cdot 3\,PbCl_2 \cdot 4\,H_2O$ beobachteten. Diese Daten sind aber anzuzweifeln, da die Autoren jeweils nur sechs Stunden als Gleichgewichtseinstellungszeit angenommen haben. Wahrscheinlich hatten die Autoren eher Gemische der schon von PLEIßNER (1907) bestimmten Phasen in der Hand.

Ebenso fraglich ist die von TSAI und COONEY (1976b) synthetisierte Verbindung $Pb_6Cl_4(OH)_8 = 2\,PbO \cdot PbCl_2 \cdot 2\,H_2O$ Sie soll das Komplexion $[Pb_6(OH)_8]^{4+}$ enthalten. Ihre gelbe Farbe weist möglicherweise auf eine Verunreinigung mit Nitrat hin, das bei der Synthese des zugrundeliegenden Bleihydroxids verwendet wurde.

Penfieldit und Fiedlerit wurden zwar gelegentlich als Mineralphasen auf antiken Bleiobjekten gefunden, ihre Synthese im Labor scheiterte aber bislang. Aus diesen und aus anderen Gründen gehen EDWARDS et al. (1992) davon aus, dass Laurionit gegenüber Penfieldit und Fiedlerit thermodynamisch stabil ist.

MERLINO et al. (1994) konnten zeigen, dass Fiedlerit aus Laurion zusätzlich Fluor enthält und nicht die bislang angenommene Formel $Pb_3Cl_4(OH)_2$, sondern $Pb_3Cl_4F(OH)\cdot H_2O$ aufweist. Dieses könnte ein Grund sein, weshalb frühere Syntheseversuche scheiterten

Nach SCHOLDER und PÄTSCH (1934) lassen sich aus hochkonzentrierten Laugen (> 50 Gew.-% NaOH) wohldefinierte Hydroxoplumbite herstellen, in denen ein Hydroxid durch Chlorid ersetzt ist: $Pb_2Na_4Cl(OH)_7$. Je Bleiatom sind also 3 oder 4 Hydroxylionen gebunden. Hieraus schließen SCHOLDER und PÄTSCH auf die Existenz eines Ions $Pb(OH)_4^{2-}$ zumindest in hochkonzentrierten Lösungen. In einer weiteren Verbindung mit Barium wird sogar eine Koordinationszahl von sechs erreicht.

Vor wenigen Jahren wurden drei komplexer zusammengesetzte basische Bleichloride entdeckt, die außerdem noch Sulfat enthalten: Symesit, Sundiusit und ein noch nicht benanntes Mineral. Sie sind in Tab. 11.9 aufgeführt. Da über Synthesewege oder thermodynamische Daten nichts bekannt ist, bleibt es an dieser Stelle bei einer Aufzählung.

11.2 Sulfatische Systeme

11.2.1 Basische Bleisulfate: Übersicht

Basische Bleisulfate spielen eine besondere Rolle bei der Herstellung von Bleiakkumulatoren (Curing-Prozess). Sie beeinflussen erheblich die Leistungsfähigkeit der Batterien. Während tribasisches Bleisulfat ($3\,PbO\cdot PbSO_4$) Hauptbestandteil der negativen Gitterplatten ist, ist tetrabasisches Bleisulfat ($4\,PbO\cdot PbSO_4$) das erwünschte Ausgangsprodukt für die Fertigstellung der positiven Gitterplatten. Während $4\,PbO\cdot PbSO_4$ im Rahmen einer Festkörperreaktion unter Beibehaltung des Kristallgitters zu PbO_2 oxidiert werden kann, führt die Oxidation von neutralem Bleisulfat zu einer irreversiblen Kristallgitterzerstörung und damit zu Kapazitätsverlusten oder zur Passivierung der positiven Elektrode.

PLEIßNER (1907) fand in einer sorgfältigen Studie nur zwei bei 18 °C stabile Verbindungen: $PbO\cdot PbSO_4$ (Lanarkit) sowie $3\,PbO\cdot PbSO_4\cdot H_2O$. Die gleichen Salze fand auch CHARRETON bei 17 °C, für letzteres gab er aber als Formel $3\,PbO\cdot PbSO_4$ an (aber als $3\,PbO\cdot PbSO_4\cdot H_2O$ interpretierbar: vgl. BODE und VOSS 1959). $3\,PbO\cdot PbSO_4\cdot n\,H_2O$

wird auch bei der Korrosion von Blei in marinen Sedimenten gefunden (z. B.: BECCARIA et al., 1982: auf antiken Bleiplatten).

Tetrabasisches Bleisulfat tritt erst ab ca. 60 °C auf, unterhalb dieser Temperatur bildet sich $3\,PbO{\cdot}PbSO_4$ zusammen mit PbO (SCHAUMBERG, 1987). Weiterhin existiert noch ein dibasisches Bleisulfat $2\,PbO{\cdot}PbSO_4$, das aber unterhalb 450 °C instabil ist und in $PbO{\cdot}PbSO_4$ und $4\,PbO{\cdot}PbSO_4$ zerfällt (LANDER 1949; ESDAILE 1966; JONES und ROTHSCHILD 1958; BILLHARDT 1970).

Interessant ist der Hinweis, dass bei 80 °C die Art der zugesetzten Bleimodifikation (tetragonales oder orthorhombisches PbO) über die Art des bei der Reaktion mit H_2SO_4 zuerst gebildeten basischen Bleisulfates entscheidet. Zunächst $3\,PbO{\cdot}PbSO_4{\cdot}H_2O$ bei tetragonalem Bleioxid, aber $PbO{\cdot}PbSO_4$ bei orthorhombischem PbO. In beiden Fällen ist $4\,PbO{\cdot}PbSO_4$ die letztlich stabile Phase (ILIEV und PAVLOV 1979).

Tab. 11.12 Basische Bleisulfate, bei 25 °C thermodynamisch stabile Verbindungen sind fett dargestellt

Alternative Formel	Mineralname	Quelle/ Kommentar
$4\,PbO{\cdot}PbSO_4$		ILIEV und PAVLOV (1979), STEELE und PLUTH (1998). Bildet sich erst oberhalb 60 °C.
$3\,PbO{\cdot}PbSO_4{\cdot}H_2O$		STRÖMHOM (1904), PLEIßNER (1907). STEELE et al. (1997)
$3\,PbO{\cdot}PbSO_4$		
$2\,PbO{\cdot}PbSO_4$		LANDER, 1949. Stabil erst oberhalb 450 °C
$PbO{\cdot}PbSO_4$	Lanarkit	PLEIßNER (1907), CHARRETON (1956a,b)

11.2.2 $PbO{\cdot}PbSO_4$ (Lanarkit) und $3\,PbO{\cdot}PbSO_4{\cdot}H_2O$

Die Löslichkeit von $PbO{\cdot}PbSO_4$ wurde zuerst von PLEIßNER (1907) untersucht. Unter der Annahme, dass sich die von ihm bestimmte Löslichkeit bei 18 °C nicht wesentlich von der bei 25 °C unterscheidet, lässt sich aus seinen Messwerten eine Löslichkeitskonstante von -26,9 ableiten.

Eine weitergehende Untersuchung legte CHARRETON (1956a,b) bei 17 °C vor. Er bestimmte den pH-Wert von Lösungen, die sowohl mit Anglesit ($PbSO_4$), als auch mit $PbO{\cdot}PbSO_4$ im Gleichgewicht standen. Hier gilt

$$\frac{K_{1:1}}{K_A^2} = \frac{a_{Pb^{2+}}^2 a_{OH^-}^2 a_{SO_4^{2-}}}{a_{Pb^{2+}}^2 a_{SO_4^{2-}}^2 a_W} = \frac{a_{OH^-}^2}{a_{SO_4^{2-}} a_W} \qquad (11.12)$$

Setzt man hier als Löslichkeitskonstante für Anglesit (K_A) einen Wert von -7,843 ein (HAGEMANN 1999), so erhält man für $PbO \cdot PbSO_4$ die Löslichkeitskonstante

$\log K_{1:1} = -27{,}49.$

Zur Löslichkeit von $3\,PbO \cdot PbSO_4 \cdot H_2O$ liegen Daten von denselben Autoren vor. Aus den Löslichkeitsversuchen von PLEIßNER (1907) lässt sich analog zum obigen Fall eine Löslichkeitskonstante von -58,6 ableiten. CHARRETON (1956a, b) untersuchte das Phasengleichgewicht $PbO \cdot PbSO_4$/ $3\,PbO \cdot PbSO_4$. Schon BODE und VOSS (1959) wiesen aber darauf hin, dass die Analysedaten von CHARRETON (1956a, b) auf eine Zusammensetzung $3\,PbO \cdot PbSO_4 \cdot H_2O$ hindeuten.

Berücksichtigt man bei der von ihm durchgeführten Rechnung die neu bestimmte Löslichkeitskonstante für $PbO \cdot PbSO_4$ (s. o.), so erhält man für $3\,PbO \cdot PbSO_4 \cdot H_2O$

$\log K_{3:1} = -63{,}7$

Wir übernehmen in beiden Fällen die Werte von CHARRETON (1956a, b) wegen der größeren Messdatenbasis und der größeren Verlässlichkeit von Drei-Phasen-Gleichgewichten gegenüber einfachen Löslichkeitsexperimenten. Die genaue Kenntnis der Speziation von Blei wird für die Auswertung von Versuchen mit mehreren Festphasen wie bei Charreton nicht benötigt. Nicht berücksichtigt wurden die aus thermochemischen Hochtemperaturdaten abgeleiteten Daten von DERRICHE und PERROT (1976), NORWISZ (1984) und KELLOGG (1989).

Tab. 11.13 Löslichkeitskonstante für $PbO \cdot PbSO_4$ (Reaktion $PbO \cdot PbSO_4 + H_2O \rightleftharpoons 2\,Pb^{2+} + 2\,OH^- + SO_4^{2-}$)

Medium	log K_c	log K	Quelle/ Kommentar
18 °C, Löslichkeit $2{,}5 \cdot 10^{-5}$ mol/l 3d		-26,9	PLEIßNER (1907) Löslichkeit neu ausgewertet durch Speziationsrechnung Komplexbildungskonstanten aus dieser Arbeit
17 °C		**-27,49 (empfohlen)**	CHARRETON (1956a,b,c) Löslichkeit und potentiometrisch (Cl). Korrigiert durch Bezug auf Löslichkeitskonstante für Anglesit (HAGEMANN, 1999)

Tab. 11.14 Löslichkeitskonstante für $3\,PbO \cdot PbSO_4 \cdot H_2O$ (Reaktion $3\,PbO \cdot PbSO_4 \cdot H_2O + 2\,H_2O \rightleftharpoons 4\,Pb^{2+} + 6\,OH^- + SO_4^{2-}$)

Medium	log K_c	log K	Quelle/ Kommentar
18 °C, Löslichkeit $2{,}5 \cdot 10^{-5}$ mol/l 3d		-58,6	PLEIßNER (1907) Löslichkeit neu ausgewertet durch Speziationsrechnung Komplexbildungskonstanten aus dieser Arbeit
17 °C		**-63,65 (empfohlen)**	CHARRETON (1956a, b, c) Löslichkeit . Korrigiert durch Bezug auf Löslichkeitskonstante für Anglesit (HAGEMANN, 1999)

11.3 Bleicarbonat und Bleicarbonatokomplexe

11.3.1 Carbonato- und Carbonatohydroxokomplexe

Nach übereinstimmenden Untersuchungen mehrerer Autoren bildet Blei in wässrigen Lösungen zwei Komplexe mit Carbonat: $[PbCO_3]^0$ sowie $[Pb(CO_3)_2]^{2-}$ (u. a. BILINSKI et al. 1976, SIPOS et al. 1977). Der Befund von FROMAGE und FIORINA (1969) über die Bildung eines Tricarbonatokomplexes $[Pb(CO_3)_3]^{4-}$ oberhalb von 0,4 mol/l CO_3^{2-} fand sonst keine weitere Bestätigung, obwohl es einige Messungen bei so hohen Carbonatkonzentrationen gab, so z. B. FERRI et al. (1987b). Diese schlossen aufgrund ihrer potentiometrischen Messungen in einer Lösung mit 1 mol/l CO_3^{2-} stattdessen auf die Existenz eines Bleicarbonatohydroxokomplexes, der in nichtsalinaren, carbonathaltigen natürlichen Wässern den Hauptteil der Speziation ausmachen kann (BRUNO 1990).

Eine Übersicht über frühere Messungen zeigt Tab. 11.15. Die Komplexbildung wurde vor allem polarographisch und potentiometrisch untersucht. Zur Auswertung der Löslichkeitsmessungen wird die Löslichkeitskonstante von Bleicarbonat (Cerussit) benötigt. Hier greifen wir zurück auf die Messungen von BLINSKI und SCHINDLER (1982). Sie untersuchten die Löslichkeit von Cerussit in sauren Lösungen konstanter Ionenstärke (0,3 M $NaClO_4$) und unter Anwendung verschiedener CO_2-Drücke. Unter diesen Bedingungen liegt Blei ausschließlich als freies Kation vor. Die Ionenaktivitätskoeffizienten wurden mit dem SIT-Modell und den Wechselwirkungskoeffizienten aus Ciavatta (1980) bestimmt. Der Berechnungsgang ist in Tab. 11.15 zusammengefasst. Er führt zu einer Löslichkeitskonstante für Cerussit von

$$\log K\ (PbCO_3) = -13{,}60.$$

Tab. 11.15 Ableitung der Löslichkeitskonstante von $PbCO_3$ (Cerussit) aus den Arbeiten von BILINSKI und SCHINDLER (1982)

Reaktion	Wert (log K)	Quelle
$PbCO_{3(s)} + 2\ H^+ \rightleftharpoons Pb^{2+} + CO_{2(g)} + H_2O$	5,20 (molar, 0,3 M $NaClO_4$)	BILINSKI und SCHINDLER (1982)
$CO_{2(g)} + H_2O \rightleftharpoons H^+ + HCO_3^-$	-7,53 (molar, 0,3 M $NaClO_4$)	BILINSKI und SCHINDLER (1982)
$PbCO_{3(s)} + H^+ \rightleftharpoons Pb^{2+} + HCO_3^-$	-2,33 (molar, 0,3 M $NaClO_4$)	Diese Arbeit. Basis: BILINSKI und SCHINDLER (1982)
$PbCO_{3(s)} + H^+ \rightleftharpoons Pb^{2+} + HCO_3^-$	-3,26 (molal, I=0)	Diese Arbeit. Basis: BILINSKI und SCHINDLER (1982)
$HCO_3^- \rightleftharpoons H^+ + CO_3^{2-}$	-10,3392 (molal, I=0)	Harvie et al. (1984)
$PbCO_{3\ (s)} \rightleftharpoons Pb^{2+} + CO_3^{2-}$	**-13,60** (molal, I=0)	Diese Arbeit. Basis: BILINSKI und SCHINDLER (1982)

Für die Bestimmung der Komplexbildungskonstanten wurden wurden die Messungen von BYRNE (1981) in unbehandeltem Meerwasser nicht berücksichtigt, da die genaue Zusammensetzung des Meerwassers nicht angegeben wurde. Die Komplexbildungskonstante für $[PbCO_3]^0$ von BILINSKI und SCHINDLER (1982) weicht stark von den anderen Literaturwerten ab. Sie beruht im Wesentlichen auf einem einzigen Löslichkeitsdatum und wird bei der Mittelwertbildung nicht mit einbezogen.

Nicht betrachtet wurden auch die vielen in Kompilationen aufgenommenen „empfohlenen“ Werte, die selbst häufig nicht etwa Messdaten entstammen, sondern nur Mittelwerte anderer Kompilationen sind. Ein solches Beispiel sind die viel verwendeten Werte aus WHITFIELD und TURNER (1980), die jeweils einen Mittelwert der Kompilationen

von ZIRINO und YAMAMOTO (1972), LU und CHEN (1977), STUMM und BRAUNER (1975), SCHINDLER (1975), DYRSSEN und WEDBORG (1974) sowie dem Messwert von SIPOS et al. (1977).

Unter diesen Umständen ergeben sich als Mittelwert der in Tab. 11.17 genannten Messungen folgende Komplexbildungskonstanten:

$\log \beta_1 = 7{,}12 \qquad (Pb^{2+} + CO_3^{2-} \rightleftharpoons [PbCO_3]^0)$

$\log \beta_2 = 10{,}21 \qquad (Pb^{2+} + 2CO_3^{2-} \rightleftharpoons [Pb(CO_3)_2]^0)$

Für den Hydroxocarbonatokomplex $[PbCO_3(OH)]^-$ erhielten wir auf der Basis der Arbeiten von Ferri et al. (1987b)

$\log \beta_{1,1} = 12{,}9 \qquad (Pb^{2+} + CO_3^{2-} + OH^- \rightleftharpoons [PbCO_3(OH)]^-)$

Damit wäre der Komplex so stark, dass er bei zahlreichen früher vorgenommenen Bestimmungen der Komplexbildung von Bleicarbonatokomplexen gestört hätte. Insbesondere die Festlegung von β_2 für $[Pb(CO_3)_2]^{2-}$ wäre mit großen Zweifeln behaftet.

Auch führt die Einführung von $[PbCO_3(OH)]^-$ zu erheblichen Inkonsistenzen. So lassen sich die Cerussit-Löslichkeiten von BILINSKI und MARKOVIĆ (1977) sowie BILINSKI und SCHINDLER (1982) in KNO_3- bzw. $NaClO_4$-Lösungen bei Carbonatkonzentrationen zwischen 10^{-7} und 10^{-1} mol/l nicht erklären, weil bei der Mitberücksichtigung dieses Komplexes in Modellrechnungen stark überhöhte Bleikonzentrationen erhalten werden (etwa 2 – 3 mal zu hoch). Die beste Anpassung wird erhalten, wenn man den Komplex $[PbCO_3(OH)]^-$ ausschließt.

Die Existenz des Komplexes $[PbCO_3(OH)]^-$ und seine Stabilität müssen nochmals einer genaueren Überprüfung unterzogen werden.

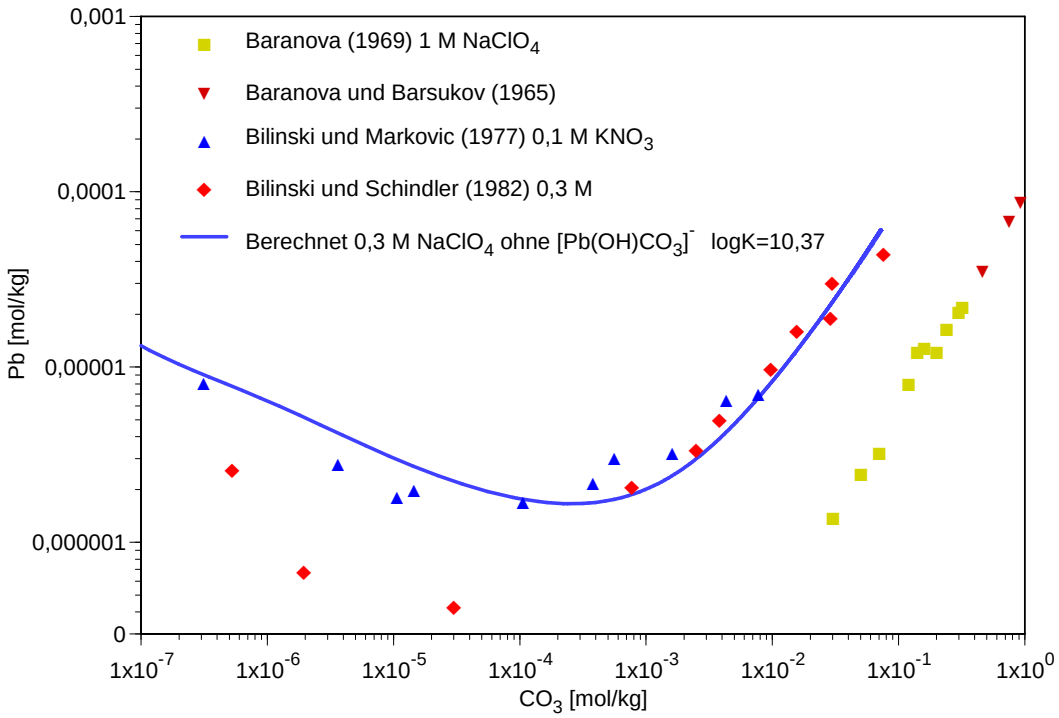


Abb. 11.4 Löslichkeit von Cerussit in carbonathaltigen Lösungen

Es war nicht möglich, analog zum System Natriumcarbonat-Cadmiumcarbonat Wechselwirkungskoeffizienten für das Ionenpaar Na+, $[Pb(CO_3)]^{2-}$ abzuleiten. Zur Auswertung würden sich prinzipiell Löslichkeitsversuche von $PbCO_3$ in Na_2CO_3-Lösungen anbieten. Wie jedoch schon AUERBACH und PICK (1913) zeigen konnten, wandelt sich Cerussit durch Einwirkung von Natriumcarbonat in Hydrocerussit $2PbCO_3 \cdot Pb(OH)_2$ oder basisches Natriumbleicarbonat um. Auch aus den Löslichkeiten dieses basischen Salzes in Natriumcarbonatlösungen würden sich Ionenwechselwirkungskoeffizienten ableiten lassen. Bei den vorliegenden Arbeiten mit ausreichend hohen Natrium- oder auch Kaliumcarbonatkonzentrationen (BARANOVA und BARSUKOV 1965; BARANOVA, 1968; PATTERSON et al. 1977) wurde als Bodenkörper $PbCO_3$ angegeben, der unter den gewählten Randbedingungen thermodynamisch nicht stabil ist. Eine Auswertung musste also unterbleiben. Zudem fällt auf, dass die Löslichkeitsdaten von BARANOVA und BARSUKOV, 1965 sowie BARANOVA 1968 nicht in Übereinstimmung mit den Löslichkeitsmessungen von BILINSKI und MARKOVIĆ (1977) sowie BILINSKI und SCHINDLER (1982) zu bringen sind. Die Messdaten fallen eine Größenordnung zu niedrig aus.

11.3.2 Hydrogencarbonatokomplexe

BARANOVA und Mitarbeiter (1965, 1967, 1968) sowie FROMAGE und FIORINA (1969) postulierten aufgrund potentiometrischer Messungen Hydrogencarbonatokomplexe $[Pb(HCO_3)_n]^{2-n}$ mit n = 1…4. BILINSKI et al. (1976) konnten aber zeigen, dass die Messdaten von BARANOVA auch mit Hilfe von Carbonatokomplexen interpretiert werden können. SHIRAI (1961) berichtet über das Auftreten eines Komplexes $[Pb(OH)_2(HCO_3)_2]^{2-}$, dessen Summeformel wohl eher als $[Pb(CO_3)_2]^{2-}(aq)$ aufzufassen ist.

Später erneuerte NÉHER-NEUMANN (1992) den Anspruch, zumindest in bleireichen, sauren Lösungen einen schwachen Hydrogencarbonatokomplex gefunden zu haben. Es bleiben aber Zweifel: Die Messungen wurden in Lösungen verhältnismäßig hoher Blei-Konzentrationen vorgenommen (0,2 bis 0,7 M). Die abgeleitete Komplexbildungskonstante weist eine lineare Abhängigkeit von der Bleikonzentration auf. Dieser Zusammenhang lässt sich auch als bloße konzentrationsabhängige Ionenwechselwirkung ohne Ausbildung einer kovalenten Komplexbindung beschreiben. Auch die Tatsache, dass in Lösungen mit geringer Bleikonzentration bislang ein eindeutiger Hinweis auf Hydrogencarbonatokomplexe fehlt, lassen Zweifel an den Schlüssen von NÉHER-NEUMANN (1992) aufkommen. Aufgrund der bisherigen Literaturdaten schließen auch BYRNE (1981), SIPOS et al. (1977) sowie BILINSKI und SCHINDLER (1982) die Bildung signifikanter Mengen eines Hydrogencarbonatokomplexes aus. Aus diesen Gründen verzichten wir auf die Ableitung einer Komplexbildungskonstante und schließen Hydrogencarbonatokomplexe aus unserem Modell zunächst aus.

Tab. 11.16 Früher bestimmte molare Bildungskonstanten (log $K_{m,n}$) von Bleicarbonato- und Bleicarbonatohydroxokomplexen (Bildungsreaktion $m\,Pb^{2+} + n\,CO_3^{2-} + p\,OH^- \rightleftharpoons [Pb_m(CO_3)_n(OH)_p]^{2m-2n-p}$)

Medium	[PbCO3]0 log K1	[Pb(CO3)2]2- log K2	[PbHCO3]+ log K1	[PbCO3(OH)]- log K1,1	Methode	Quelle
1,7 M KNO_3		8,2			pol	FAUCHERRE und BONNAIRE (1959) 18 °C
1,0 M $NaNO_3$		8,2			pol	BARANOVA und BARSUKOVA (1965) neu ausgewertet durch BILINSKI et al. (1976)
1,8 M KNO_3		7,9			pol	FROMAGE und FIORINA (1969)
0,1 M KNO_3	6,2				pol	ERNST et al. (1975) DPP
0,1 M KNO_3	6,3				pol	ERNST et al. (1975) DPASV
0,1 M KNO_3	6,4	9,8			pol	BILINSKI et al. (1976) ASV
0,1 M KNO_3	6,1	9,1			pol	BILINSKI et al. (1976) DPP
0,7 M $NaClO_4$	5,7	8,9			pol	SIPOS et al. (1977)
0,1 M KNO_3	6,1				pol	BROWN und KOWALSKI (1979)
0,3 M $NaClO_4$	5,4	8,86			lösl	BILINSKI und SCHINDLER (1982)
3 M $NaClO_4$		8,9		10,9	pot	FERRI et al. (1987b),
3,0 M $NaClO_4$			1,79		pot	NÉHER-NEUMANN (1992)

Tab. 11.17 Früher bestimmte molale Bildungskonstanten (log $\beta^{\dagger}_{m,n}$) von Bleicarbonato- und Bleicarbonatohydroxokomplexen (Bildungsreaktion $m\,Pb^{2+} + n\,CO_3^{2-} + p\,OH^- \rightleftharpoons [Pb_m(CO_3)_n(OH)_p]^{2m-2n-p}$)

Medium	[PbCO3]0 log β1	[Pb(CO3)2]2- log β2	[PbHCO3]+ log β1	[PbCO3(OH)] log β1,1	Methode	Quelle
1,7 M KNO_3		10,33			pol	FAUCHERRE und BONNAIRE (1959) 18 °C
1,0 M $NaNO_3$		10,08			pol	BARANOVA und BARSUKOVA (1965) neu ausgewertet durch BILINSKI et al. (1976)
1 M $NaClO_4$		9,46			lösl	BARANOVA (1969) rekalk mit log K(Cerussit) aus Bilinski und Schindler (1982)
1,8 M KNO_3		10,06			pol	FROMAGE und FIORINA (1969)
0,1 M KNO_3	7,09				pol	ERNST et al. (1975) DPP
0,1 M KNO_3	7,19				pol	ERNST et al. (1975) DPASV
0,1 M KNO_3	7,29	10,70			pol	BILINSKI et al. (1976) ASV
0,1 M KNO_3	6,99	10,00			pol	BILINSKI et al. (1976) DPP
0,7 M $NaClO_4$	7,14	10,39			pol	SIPOS et al. (1977)
0,1 M KNO_3	6,99				pol	BROWN und KOWALSKI (1979)
0,3 M $NaClO_4$	*6,62*	10,08			lösl	BILINSKI und SCHINDLER (1982)
3,0 M $NaClO_4$		10,80		12,9	pot	FERRI et al. (1987b),
3,0 M $NaClO_4$			2,38		pot	NÉHER-NEUMANN (1992)
I = 0	**7,12**	**10,21**		**12,9**		**Empfohlene Werte** (Mittelwert ohne *kursive* Daten)

11.3.3 Weitere neutrale Bleicarbonate

Cerussit bildet feste Lösungen mit dem ebenfalls orthorhombischen Aragonit ($CaCO_3$). Entsprechende Verbindungen sind bekannt unter dem Namen Tarnowitzit. Nach Angaben von SIEGL (1936) haben isomorphe Mischungen einen maximalen Bleicarbonatanteil von 3 %. Darüber hinaus scheint vor allem ein mikrokristallines Verwachsen von Aragonit und Cerussit aufzutreten. So wäre zu erklären, dass viele sonst als Tarnowitzit bezeichnete Mineralproben tatsächlich eine Mischung aus Cerussit und Aragonit darstellen. Wohl wegen der unterschiedlichen Kristallstruktur wurden feste Lösungen mit den trigonalen Mineralen Calcit ($CaCO_3$) oder Magnesit ($MgCO_3$) noch nicht angetroffen. Als Plumbocalcit bezeichnete Proben sind lediglich Verwachsungen von Calcit und Cerussit. SIEGL (1936) berichtet außerdem von einer als „Plumbodolomit“ bezeich-

neten Probe, jedoch fanden wir in der Literatur keine weiteren Hinweise, welche Eigenschaften ihm zukommen.

Mit Magnesiumcarbonat bildet sich bei 60 °C ein Doppelcarbonat $PbMg(CO_3)_2$ (BÖTTCHER 1993). Ob diese Verbindung auch bei 25 °C stabil ist, bleibt unklar.

11.3.4 Basische Carbonate: Übersicht

Unter normalen Temperaturen und Drücken treten nach weitgehend übereinstimmenden Erkenntnissen zwei basische Carbonate auf: Hydrocerussit ($Pb_3(CO_3)_2(OH)_2$) sowie Plumbonacrit $Pb_{10}(CO_3)_6O_2(OH)_4$. Bei der thermischen Dekomposition können weitere wasserfreie Verbindungen auftreten, die bei Raumtemperatur und Anwesenheit von Wasser instabil sind (vgl. OLBY 1966; TAYLOR und LOPATA 1984). In der Natur wurden bislang zwei weitere wasserfreie Verbindungen gefunden, die wahrscheinlich als Zersetzungsprodukte von Cerussit anzusprechen sind: $PbCO_3 \cdot PbO$ (Shannonit) und $PbCO_3 \cdot 2\,PbO$ (ROBERTS et al. 1995). In der Literatur wurden weitere basische Bleicarbonate beschrieben, zu deren Stabilität jedoch keine Informationen vorliegen (Tab. 11.18 f.)

Eindeutig nachgewiesen ist hingegen die Bildung basischer Natrium- und Kaliumbleicarbonate. Darüber hinaus existieren Chloro- und Sulfatocarbonate

Tab. 11.18 Basische Bleicarbonate

Verbindung	Alternative Formel	Mineralname	Quelle/ Kommentar
$Pb_3O_2(CO_3)$	$PbCO_3 \cdot 2\,PbO$	unbenannt	Erstbeschreibung: ROBERTS et al. (1995) als Begleiter von Cerussit, Struktur: KRIVOVICHEV und BURNS (2000c). Auch als Zwischenprodukt bei der thermischen Zersetzung von Cerussit
$PbCO_3 \cdot Pb(OH)_2$	$PbCO_3 \cdot PbO \cdot H_2O$		EUSTON (1914a, b). Wenig verlässliche Beschreibung, da Schwerpunkt der Arbeit auf Herstellung von Weißpigmenten beruhte
$PbCO_3 \cdot Pb(OH)_2 \cdot H_2O$	$PbCO_3 \cdot PbO \cdot 2\,H_2O$		VORONOVA und VAJNČTEJN (1964) beim Stehenlassen einer wässrigen Suspension von rotem PbO an der Luft. Vermischt mit Hydrocerussit

Tab. 11.18 [Forts.] Basische Bleicarbonate

Verbindung*	Alternative Formel	Mineralname	Quelle/ Kommentar
$Pb_2[O \mid CO_3]$	$PbCO_3 \cdot PbO$	Shannonit	Erstbeschreibung: ROBERTS et al. (1995) zit. in KRIVOVICHEV und BURNS (2000a) Struktur: KRIVOVICHEV und BURNS (2000a) Thermisches Zerfallsprodukt von Plumbonacrit und Hydrocerussit (FLEMMING et al. 1984)
$3\,PbO \cdot 4\,PbCO_3 \cdot 2\,H_2O$			STRÖMHOLM (1904) zit. nach PLEIßNER (1907): wohl nur Gemisch aus Hydrocerussit und Bleioxid oder unvollständige Reaktion
$3PbCO_3 \cdot 2Pb(OH)_2$	$3\,PbCO_3 \cdot 2\,PbO \cdot 2\,H_2O$		MAUCH und BRUNOLD (1957) durch Einleiten von Luft in eine bleihaltige 2 M NaOH-Lösung. Nach BILINSKI und SCHINDLER (1982), wandelt es sich in leicht sauerer Lösung schnell um zu Cerussit. Möglicherweise identisch mit Plumbonacrit
$Pb_5(CO_3)_3O(OH)_2$ **frühere Formulierung:** **$Pb_{10}(CO_3)_6O(OH)_6$** (HAAKE und WILLIAMS, 1981)	**$3\,PbCO_3 \cdot 2\,PbO \cdot H_2O$**	**Plumbonacrit**	Erstbeschreibung: HEDDLE (1889) zit. in KRIVOVICHEV und BURNS (2000b) Olby (1966) Struktur: KRIVIVOCHEV und BURNS (2000b)
$2\,PbCO_3 \cdot Pb(OH)_2$	**$2\,PbCO_3 \cdot PbO \cdot H_2O$**	**Hydrocerussit, „Bleiweiß“**	
$5\,PbCO_3 \cdot 2\,Pb(OH)_2$	$5\,PbCO_3 \cdot 2\,PbO \cdot 2\,H_2O$	„Russisches Bleiweiß“	FALK (1910) nur bei „niedrigen Temperaturen beständig. Verbindung oder Gemisch?
$NaPb_2(CO3)_2OH$			AUERBACH und PICK (1913), BULAKHOVA et al. (1972) bei der Reaktion von Hydrocerussit, Struktur: BROOKER et al. (1983), KRIVOVICHEV und BURNS (2000c)
$KPb_2(CO3)_2OH$			BROOKER et al. (1983)
$PbCl_2 \cdot PbCO_3$	$PbCl_2 \cdot PbCO_3$	Phosgenit	
$Pb_4Cl_6(CO_3) \cdot H_2O$	$3\,PbCl_2 \cdot PbCO_3 \cdot H_2O$	Barstowit	MEL'NIKOVA (1972), KUTZKE et al. (2000)
$Pb_4(SO_4)(CO_3)_2(OH)_2$	$PbSO_4 \cdot 2\,PbCO_3 \cdot PbO \cdot H_2O$	Susannit	
$Pb_4(SO_4)(CO_3)_2(OH)_2$		Leadhillit	
$Pb_4(SO_4)(CO_3)_2(OH)_2$		Macphersonit	STEELE et al. (1998)

* **Fettdruck** bedeutet stabile Phasen bei 25 °C

11.3.5 Hydrocerussit

AUERBACH und PICK (1913) bestimmten bei 18 °C die Verhältnisse an Natriumhydrogencarbonat und Natriumcarbonat, die sich ergeben, wenn sowohl Hydrocerussit als auch Cerussit im System vorliegen.

Für Gleichgewichte der beiden Verbindungen gilt

$$K_C = a_{Pb^{2+}}\ a_{CO_3^{2-}} \qquad (11.13)$$

$$K_{HC} = a_{Pb^{2+}}^3\ a_{CO_3^{2-}}^2\ a_{OH^-}^2 \qquad (11.14)$$

Potenziert man die Gleichgewichtskonstante für Cerussit K_C mit 3 und bildet den Quotienten, so erhält man

$$\frac{K_C^3}{K_{HC}} = \frac{a_{Pb^{2+}}^3\ a_{CO_3^{2-}}^3}{a_{Pb^{2+}}^3\ a_{CO_3^{2-}}^2\ a_{OH^-}^2} = \frac{a_{CO_3^{2-}}}{a_{OH^-}^2} \qquad (11.15)$$

Berücksichtigt man nun zusätzlich das Gleichgewicht zwischen dem Carbonat und Hydrogencarbonat

$$K_2 = \frac{a_{H^+}\ a_{CO_3^{2-}}}{a_{HCO_3^-}} \qquad (11.16)$$

und die Autoprotolysekonstante des Wassers

$$K_W = a_{H^ü}\ a_{OH^-} \qquad (11.17)$$

so lässt sich obiger Quotient umwandeln zu

$$\frac{K_C^3}{K_{HC}} = \frac{a_{CO_3^{2-}}}{a_{OH^-}^2} = \frac{K_2^2\ a_{HCO_3^-}}{K_W^2\ a_{CO_3^{2-}}} \qquad (11.18)$$

Die Aktivitätskoeffizienten wurden mit dem Modell von HARVIE et al. (1984) berechnet. Die Auswertung der in AUERBACH und PICK (1913) dargestellten Messwerte ergibt dann als Löslichkeitskonstante für Hydrocerussit:

$\log K = -46{,}75 \pm 0{,}03$

RANDALL und SPENCER (1928) untersuchten die Löslichkeit von Hydrocerussit in KOH-Lösungen und extrapolierten ihre berechnete Löslichkeitskonstante für die Reaktion

$$3\,[Pb(OH)_3]^- + 2\,CO_3^{2-} \rightleftharpoons 2PbCO_3 \cdot Pb(OH)_2 + 7\,OH^-$$

auf die Ionenstärke 0. Sie erhielten $\log K_3 = -5{,}1$. Umgerechnet für die Reaktion

$$3\,Pb^{2+} + 2\,CO_3^- + 2\,OH^- \rightleftharpoons 2\,PbCO_3 \cdot Pb(OH)_2$$

ergibt sich $\log K = -46{,}5$, eine gute Übereinstimmung also mit dem oben berechnent Wert.

BILINSKI und SCHINDLER (1982) untersuchten die Löslichkeit von Hydrocerussit in schwach sauren bis alkalischen Lösungen bei konstanter Ionenstärke und definiertem CO_2-Druck. Wir haben ihre Daten unter Anwendung der oben abgeleiteten Komplexbildungskonstante für $[PbCO_3]^0$ neu ausgewertet. Letztlich auswertbar waren nur die Messungen, in denen sich das Hydrocerussit nicht teilweise in Cerussit umgewandelt hatte und deren $-\log c_H$-Wert so klein war, dass die Hydroxokomplexbildung als vernachlässigbar gelten kann ($< -\log c_H\ 7$). Die Berechnung von Ionenaktivitätskoeffizienten erfolgte mit dem Pitzer-Modell. Wir erhielten für die Reaktion

$$3\,Pb^{2+} + 2\,CO_3^- + 2\,OH^- \rightleftharpoons 2\,PbCO_3 \cdot Pb(OH)_2$$

die Löslichkeitskonstante $\log K = -46{,}3$

TAYLOR und LOPATA (1984) bestimmten bei 22 ± 2 °C pH und Carbonatgehalt über Lösungen, die sowohl an Hydrocerussit (HC) als auch an Cerussit (C) gesättigt waren. Den Carbonatgehalt haben sie in Form eines hypothetischen CO_2-Partialdruckes angegeben.

Für Gleichgewichte der beiden Verbindungen gilt

$$K_C = a_{Pb^{2+}}\ a_{CO_3^{2-}} \qquad (11.19)$$

$$K_{HC} = a^3_{Pb^{2+}}\ a^2_{CO_3^{2-}}\ a^2_{OH^-} \qquad (11.20)$$

Potenziert man die Gleichgewichtskonstante für Cerussit K_C mit 3 und bildet den Quotienten, so erhält man

$$\frac{K_C^3}{K_{HC}} = \frac{a_{Pb^{2+}}^3 \; a_{CO_3^{2-}}^3}{a_{Pb^{2+}}^3 \; a_{CO_3^{2-}}^2 \; a_{OH^-}^2} = \frac{a_{CO_3^{2-}}}{a_{OH^-}^2} \qquad (11.21)$$

Berücksichtigt man nun zusätzlich das Gleichgewicht zwischen dem CO_2-Partialdruck p_{CO2} und der CO_3^{2-}-Konzentration

$$K_2^g = \frac{a_{H^+}^2 \; a_{CO_3^{2-}}}{p_{CO_2} \; a_W} \qquad (11.22)$$

und die Autoprotolysekonstante des Wassers

$$K_W = a_{H^ü} \; a_{OH^-} \qquad (11.23)$$

so lässt sich das Gleichgewicht zwischen Cerussit und Hydrocerussit auch ausdrücken als

$$\frac{K_C^3}{K_{HC}} = \frac{a_{CO_3^{2-}}}{a_{OH^-}^2} = \frac{K_2^g \; p_{CO_2} \; a_W}{K_W^2} \qquad (11.24)$$

TAYLOR und LOPATA (1984) ermittelten als CO_2-Gleichgewichtspartialdruck 8 bis 15 Pa. Das führt zu einer Löslichkeitskonstante für Hydrocerussit K_{HC} von

$$\log K_{HC} = -46{,}77$$

Nach ihren Aussagen ändert sich an der Lage dieses Gleichgewichts bis zu 100 °C nichts Wesentliches. Deshalb sind sowohl ihre Daten als auch die von AUERBACH und PICK (1913) bei 18 °C ohne weitere Korrekturen verwendbar.

Die potentiometrischen Messungen von MERCY et al. (1998) mit einer Messzelle

$$Pb(Hg,\ 2\text{-Phasen}) \,|\, Pb(OH)_2 \cdot 2\,PbCO_3 \,|\, KOH, K_2CO_3\ (aq) \,|\, HgO \,|\, Hg$$

lieferten eine freie Standardbildungsenthalpie für Hydrocerussit in Höhen von

$$\Delta G_f^0 = -1699{,}80 \pm 1{,}6\ \text{kJ/mol}$$

Dies entspricht nach Anwendung der freien Standardbildungsenthalpien für die beteiligten Ionen (GRENTHE et al. 1992) einer Löslichkeitskonstante von

$$\log K_{HC} = -45{,}0 \pm 0{,}3$$

Dieser Wert liegt um mehr als eine log K-Einheit unter der experimentellen Messwerten der anderen Autoren. Abweichungen dieser Art werden beim Einsatz von Amalgamelektroden in stark basischen Lösungen häufig beobachtet. Erinnert sei an dieser Stelle an die potentiometrische Messung der Löslichkeitskonstante von $CdCO_3$ durch SAEGUSA (1950, s. o.). Wir geben den sehr gut miteinander übereinstimmenden Löslichkeitsmessungen den Vorzug.

Nicht ohne weiteres verwendbar ist die Bestimmung der Löslichkeit von Hydrocerussit in „CO_2-gesättigtem“ Wasser durch RUCHHOFT und KACHMAR (1942), da aus dem Artikel nicht klar hervorgeht, mit welchem CO_2-Druck diese Sättigung vorgenommen wurde.

Als Mittelwert aus den vier Löslichkeitsversuchen erhalten wir

$$\log K_{HC} = -46{,}6$$

Tab. 11.19 Löslichkeitskonstante für Hydrocerussit (Reaktion $2\,PbCO_3{\cdot}Pb(OH)_2 \rightleftharpoons 3\,Pb^{2+} + 2\,CO_3^{2-} + 2\,OH^-$)

Medium	log K_c	log K	Quelle/ Kommentar
variabel 18 °C		-46,75	AUERBACH und PICK (1913), Löslichkeit in $Na_2CO_3/NaHCO_3$
variabel, extrapoliert auf I = 0		-46,5	RANDALL und SPENCER (1928). Löslichkeit in
0,3 M $NaClO_4$	-42,00	-46,3	BILINSKI und SCHINDLER (1982) neu korrigiert mit log β_1 aus dieser Arbeit
variabel 22 ± 2 °C		-46,77	TAYLOR und LOPATA (1984), umgerechnet auf Soll-Reaktion mit β_3 für $[Pb(OH)_3]^-$ aus dieser Arbeit
		-45,02	MERCY ET AL. (1998) potentiometrisch
		-46,6	Diese Arbeit: Mittelwert aus obigen Arbeiten ohne MERCY et al. (1998)

11.3.6 Plumbonacrit und $3PbCO_3 \cdot 2Pb(OH)_2$

Obwohl erstmals 1899 beschrieben (HEDDLE 1889), benötigte es fast 80 Jahre, bis ein zweiter Fundort dieses außerordentlich seltenen Minerals bekannt wurde (vgl. HAACKE und WILLIAMS 1981). Als Formel galt lange $Pb_{10}(CO_3)_6O(OH)_6$, bevor sie KRIVOVICHEV und BURNS (2000b) aufgrund neuer röntgenographischer Strukturuntersuchungen präzisiert mit $Pb_5(CO_3)_3O(OH)_2 = ½\,Pb_{10}(CO_3)_6O_2(OH)_4 = 3\,PbCO_3 \cdot 2\,PbO \cdot H_2O$ angeben konnten.

Nach übereinstimmenden Angaben von OLBY (1966) wie auch HAACKE und WILLIAMS (1980) stellt Plumbonacrit nur ein metastabiles Zwischenprodukt dar, das je nach Milieubedingungen in Hydrocerussit und Cerussit (OLBY 1966) oder Hydrocerussit und Lithargit zerfällt. Dem widersprechen TAYLOR und LOPATA (1984), die in einem engen KOH-Konzentrationsbereich auch die Umwandlung von Hydrocerussit in Plumbonacrit beobachten konnten (0,05 – 0,08 mol/l KOH). Bei höheren Konzentrationen wird die Umwandlung in Massicot, bei niedrigeren in Hydrocerussit festgestellt. Aus den Aussagen lässt sich schließen, dass Plumbonacrit nur unter bestimmten, eng definierten Bedingungen stabil ist.

Die Verbindung entsteht u. a. beim Einleiten eines CO_2-Stromes in eine PbO-Suspension: zunächst findet man bei pH 7 – 8 Plumbonacrit (ρ = 7,07), bei weiterem Einleiten bei pH 4 – 5 das carbonatreichere Hydrocerussit (OLBY, 1966).

Es ist davon auszugehen, dass die mehrfach beschriebene Verbindung $3\,PbCO_3 \cdot 2\,Pb(OH)_2 = PbCO_3 \cdot 2\,PbO \cdot 2\,H_2O$ (MAUCH und BRUNHOLD 1967; BILINSKI und SCHINDLER 1982), entweder mit Plumbonacrit identisch oder sehr eng verwandt ist, zumal sich die Synthesebedingungen (KRIVOVICHEV und BURNS 2000a bzw. MAUCH und BRUNHOLD 1967) nur geringfügig unterscheiden.

Die Löslichkeitsmessungen von HAACKE und WILLIAMS (1980) liegen nur lückenhaft dokumentiert vor. Sie untersuchten die Löslichkeit von Plumbonacrit (PN) in 0,01 M NaOH. Eine Kontrolle des CO_2-Partialdruckes fand nicht statt, so dass nicht ausgeschlossen werden kann, dass die dargestellten Ableitungen fehlerhaft sind. Das Ergebnis ihrer Untersuchungen gaben die Autoren als freie Standard-Reaktionsenthalpie für folgende Reaktion an:

$$Pb_{10}(CO_3)_6O(OH)_6 + 8\,H^+ \rightleftharpoons 10\,Pb^{2+} + 6\,CO_3^{2-} + 7\,H_2O \qquad (11.25)$$

$$G_r^0(PN) = -50{,}0 \pm 0{,}5\ kJ\ mol^{-1} \qquad (11.26)$$

Dieser Wert lässt sich umrechnen in eine Löslichkeitskonstante für die von KRIVOVICHEV und BURNS (2000b) gefundene Formel

$$Pb_{10}(CO_3)_6O_2(OH)_4 = 3\,PbCO_3 \cdot 2\,PbO \cdot H_2O \qquad (11.27)$$

$$\log K_{PN}\,(3\,PbCO_3 \cdot 2\,PbO \cdot H_2O) = -60{,}4 \qquad (11.28)$$

TAYLOR und LOPATA (1984) bestimmten die Gleichgewichtskonstante für die Reaktion zwischen PbO (eingesetzt als Lithargit/Massicot-Mischung) und Plumbonacrit. Zu beachten ist allerdings, dass sie wirkliche Gleichgewichte nie erreichten, sondern wegen der langsamen Umwandlungsgeschwindigkeiten nur die Konzentrationsgrenzen charakterisieren konnten, ab der eine Umwandlung PbO → Plumbonacrit oder umgekehrt einsetzte. Ihre so bestimmten Konzentrationsgrenzen sind dementsprechend mit großen Unsicherheiten behaftet.

$$5/3\,PbO + CO_3^{2-} + 3/2\,H_2O \rightleftharpoons Pb_{10}(CO_3)_6O(OH)_6 + 2\,OH^- \qquad (11.29)$$

Für die Auswertung ist die Frage des Wassergehaltes von Plumbonacrit zunächst unerheblich, da nur in ausreichend verdünnten Lösungen gemessen wurde.

Es gilt folgender Quotient der Löslichkeitskonstanten für Lithargit PbO (der leichter löslichen Komponente des eingesetzten PbO-Gemisches) und Plumbonacrit:

$$\frac{K_L^{10}}{K_{PN}} = \frac{a_{Pb^{2+}}^{10}\ a_{OH^-}^{20}\ a_W}{a_{Pb^{2+}}^{10}\ a_{CO_3^{2-}}^{6}\ a_{OH^-}^{8}\ a_W^5} = \frac{a_{OH^-}^{12}}{a_{CO_3^{2-}}^{6}\ a_W^4} \qquad (11.30)$$

Für den Quotienten

$$\frac{a_{OH^-}^2}{a_{CO_3^{2-}}} \qquad (11.31)$$

bestimmten die Autoren folgenden Wert

$$\log K_{PbO/PN} = 0{,}1 \pm 0{,}6$$

Hieraus lässt sich für die Löslichkeitskonstante von Plumbonacrit ableiten:

$$\log K_{PN} = -75 \pm 2$$

Wendet man diese Löslichkeitskonstante an oder jene, die sich durch Umrechnung der bei den Autoren angegeben freien Standardbildungsenthalpie (-5310 ± 31 kJ/mol) ergibt, so gibt es keine Lösungsbedingungen unter denen Plumbonacrit stabil wäre. Wir haben deshalb die dokumentierten Messdaten aus TAYLOR und LOPATA (1984) nochmals ausgewertet. Zusammengefasst ergibt sich: Bei einer (Kalium-?)Carbonatkonzentration von 0,125 mol/l wandelt sich Hydrocerussit ab 0,05 mol/l Carbonatkonzentration in Plumbonacrit um. Die umgekehrte Reaktion wird bei ≤ 0,01 KOH beobachtet. Der Umwandlungspunkt zwischen Plumbonacrit und Hydrocerussit muss also zwischen 0,01 und 0,05 mol/l KOH liegen. In ähnlicher Art und Weise kann man ableiten, dass der Umwandlungspunkt zwischen Plumbonacrit und Massicot zwischen 0,1 und 0,5 mol/l KOH liegt. Diese Bedingungen werden nur erfüllt bei

$$\log K_{PN} = -78{,}2 \pm 0{,}2$$

Der Zahlenwert ist wegen der Unklarheit der Angaben im Artikel von TAYLOR und LOPATA (1984) mit gewissen Zweifeln behaftet, dürfte aber im Gegensatz zu den Angaben von HAACKE und WILLIAMS (1980) der Wirklichkeit ziemlich nahe kommen.

Tab. 11.20 Löslichkeitskonstante für Plumbonacrit (Reaktion $3\,PbCO_3 \cdot 2\,PbO \cdot H_2O + H_2O \rightleftharpoons 5\,Pb^{2+} + 3\,CO_3^{2-} + 4\,OH^-$)

Medium	log K_c	log K	Quelle/ Kommentar
unbekannt		-60,4	HAACKE und WILLIAMS (1980)
variabel 22 ± 2 °C		-75 ± 2	TAYLOR und LOPATA (1984), umgerechnet mit neuer Löslichkeitskonstante für Cerussit
I = 0		**-78,2 ± 0,2**	Diese Arbeit auf der Grundlage der Umwandlungsbedingungen in TAYLOR und LOPATA (1984),

11.3.7 Weitere basische Bleicarbonate

EUSTON (1914a, b) berichtet, dass wenn man Bleicarbonat mit einer bleihaltigen basischen Lösung regieren lässt (z. B. Bleiacetat), sich der Bodenkörper umbildet zu $PbCO_3 \cdot Pb(OH)_2$. Dieser Effekt ist auch bei anderen Mineralen zu beobachten. So

wandelt sich basisches Zinkcarbonat um in $ZnCO_3 \cdot Zn(OH)_2 \cdot 3\,Pb(OH)_2$, CaCO‘ wird zu $2\,CaCO_3 \cdot Pb(OH)_2$, $BaSO_4$ zu $3\,BaSO_4 \cdot Pb(OH)_2$, $BaCO_3$ zu $3\,BaCO_3 \cdot Pb(OH)_2$. Ob es sich wirklich um Verbindungen oder nur um Mischungen handelt, ist unklar. Die Genauigkeit der Analysen darf in Zweifel gezogen werden, da es dem Autor vor allem um die Eignung der erhaltenen Weißpigmente für Anstrichzwecke ging.

$Pb_3O_2(CO_3) = 2\,PbO \cdot PbCO_3$ wie auch Shannonit $PbO \cdot PbCO_3$ wurden erstmals von ROBERTS et al. (1995) auf natürlichen Cerussit-Proben gefunden. Sie entstehen auch bei der thermischen Zersetzung von Cerussit bzw. Hydrocerussit oder Plumbonacrit (vgl. FLEMMING et al. 1984) und lassen sich bei 230 °C durch Reaktion von PbO in einer K_2CO_3-Lösung gewinnen (KRIVOVICHEV und BURNS 2000a). Ob es sich dabei um eine auch bei 25 °C in natürlichen wässrigen Systemen stabile Verbindungen handelt, ist nicht geklärt. Sie sind bei Löslichkeitsversuchen unter ähnlichen Konzentrationsbedingungen nicht beobachtet worden (vgl. BARANOVA 1967; BILINSKI und SCHINDLER 1982).

Das von STRÖMHOLM (1904, zit. PLEIßNER 1907) beschriebene $3\,PbO \cdot 4\,PbCO_3 \cdot 2\,H_2O$ ist wahrscheinlich nur eine Mischung von Hydrocerussit und Bleioxid.

Durch Einwirkung von Na_2CO_3-Lösungen auf Cerussit entsteht $NaPb_2(CO3)_2OH$. AUERBACH und PICK (1913), wie auch BULACHOVA et al. (1970b) und Bulakhova et al (1972) und später BROOKER et al. (1983) erhielten die gleiche Verbindung durch Einwirkung von $NaCO_3$/$NaHCO_3$ auf Hydrocerussit oder Cerussit bei Raumtemperatur. KRIVOVICHEV und BURNS (2000c) erhielten die Verbindung durch Kochen einer Mischung von PbO, $PbCl_2$ und $PbCO_3$ in NaOH-Lösung unter Druck bei 230 °C. Ein entsprechendes Kaliumsalz $KPb_2(CO3)_2OH$, das BULACHOVA und BEN'JAŠ (1970b) bei Raumtemperatur nicht erhalten konnten, entsteht durch Kochen von Cerussit mit konzentrierter Kaliumcarbonatlösung (BROOKER et al. 1983).

Thermodynamisch auswertbar sind die Ergebnisse von AUERBACH und PICK (1913). Sie untersuchten das Gleichgewicht zwischen $NaPb_2(CO3)_2OH$ und $PbCO_3$ in Natriumcarbonat / Natriumhydrogencarbonatlösungen. Wenn beide Verbindungen gleichzeitig vorliegen, so lassen sich ihre Löslichkeitskonstanten folgendermaßen in Bezug setzen:

$$\frac{K_C^2}{K_{NaC}} = \frac{a_{Pb^{2+}}^2 \; a_{CO_3^{2-}}^2}{a_{Na^+} \; a_{Pb^{2+}}^2 \; a_{CO_3^{2-}}^2 \; a_{OH^-}} = \frac{1}{a_{Na^+} \; a_{OH^-}} \qquad (11.32)$$

Unter Berücksichtigung des Gleichgewichtes zwischen Carbonat und Hydrogencarbonat

$$K_2 = \frac{a_{H^+} \; a_{CO_3^{2-}}}{a_{HCO_3^-}} \qquad (11.33)$$

ergibt sich dann:

$$\frac{K_C^2}{K_{NaC}} = \frac{1}{a_{Na^+} \; a_{OH^-}} = \frac{K_2 \; a_{HCO_3^-}}{a_{Na^+} \; K_W \; a_{CO_3^-}} \qquad (11.34)$$

Als Löslichkeitskonstante für $NaPb_2(CO_3)_2OH$ erhalten wir dann:

$\log K_{NaC} = -32{,}32 \pm 0{,}04.$

Für die anderen genannten Verbindungen liegen derzeit keine thermodynamisch auswertbaren Informationen vor.

11.3.8 Chlorocarbonate

Es wurden bislang zwei Minerale beschrieben, die sowohl Chlorid als auch Carbonat enthalten: das seltene Barstowit $Pb_4Cl_6(CO_3)\cdot H_2O = 3\,PbCl_2\cdot PbCO_3\cdot H_2O$ sowie das häufiger anzutreffende Phosgenit $PbCl_2\cdot PbCO_3$. Ersteres wurde in den 1970er Jahren erstmals gefunden (MEL'NIKOVA, 1972) und in den 90er Jahren genauer beschrieben. Es fand sich auf antiken Erzschlacken in Meeresnähe (FRANZINI et al. 1992a, b; PERCHIAZZI und REWITZER 1995) und bei archäologischen Unterwasserfunden auf Bleibarren und Bleiankern (antiken Schiffswracks im Mittelmeer, z. B. Mahdia; KUTZKE et al. 1996, 1998, 2000). Dort ist es als Korrosionsprodukt metallischen Bleis anzutreffen. Interessant ist, dass als Korrosionsprodukt ebenfalls andere Bleiminerale gefunden wurden: Penfieldit, Anglesit, Galenit, Phosgenit, Cotunnit. Barstowit wurde auch an Stellen gefunden, an denen Bleierzgänge direkt mit Meerwasser und Luft in Berührung kommen. Es ist anzunehmen, dass es in der Vergangenheit mit dem strukturell ähnlichen Cerussit $PbCO_3$ und Cotunnit $PbCl_2$ verwechselt wurde (CERUTTI und PREITE

1995; KUTZKE und EGGERT 1998). Bislang liegt noch keine Arbeit vor, in der ein Syntheseweg aufgezeigt werden konnte. Löslichkeitsmessungen fehlen daher.

Die Löslichkeitskonstante von Phosgenit wurde von NÄSÄNEN et al. (1962, 1963) bestimmt. In zwei Versuchsreihen wurden die Gleichgewichtsbedingungen für die Reaktion zwischen Phosgenit und Cotunnit

$$2\,PbCl_2 + CO_{2(g)} + H_2O \rightleftharpoons PbCl_2{\cdot}PbCO_3 + H^+ + Cl^- \qquad (11.35)$$

sowie zwischen Phosgenit (P) und Cerussit (C) bestimmt:

$$PbCl_2{\cdot}PbCO_3 + CO_{2(g)} + H_2O \rightleftharpoons PbCO_3 + H^+ + Cl^- \qquad (11.36)$$

Liegen Phosgenit und Cerussit nebeneinander vor, so gilt wird das Gleichgewicht durch das Verhältnis der Chlorid- und Carbonatkonzentration ausgedrückt:

$$\frac{K_P}{K_C^2} = \frac{a_{Pb^{2+}}^2\ a_{Cl^-}^2\ a_{CO_3^{2-}}}{a_{Pb^{2+}}^2\ a_{CO_3^{2-}}^2} = \frac{a_{Cl^-}^2}{a_{CO_3^{2-}}} \qquad (11.37)$$

Diese Formel lässt sich nach Berücksichtigung des Kohlensäuregleichgewichts

$$K_2^g = \frac{a_{H^+}^2\ a_{CO_3^{2-}}}{p_{CO_2}\ a_{H_2O}} \qquad (11.38)$$

umwandeln zu

$$K_P = \frac{a_{Cl^-}^2\ a_{H^+}^2\ K_C^2}{K_{2g}^g\ p_{CO_2}\ a_{H_2O}} \qquad (11.39)$$

Zur Auswertung eignet sich die zweite Versuchsreihe besser, da wegen der niedrigeren Bleikonzentration nur sehr wenig Chlorid in Bleichlorokomplexen gebunden ist. Damit lässt sich die freie Chloridkonzentration auch ohne Iteration ableiten. Die Auswertung der Versuchsdaten ergibt nach Berechnung der Ionenaktivitätskoeffizienten mit dem Datensatz von Harvie et al. (1984) dür das System der ozeanischen Salz eine Löslichkeitskonstante von:

$$\log K\ (\text{Phosgenit}) = -20{,}64$$

Der Unterschied zu der von NÄSÄNEN et al. abgeleiteten Größe (-19,94) beruht zum größten Teil auf der von den Autoren verwendeten höher angenommenen Löslichkeit von Cerussit (log K = -13,13 statt -13,6).

Kurze Zeit später veröffentlichten NÄSÄNEN et al. (1963) eine weitere Arbeit, in der Löslichkeitsmessungen von Phosgenit in unterschiedlich konzentrierten NaOH-Lösungen vorgenommen wurden. Die Auswertung dieser Daten erweist sich als schwierig, da die Aktivität des freien Bleiions nun nicht mehr durch eine zweite bleihaltige Phase festgelegt ist. Im experimentellen pH-Bereich um 10 treten verschiedenste einfache und wahrscheinlich auch gemischte Bleikomplexe mit Hydroxid, Chlorid und Carbonat auf, deren Quantifizierung nicht einfach ist. Auf eine Auswertung verzichten wir an dieser Stelle.

11.3.9 Sulfatocarbonate

Bislang ist nur eine Verbindung beschrieben worden, die sowohl Carbonat als auch Sulfat enthält, und zwar eine Mineralgruppe mit der Formel $Pb_4(SO_4)(CO_3)_2(OH)_2$. Diese liegt in drei Modifikationen vor: Susannit, Leadhillit und Macphersonit. Alle Verbindungen stellen Verwitterungsprodukte primärer Bleiminerale dar. Fundort ist z. B. Baratti (Italien) als Sekundärmineral auf antiken bleihaltigen Schlacken (FRANZINI et al. 1992a, b). Die Kristallstruktur von Macphersonit weist, wie auch die von Leadhillit, eine Schichtstruktur auf, die aus einer Aufeinanderfolge von Pb/OH, $PbCO_3$ und SO_4-Strukturen besteht. Die Minerale unterscheiden sich lediglich in der verschiedenen Anordnung der Schichten zueinander und in der Orientierung der SO_4-Oktaeder (STEELE et al. 1998, 1999).

Die Löslichkeit eines natürlichen Leadhillits wurde von ABDUL-SAMAD et al. (1982) untersucht. Das Mineral löst sich nach Aussagen der Autoren kongruent und erreicht bei pH 6,62 eine Löslichkeit von $1{,}08 \cdot 10^{-5}$ mol/l. Unter Berücksichtigung der zuvor abgeleiteten Komplexbildungskonstanten für die Bleihydroxokomplexe ergibt sich daraus für die Reaktion

$$Pb_4(SO_4)(CO_3)_2(OH)_2 \rightleftharpoons 4\,Pb^{2+} + SO_4^{2-} + 2\,CO_3^{2-} + 2\,OH^- \qquad (11.40)$$

eine Löslichkeitskonstante von

$$\log K(\text{Leadhillit}) = -54{,}9$$

Leadhillit ist damit stabil gegen einen Zerfall in Cerussit und Lanarkit:

$$Pb_4(SO_4)(CO_3)_2(OH)_2 \rightarrow 2\,PbCO_3 + Pb_2OSO_4 + H_2O \qquad (11.41)$$

$$\text{Log}\,K = -54{,}9 - 2\cdot 13{,}6 - 27{,}49 = 0{,}24$$

11.4 Ergebnisübersicht

Die folgenden Tabellen enthalten eine Übersicht zu den in dieser Arbeit erhaltenen thermodynamischen Größen.

Tab. 11.21 Komplexbildungskonstanten im System Pb^{2+} CO_3^{2-} – OH^- – H_2O

Reaktion	Wert (log β)	Quelle
$Pb^{2+} + OH^- \rightleftharpoons [PbOH]^+$	6,77	Diese Arbeit
$Pb^{2+} + 2\,OH^- \rightleftharpoons [Pb(OH)_2]^0$	11,08	Diese Arbeit
$Pb^{2+} + 3\,OH^- \rightleftharpoons [Pb(OH)_4]^{2-}$	13,8	Diese Arbeit
$3\,Pb^{2+} + 4\,OH^- \rightleftharpoons [Pb_3(OH)_4]^{2-}$	32,81	Diese Arbeit
$4\,Pb^{2+} + 4\,OH^- \rightleftharpoons [Pb_4(OH)_4]^{2-}$	34,78	Diese Arbeit
$6\,Pb^{2+} + 8\,OH^- \rightleftharpoons [Pb_6(OH)_8]^{2-}$	67,51	Diese Arbeit
$Pb^{2+} + CO_3^- \rightleftharpoons [PbCO_3]^0$	7,12	Diese Arbeit
$Pb^{2+} + 2CO_3^- \rightleftharpoons [Pb(CO_3)_2]^{2-}$	10,16	Diese Arbeit

Tab. 11.22 Binäre Ionenwechselwirkungskoeffizienten für Blei-Spezies

Ionenpaar	$\beta^{(0)}$ oder λ	$\alpha^{(1)}$	$\beta^{(1)}$	C^γ	Quelle
$[Pb(OH)_3]^-$ - Na^+	0,20538	2	0	-0,00663	diese Arbeit
$[Pb(OH)_3]^-$ - K^+	0,44767	2	-0,83725	-0,02074	diese Arbeit

Tab. 11.23 Löslichkeitskonstanten basischer bleihaltiger Verbindungen

Verbindung	Reaktion	log K	Quelle
PbO (rot) (Lithargit)	$PbO\ (rot) + H_2O \rightleftharpoons Pb^{2+} + 2\,OH^-$	-15,09	Diese Arbeit
PbO (gelb) (Massicot)	$PbO\ (gelb) + H_2O \rightleftharpoons Pb^{2+} + 2\,OH^-$	$-14{,}93_5$	Diese Arbeit
$(PbO{\cdot}Pb(OH)_2$	$\frac{1}{2}\ (PbO{\cdot}Pb(OH)_2 + H_2O \rightleftharpoons 2\,Pb^{2+} + 4\,OH^-$	$-14{,}93_2$	Diese Arbeit
Pb(OH)Cl	$Pb(OH)Cl \rightleftharpoons Pb^{2+} + OH^- + Cl^-$	-13,7	Diese Arbeit
$3\,PbO{\cdot}PbCl_2{\cdot}H_2O$ (Blixit)	$3\,PbO{\cdot}PbCl_2{\cdot}H_2O + H_2O \rightleftharpoons 4\,Pb^{2+} + 6\,OH^- + 2\,Cl^-$	-61,8	NÄSÄNEN und LINDELL (1978)
$6\,PbO{\cdot}PbCl_2{\cdot}2H_2O$	$6PbO{\cdot}PbCl_2{\cdot}2H_2O + 4H_2O \rightleftharpoons 7\,Pb^{2+} + 12\,OH^- + 2\,Cl^-$	-108,7	EDWARDS et al. (1992)
$PbO{\cdot}PbSO_4$ (Lanarkit)	$PbO{\cdot}PbSO_4 + H_2O \rightleftharpoons 2\,Pb^{2+} + 2\,OH^- + SO_4^{2-}$	-27,49	Diese Arbeit auf Basis von CHARRETON (1956a,b,c)
$3\,PbO{\cdot}PbSO_4{\cdot}H_2O$	$3\,PbO{\cdot}PbSO_4{\cdot}H_2O + 2\,H_2O \rightleftharpoons 4\,Pb^{2+} + 6\,OH^- + SO_4^{2-}$	-63,65	Diese Arbeit auf Basis von CHARRETON (1956a,b,c)
$2\,PbCO_3{\cdot}PbO{\cdot}H_2O$ (Hydrocerussit)	$2\,PbCO_3{\cdot}Pb(OH)_2 \rightleftharpoons 3\,Pb^{2+} + 2\,CO_3^{2-} + 2\,OH^-$	-46,6	Diese Arbeit
$PbCO_3$ (Cerussit)	$PbCO_3 \rightleftharpoons Pb^{2+} + CO_3^{2-}$	-13,60	Diese Arbeit auf Basis von BILINSKI und SCHINDLER (1982)
$3\,PbCO_3{\cdot}2\,PbO{\cdot}H_2O$ (Plumbonacrit)	$3PbCO_3{\cdot}2PbO{\cdot}H_2O + H2O \rightleftharpoons 5\,Pb^{2+} + 3\,CO_3^{2-} + 4\,OH^-$	-78,2	Diese Arbeit auf Basis von TAYLOR und LOPATA (1984)
$NaPb_2(CO_3)_2OH$	$NaPb_2(CO_3)_2OH \rightleftharpoons 2\,Pb^{2+} + Na^+ + 2\,CO_3^{2-} + OH^-$	-32,32	Diese Arbeit auf Basis von AUERBACH und PICK (1913)
$PbCl_2{\cdot}PbCO_3$ (Phosgenit)	$PbCl_2{\cdot}PbCO_3 \rightleftharpoons 2\,Pb^{2+} + CO_3^{2-} + 2\,Cl^-$	-20,64	Diese Arbeit auf Basis von NÄSÄNEN et al. (1962, 1963)
$Pb_4(SO_4)(CO_3)_2(OH)_2$ (Leadhillit)	$Pb_4(SO_4)(CO_3)_2(OH)_2 \rightleftharpoons 4\,Pb^{2+} + SO_4^{2-} + 2\,CO_3^{2-} + 2\,OH^-$	-54,9	Diese Arbeit auf Basis von ABDUL-SAMAD et al. (1982)

12 Hilfsdaten

12.1 SIT-Parameter

Zur Korrektur experimenteller Gleichgewichtskonstanten auf Ionenstärke Null wurde auf die Specific Ion Interaction Theory (SIT) zurückgegriffen. Bei Messungen, die bei konstanter Ionenstärke, oder genauer, gleichbleibendem Lösungsmedium durchgeführt wurden, führt die Anwendung der SIT zu verlässlicheren Ableitungen als bei Anwendung des Pitzer-Formalismus. Bei diesen Messungen liegt eine meist hohe Hintergrundsalzkonzentration (z. B. $NaClO_4$) vor, die sich während einer Messreihe nicht oder nur unbedeutend ändert, während die interessierenden Metallionen oder Metallkomplexe nur in Spuren auftreten. In solchen Lösungen lassen sich die Wechselwirkungen zwischen den Medienionen und den gelösten Spurenverbindungen allein durch binäre Wechselwirkungskoeffizienten ε ausdrücken (BIEDERMANN, 1975; CIAVATTA, 1980):

$$\log\gamma_i = -z_i^2 \frac{A\sqrt{I}}{1+1{,}5\sqrt{I}} + \sum_k \varepsilon(i,k)m_k \qquad (12.1)$$

Diese liegen in großer Zahl für die meisten relevanten Kation/Anion-Paare vor (CIAVATTA 1980; CIAVATTA 1990, BRETTI et al. 2006). Für Komplexe lassen sie sich aus den Wechselwirkungskoeffizienten des Metallkerns und der Liganden ableiten. So erhält man den Wechselwirkungskoeffizienten für $[Cd(OH)]^+$ mit den Medienionen Na^+ und ClO_4^-, ε ($[Cd(OH)]^+$, $NaClO_4$) aus einer mathematischen Beziehung der Koeffizienten $\varepsilon(Cd^{2+}, ClO_4^-)$ und $\varepsilon(Na^+, OH^-)$. Hierbei wird angenommen, dass ein 1:1-Komplex ML mit den Medienionen X und Y ähnlich wechselwirkt wird die freien Komponenten des Komplexes M und L mit den Medienionen X und Y:

$$\varepsilon(ML, XY) = \tfrac{1}{2}[\varepsilon(M, Y) + \varepsilon(L, X)] \qquad (12.2)$$

Ein ähnliche Beziehung gilt für 1:2-Komplexe:

$$\varepsilon(ML_2, XY) = \tfrac{1}{3}[\varepsilon(M, Y) + 2\varepsilon(L, X)] \qquad (12.3)$$

Nähere Informationen finden sich hierzu bei CIAVATTA (1980, 1990).

Für gemischte Komplexe mit zwei verschiedenen Liganden La und Lb wie z. B. $[Pb(CO_3)(OH)]^-$ ließe sich analog ableiten:

$$\varepsilon(MLaLb, XY) = \frac{1}{3}\left[\varepsilon(M, Y) + \varepsilon(La, X) + \varepsilon(Lb, X)\right] \qquad (12.4)$$

Analoge Ableitungen sind für die Pitzerkoeffizienten von Komplexen derzeit nicht möglich. Zudem zeigt die Erfahrung, dass sich die Eigenschaften von Spurenkomponenten in konzentrierten Salzlösungen nur dann richtig mit dem Pitzer-Ansatz beschreiben lassen, wenn neben den binären auch die ternären Wechselwirkungskoeffizienten bekannt sind. Diese fehlen nicht nur für die Komplexe, sondern auch für viele wichtige einfache Ionentripel wie Cd^{2+}-Na^+-ClO_4^- oder Cd^{2+}-K^+-NO_3^-.

In den folgenden Tabellen werden die in dieser Arbeit verwendeten SIT-Parameter aufgeführt. Die meisten stammen aus CIAVATTA (1980), einige wurden neu anhand experimenteller Daten bestimmt oder im Falle der Wechselwirkungen von Komplexionen entsprechend CIAVATTA (1990) abgeleitet.

Tab. 12.1 SIT-Parameter: Anionen im Medium (alle Daten aus CIAVATTA (1980), soweit nicht anders gekennzeichnet)

Kation	**Li^+**	**Na^+**	**K^+**
Cl^-		$0{,}03 \pm 0{,}01$	
ClO_4^-	$0{,}15 \pm 0{,}01$	$0{,}01 \pm 0{,}01$	
CO_3^{2-}		$-0{,}08 \pm 0{,}03$	$0{,}02 \pm 0{,}01$
HCO_3^-		$0{,}00 \pm 0{,}03$	
NO_3^-		$-0{,}04 \pm 0{,}03$	$-0{,}11 \pm 0{,}04$
OH^-	$-0{,}04 \pm 0{,}01$	$0{,}04 \pm 0{,}01$	$0{,}09 \pm 0{,}01$
SO_4^{2-}		$-0{,}18$	

Tab. 12.2 SIT-Parameter: Kationen im Medium (alle Daten aus CIAVATTA (1980), soweit nicht anders gekennzeichnet)

Kation	ClO_4^-	NO_3^-	Cl-	Quelle
Cd^{2+}	0,28 ± 0,03*	0,09**		* Diese Arbeit; Datenquelle: PAN und NI (1968) ** Diese Arbeit; Basis: ROBINSON et al. (1942), MOTORNAJA et al. (1969), MOTORNAYA und BEN'YASH (1973)
Pb^{2+}	0,15	-0,34		
Zn^{2+}	0,33	0,16	0,15***	*** Diese Arbeit; Mittelwert aus den jeweils sehr ähnlichen Daten für Ca^{2+}, Mn^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+} (CIAVATTA, 1980)

Tab. 12.3 In dieser Arbeit entsprechend CIAVATTA (1990) abgeleitete SIT-Parameter für Komplexe

Kation	$NaClO_4$	$LiClO_4$	KNO_3	$NaNO_3$	NaCl
$[CdOH]^+$	0,16	0,12	0,09	0,065	
$[Cd(OH)_2]^0$	0,12				
$[Cd(OH)_4]^{2-}$	0,04				
$[CdCO_3]^0$			0,055		
$[CdHCO_3]^0$	0,14		0,075		
$[ZnOH]^+$	0,185	0,145	0,220	0,195	0,095
$[Zn(OH)_2]^0$	0,137		0,177	0,143	
$[ZnHCO_3]^+$	0,165				0,075
$[Zn(CO_3)_2]^{2-}$	0,057				-0,003
$[PbOH]^+$	0,095		-0,125	-0,15	
$[Pb(OH)_2]^0$	0,08	0,055	-0,05		
$[Pb(OH)_3]^-$	0,03*				
$[PbCO_3]^0$	0,035		-0,016	-0,210	
$[Pb(CO_3)_2]^{2-}$	-0,003		-0,1	-0,17	
$[PbCO_3(OH)]$	0,037				

* Ciavatta (1990)

12.2 Kohlensäuregleichgewicht und Autoprotolysekonstante der Kohlensäure und des Wassers in verschiedenen Medien

Die Gleichgewichtskonstanten für das Kohlensäuregleichgewicht wurde WAGMAN et al. (1982) entnommen (Tab. 12.4). Zusätzlich werden noch einige Gleichgewichtskonstan-

ten für Elektrolytlösungen verwendet (Tab. 12.5). Tab. 12.6 enthält zudem die Autoprotolysekonstanten für Wasser die in verschiedenen Medien gemessen wurden.

Tab. 12.4 In dieser Arbeit angewendete Konstanten zur Beschreibung des Kohlensäuregleichgewichtes (WAGMAN et al.,1982)

Konstante	**Reaktion**	**log K^0 I = 0 (1)**
K_H	$CO_{2(g)} \rightleftharpoons CO_{2(aq)}$	-1,468
K_1	$CO_{2(aq)} + H_2O \rightleftharpoons H^+ + HCO_3^-$	-6,366
K_2	$HCO_3^- \rightleftharpoons H^+ + CO_3^{2-}$	-10,330
K_HK_1	$CO_{2(g)} + H_2O \rightleftharpoons H^+ + HCO_3^-$	-7,834

Tab. 12.5 Die Konstante K_HK_1 des Kohlensäuregleichgewichts in verschiedenen Medien

Medium	**Konzentration [mol/kg]**	**Wert**	
-I = 0	0	-7,834	WAGMAN et al., 1982
$NaClO_4$	0,3 M	-7,53	BILINSKI und SCHINDLER (1982)
$NaClO_4$	1	-7,55 ± 0,01	CIAVATTA et al. (1981) FERRI et al. (1983) sowie GRENTHE et al. (1984) (log K = -7,86)
$NaClO_4$	3	-7,80	RIESEN (1969)
$NaClO_4$	3,50 (= 3 M)	-7,88 ± 0,01	NILSSON et al. (1958), FRYDMAN et al. (1958)

Tab. 12.6 Autoprotolysekonstante des Wassers in verschieden Medien

Lösung	Konzentration [mol/l]	-log Kw (molar)	Quelle
KNO_3	0,2	$13{,}70 \pm 0{,}02$	SCHINDLER et al. (1964)
$LiClO_4$	3	$13{,}87 \pm 0{,}01$	KAWAI et al. (1980)
$NaClO_4$	0,1	$13{,}79 \pm 0{,}03$	FANGHÄNEL et al. (1996)
$NaClO_4$	0,2	$13{,}70 \pm 0{,}02$	SCHINDLER et al. (1964)
$NaClO_4$	1	$13{,}81 \pm 0{,}04$	FANGHÄNEL et al. (1996)
$NaClO_4$	2	13,88	FISCHER und BYÉ (1964)
$NaClO_4$	3	14,22	INGRI et al. (1957)
$NaClO_4$	5	$14{,}90 \pm 0{,}06$	FANGHÄNEL et al. (1996)

12.3 Bestimmung der Dichte von Salzlösungen

Aus manchen Quellen lagen Lösungskonzentrationen nur als Molarität vor. Diese lassen sich zumindest in Lösungen, in denen ein Salz sehr stark überwiegt und die anderen Lösungskomponenten nur in vernachlässigbaren Mengen vorliegen, in Molalitäten umrechnen, wenn geeignete Umrechnungsfunktionen vorliegen. Diese wurden für eine Reihe von Salzen neu bestimmt. In allen Fällen reichten bei 25 °C lineare oder quadratische Funktionen zur Beschreibung des Zusammenhangs zwischen Molaritäten c und Dichte ρ aus (12.5).

$$\rho_{MX}\,[\mathrm{kg/l}] = 0{,}997047 + b_1\,c + b_2\,c^2 \qquad (12.5)$$

Tab. 12.7 Funktionen zur Berechnung der Dichte von binären Lösungen bei 25 °C

Lösung	b_1	b_2	R	Datenquelle
$NaClO_4$	0,0762	-	0,9983	LOBO (1984)
$LiClO_4$	0,0618	-	0,9999	LOBO (1984)
NaOH	0,0396	-0,006	0,9995	D'ANS und LAX (1967)
KOH	0,0467	-0,007	0,9998	D'ANS und LAX (1967)
KNO_3	0,0597	-	0,9996	LOBO (1984)
Na_2CO_3	0,1084	-0,0097	1,0	HERSHEY et al. (1983)
$NaNO_3$	0,0559	-0,0009	1,0	ISONO (1984)
NaOH	0,0396	-0,0006	0,9995	D'ANS und LAX (1967)
K_2CO_3	0,115	-0,0034	0,9999	MILLERO et al. (1977) GONÇALVES und KESTIN (1981)
$ZnSO_4$	0,1593	-	0,9991	LO SURDO und MILLERO (1980), PUCHALSKA ET AL. (1993)
$ZnSO_4$	0,1589	-0,0030	0,9977	Diese Arbeit für $CaSO_4$-gesättigte $ZnSO_4$-Lösungen

12.4 Korrekturterme zur Umrechnung von gemessenem pH in $-\log c_H$ bei verschiedenen Hintergrundsalzkonzentrationen [mol/kg]

In der Literatur finden sich häufig pH-Messungen von Lösungen, deren Ionenstärken erheblich höher als die der Kalibrierlösungen waren. In diesen Fällen weichen die gemessenen pH-Werte aufgrund des variablen Übergangspotentials zwischen dem Innenelektrolyten der Referenzelektrode und der Messlösung vom „wahren pH" immer mehr ab. Sinnvoller ist es in diesen Fällen die Messung nicht mehr auf das theoretische Konstrukt der Einzelionenaktivität für H^+ sondern auf die Konzentration von H^+ zu beziehen. In diesem Fall lässt sich ein konzentrationsabhängiger Zusammenhang zwischen der Messgröße „pH" und der H^+-Konzentration herstellen:

$$-\log c_H = pH_{mess} + \Delta_{korr} pH + b_1 m_S + b_2 m_S^2 \qquad (12.6)$$

Dieser Zusammenhang wurde durch Messung des „pH" in Lösungen steigender NaCl-Konzentration aber bekannter H^+-Konzentration untersucht. Die folgende Tabelle gibt die abgeleiteten Parameter wider.

Tab. 12.8 Korrekturterme zur Umrechnung von gemessenem pH in $-\log c_H$ in NaCl-Lösung

Lösung	b_1	b_2	$\Delta_{korr}pH$	R	Gültigkeitsbereich [mol/kg]	Datenquelle
NaCl	0,1539	0,0037	-0,0939	0,9995	0,5 – 5,7	Diese Arbeit

13 Zusammenfassung

Ziel des Vorhabens war es, für die in industriellen chemisch-toxischen Abfällen besonders stark vertretenen Schadstoffe Zink, Blei und Cadmium eine konsistente thermodynamische Datenbasis zu entwickeln, die die Modellierung in allen für Untertagedeponien relevanten chemischen Milieus erlaubt. Frühere Untersuchungen hatten gezeigt, dass die in der Literatur vorgefundene Datenlage vielfach nicht ausreichend war, um einen abgeschlossenen Datensatz zu erstellen. Außerdem hatte sich gezeigt, dass Zn, Pb und Cd in salinaren Gleichgewichtslösungen nicht mehr als freies Kation, sondern in Form von Chlorokomplexen auftreten. Daher war die Modellierung von gesättigten zink- und cadmiumhaltigen Lösungssystemen nur sehr eingeschränkt oder gar nicht möglich. Mit der hier vorliegenden Studie sollte das Ziel auf zwei Wegen erreicht werden: Einserseits die Komplexbildung von Blei, Cadmium und Zink mit den in natürlich auftretenden Liganden (Chlorid, Sulfat, Hydroxid, Carbonat) besser zu beschreiben, andererseits einen konsistenten Datensatz für die Stabilität schwerlöslicher Phasen, besonders Oxide, Hydroxide und Carbonat zu erstellen.

Für Blei wurde in einer früheren Arbeit durch Hinzunahme spektroskopischer Daten ein thermodynamisches Modell entwickelt, in welchem die Komplexbildung explizit berücksichtigt wurde. Hierdurch ließ sich die Modellierbarkeit der Bleilöslichkeit in komplexen salinaren Lösungen deutlich verbessern. Angestrebt wurde, auch für Zink und Cadmium entsprechende spektroskopische Daten als Basis zur Quantifizierung der Komplexbildung zu gewinnen. Während die Untersuchung der Chlorokomplexbildung des Bleis mit Hilfe von UV-Messungen gelingt, musste für die nicht UV-aktiven Zink- und Cadmiumspezies auf eine andere Methode ausgewichen werden: die Raman-Spektroskopie. Aus der Literatur war bekannt, dass sowohl die freien Metallionen wie auch Verbindungen mit Chlorid ramanaktiv sind. Mit Hilfe systematischer Untersuchungen war zu klären, wieviel verschiedene Chlorokomplexe gebildet werden und in welchen Verhältnissen sie in Abhängigkeit von der Chloridkonzentration auftreten. Hierfür wurde ein neuer Rechencode entwickelt. Er enthält als wesentliches Element einen Algorithmus zur Durchführung einer *Evolving Factor Analysis* (EFA). Es handelt sich hierbei um ein Verfahren um komplexe und stark überlagerte Lösungsspektren modellfrei in Einzelspezies-Spektren zu überführen und dabei gleichzeitig die Spezieskonzentrationen zu bestimmen.

Mit Hilfe der EFA wurden so die Zink- und Cadmiumspeziation in wässrigen Lösungen von NaCl, KCl, $CaCl_2$, $MgCl_2$ und LiCl quantifiziert. Sowohl für Cadmium als auch für Zink ließen sich jeweils nur zwei Chlorokomplexe $[MCl_2]^0$ und $[MCl_4]^{2-}$ identifizieren. Die Verbindungen $[MCl]^+$ und $[MCl_3]^-$ scheinen in Übereinstimmung mit unabhängig gewonnenen Erkenntnissen keine signifikante Rolle zu spielen. Aufgrund der Speziationsdaten gelang es für beide Metalle ein thermodynamisches Modell aufzustellen, das die Chlorokomplexbildung in den Lösungen der oben genannten Chloride quantitativ beschreibt. Schwierigkeiten ergaben sich jedoch, die so ermittelten Daten in Übereinstimmung mit unabhängig gewonnenen Untersuchungsergebnissen, z. B. potentiometrischen Messungen von Aktivitätskoeffizienten zu bringen. Als Ursache ist die notwendige Anwesenheit von Perchlorat in den Lösungen der Raman-Messungen zu vermuten. Perchlorat dient als interner Standard und liegt in Konzentration von etwa 1 – 2 mol/kg vor. Zukünftige Arbeiten werden daher darauf zu richten sein, den spezifischen Einfluss des Perchlorats zu berücksichtigen. Um Inkonsistenzen mit anderen physikalisch-chemischen Messdaten zu vermeiden, wurde daher ein Parametersatz entwickelt, der die thermodynamische Aktivität von Zink und Cadmium in chloridhaltigen Lösungen zufriedenstellend beschreiben kann, aber auf eine explizite Berücksichtigung von Chlorokomplexen verzichtet. Dies wurde erreicht durch Beschränkung der Anwendbarkeit auf solche Lösungen, die weniger als 2 mol/kg Cadmium oder Zink enthalten. Das trifft bis auf wenige Extremfälle auf alle bekannten Abfall-Lösungsysteme zu.

Wenn auch zur Beschreibung der Chlorokomplexbildung von Zink und Cadmium in perchloratfreien Lösungen zunächst keine befriedigende Lösung gefunden werden konnte, so trugen doch neue Löslichkeitsmessungen und isopiestische Untersuchungen erheblich zur Vervollständigung des experimentellen Datenpools bei. Nunmehr liegen für alle relevanten ternären Systeme der Typen $(Zn,Cd)Cl_2$-MCl und $(Zn,Cd)SO_4$-MSO_4 (M = Na,K,Mg,Ca,Zn,Cd) ausreichend Daten vor. Zusätzlich wurden auch einige quaternäre Systeme untersucht, um die Anwendbarkeit der später zu entwickelnden Datenbasis auch in komplexeren Mischsystemen zu prüfen. Auf Grundlage dieser Ergebnisse und kritische ausgewerteter Literaturdaten wurde ein konsistenter thermodynamischer Datensatz für Zink und Cadmium zur Beschreibung von Aktivitätskoeffizienten und Löslichkeiten im System Na,K,Mg,Ca,Zn,Cd-Cl,SO_4-H_2O für 298,15 K entwickelt. Die Übereinstimmung der Messdaten mit modellierten Werten ist in sulfatischen Systemen sehr gut.

Mit Hilfe der EFA wurden auch die vom Autor früher ermittelten Lösungsspektren bleichloridhaltiger Lösungen erneut analysiert. Dabei stellte sich heraus, dass es bei hohen Chloridkonzentrationen zu Abweichungen vom Lambert-Beerschen Gesetz kommt. Das heißt, dass die den Mess-Spektren zugrundeliegenden Speziesspektren der Bleichlorokomplexe mit zunehmender Ionenstärke Form und wahrscheinlich auch Lage verändern. Eine zweite nicht gänzlich auszuschließende Erklärung wäre die Bildung eines weiteren fünften Komplexes bei sehr hohen Chlorid-Konzentrationen (> 6 mol/kg). Die quantitative Auswertung der Messergebnisse wird hierdurch erheblich erschwert. Ein neuer Parametersatz wurde nicht erstellt, da er keine wesentlichen Verbesserungen gegenüber früher Veröffentlichten darstellte.

Ein weiterer Schwerpunkt der Arbeiten lag auf der Ermittlung von Stabilitätsdaten für die besonders in neutralen und basischen Lösungen auftretenden Komplexe und schwerlöslichen Verbindungen des Bleis, Zinks und Cadmiums. Auf der Grundlage der vorliegenden Literatur wurde zunächst ein chemisches Modell entwickelt, das nur die Komplexe und Festphasen berücksichtigt, die durch Experimente eindeutig nachweisbar sind oder ohne die sich die Experimente nicht anders erklären lassen. So bilden Zink und Cadmium eindeutig nur vier Hydroxokomplexe mit ein bis vier Hydridionen je Metallkationen $[M(OH)_n]^{2-n}$. Beim Blei sind es maximal drei Hydroxilionen. Alle drei Metalle bilden zwei Carbonatokomplexe $[M(CO)_n]^{2-2n}$. Gemischte Komplexe aus Carbonat und Hydroxid oder Chlorid und Hydroxid sind zwar zu erwarten, aber nur in wenigen Fällen wirklich nachweisbar und noch seltener notwendig, um die Verhältnisse in relevanten Systemen zu erklären. Für einige anionische Hydroxo- und Carbonatokomplexe konnten auf der Basis von Löslichkeitsmessungen Ionenwechselwirkungskoeffizienten abgeleitet werden. Für kationische Komplexe und die meisten neutralen Komplexe war dies aufgrund der mangelhaften Datenlage nicht möglich. Hier wären zusättzliche Untersuchungen gerade für neutrale und schwach basische, aber chloridhaltige Lösungen erforderlich.

Bei den Festphasen ist es gelungen, aus der sehr großen Zahl in der Literatur postulierter Verbdingen diejenigen herauszuarbeiten, die als stabil oder zumindest als metastabil einzustufen sind. Gerade bei hydroxidhaltigen Systemen treten bei Fällungsexperimenten Festphasen auf, die bei genauerem Hinsehen entweder verunreinigte Reinphasen anderer Zusammensetzung oder Mischungen verschiedener stabiler und metastabiler Phasen sind. Für Zink, Blei und Cadmium konnten so für Hydroxide, Carbonate wie auch für basische Chloride, Sulfate und Carbonate die stabilen und metastabilen Phasen identifiziert und mit Löslichkeitskonstanten versehen werden.

Die so abgeleitete Datenbasis erlaubt in ihrer jetzigen Form die Bestimmung der Aktivitätskoeffizienten und der Löslichkeit von Zink, Blei und Cadmium in stark mineralisierten sauren bis neutralen Lösungen und die Modellierung der Aktivität, der Komplexbildung und der Löslichkeit in schwach mineralisierten Lösungen in sauren, neutralen und basischen Lösungen bei 25 °C.

Literatur

ABDUL-SAMAD, F.; THOMAS, J. H.; WILLIAMS, P. A. (1982): Mode of Formation of some Rare Copper (II) and Lead (II) Minerals from Aqueous Solution, with Particular Reference to Deposits at Tiger, Arizona, Transition Met. Chem. (7), 32-37

ACHENZA, F. (1958): Sulle constanti di idrolisi degli ioni Zn^{++} Cu^{++}, Ann. Chim. (Roma) (48), 565-576

ADAMS, D. M.; CHATT, J.; DAVIDSON, J. M.; GERRATT, J. (1963): The far-infrared spectra (190-460 cm.-1) of tetraethylammonium salts of some complex chlorides and bromides, J. Chem. Soc., 2189-2194

ADOLFF, M. G.; HERING, H. (1934): Chimie Physique. - Équilibres hétérogènes dans le système: chlorure de cadmium, chlorure de sodium et eau., C. R. Hebd. Seances Acad. Sci. (198), 1770

AGENO, F.; VALLA, E. (1911): Contributo allo studio dell´idrlisi. I. Idrolisi die carbonati, Rend. Atti Accad. Naz. Lincei Class. Sci. Fis. Mat. Nat. (20/II), 706-712

AGNEW, A.; PATERSON, R. (1978): Transport in Aqueous Solutions of Group IIB Metal Salts at 298.15 K, J. Chem. Soc. Faraday. Trans. I (74), 2896-2906

AHRLAND, S. (1973): Thermodynamics of the stepwise formation of metal-ion complexes in aqueous solution, Struct. Bond. (15), 167-188

AKSEL'RUD, N. V. (1960): Pravilo postojanstvo proizvedenija aktivnostej prostych (gidratirovannych) ionov metalla i gidroksoionov v geterogennoj sisteme M^{n+} - $M(OH)_{n+m}^{m-}$ - $M(OH)_n$ -H_2O, (132), 1067-1070

AKSEL'RUD, N. V.; FIALKOV, Ja. A. (1950): Proizvedenie rastvorimosti gidrookisej metallov, Ukr. Chim. Žurn. (14), 283-295

AKSEL'RUD, N. V.; SPIVAKOVSKIJ, V, B. (1958): Izucenie osnovnych solej i gidrookisej metallov II. Osnovnye chloridy i gidrookis' cinka, Zurn. Neorg. Chim. (3), 269-277

AKSEL'RUD, N. V.; SPIVAKOVSKIJ, V. B. (1959): O proizvedenii rastvorimosti i rastvorimosti, Ukr. Chim. Žurn. (25), 14-17

ALBRIGHT,J. G.; RARD, J. A.; SERNA, S.; SUMMERS, E. E.; YANG, M. C. (2000): Isopiestic detremination of the osmotic and activity coefficients of $ZnSO_4$ (aq) at T=298.15 K, and the standard potential of the electrochemical cell $ZnHg_x$ (two phase) $|ZnSO_4(aq)|PbSO_4(s)|HgPb_x$ (two phase), J. Chem. Thermodyn. (32), 1447-1487

ALWAN, A. K.; WILLIAMS, P. A. (1979): Mineral Formation from Aqueous Solution. Part I. The Deposition of Hydrozincite, $Zn_5(OH)_6(CO_3)_2$, from Natural Waters, Transition Met. Chem. (4), 128-132

ANDERSON, E. A.; FULLER, M. L. (1939): Corrosion of zinc, Met Alloys (10), 282-287

ANDRUSSOW, L. (1925): Differantial-Methode und –Apparat zur Bestimmung der Dissoziationsisochoren und Untersuchungen über die Kinetik der thermischen Dissoziation des Cadmiumcarbonats. Z. Phys. Chem. 115, 173-288

ANSTISS, R. G.; PITZER, K. S. (1991): Thermodynamics of very concentrated aqueous electrolytes: LiCl, $ZnCl_2$, and $ZnCl_2$-NaCl at 25 °C, J. Solution Chem. (20), 849-858

ANTONETTI, G.; FERRONI, G.; GALÉA, J. (1976): Étude de la précipitation par l'ydorxyde de potassium, des sels de cadmium, en présence dees anions sulfate, nitrate et chlorure, Bull. Soc. Chim. Fr. ([5] 5-6), 747-750

APARICIO, J. L.; ELIZALDE, M. P. (1996): Activity Coefficient Calculations Applied to $ZnCl_2$ in LiCl Media. Distinction between the real activity coefficient and the effect of complexation, J. Solution Chem. (25), 1055-1069

APELBLAT, A. (1992): The vapour pressures of water over saturated aqueous solutions of barium chloride, magnesium nitrate, calcium nitrate, potassium carbonate, and zinc sulfate, at temperatures from 283 K to 313 K, J. Chem. Thermodyn. (24), 619-626

APPLEBEY, M. P.; POWELL, H. M (1931): The Polymorphism of Lead Monoxide, J. Chem. Soc., 2821-2829

APPLEBEY, M. P.; REID, R. D. (1922): The isomerism of metallic oxides. Part I. Lead monoxide, J. Chem. Soc. (121), 2129-2136

ARCHER, D. G. (1999): Thermodynamic properties of the KCl+H_2O system, J. Phys. Chem. Ref. Data (28, 1), 1-17

ARCHIPOV, M. I.; PAKŠER, A. B.; PODBORNOVA, N. I. (1950): Rastvorimost' gidrookisej medi, cinka, nikelja i kobal'ta v edkoj ščeloci i ammiake, Žurn. Prikl. Chim. (23), 650-656

ARUGA, R. (1978): Thermodynamics of association of selenate and sulfate with bivalent metals. Calculation, by calorimetric data, of the water molecules displaced from a cationic sphere, Inorg. Chem. (17/9), 2503-2505.ARVIA, A. J. (1955): Determination del coefficiente de actividad del sulfato de zinc en pilas sin union liquida e influencas de iones extraños en su fuerza electromotriz, Rev. Facult. Quim. Farm. La Plata (27)

ASPELUND, H. (1933): Über basische Salze zweiwertiger Metalle, Acta Acad. Aboensis Math. Phys. (7), No. 6, 28 S.

ASTLER, H. (1962): Der Einfluß von Alkalisalzen auf die Bildung von Cadmium-Hydoxidsalzen, Ph. D. Thesis, , 100S.

AUERBACH, F.; PICK, H. (1913): Das Verhalten von Bleicarbonat, basischem Bleicarbonat und Bleisulfat in wässerigen Lösungen kohlensaurer Alkalien, Arb. Kais. Gesundheitsamte (45), 113-165

AWAKURA, Y.; MATSUMOTO, K.; MAJIMA, H. (1984): Determination of the mean activity coefficients of mixed aqueous sulfuric acid-sulfate solutions, Denki-kagaku-oyobi-k-ogy-o-butsuri-kagaku (52), 659-665

BAES, C. F.; MESMER, R. E. (1976): The Hydrolysis of Cations, Wiley, 489 S., .BAKER, C. T.; TRACHTENBERG, I. (1970): Conductivity of KOH and KOH-ZnO Electrolytes from 36° to -66 °C, J. Electrochem. Soc., 1045-1047

BALAREV, C.; OJKOVA, T. (1976): Izledvane na sistemata cinkov sulfat - aluminiev sulfat - voda pri 25,0 °C, God. Visš. Chim. Tech. Inst. Burgas (9), 309-313

BALAREV, Ch.; DOBREVA, P.; OJKOVA, T. (1973): Izledovane na sistemite $MgSO_4$-$ZnSO_4$-H_2O, $MgSO_4$-$CoSO_4$-H_2O, $MgSO_4$-$FeSO_4$-H_2O, Godiš. Visč. Chim. Tech. Inst. Burgas (10), 523-533

BALAREV, Kh.; SPASOV, D. (1980): Formation of double salts from Chloride of bivalent metals, Russ. J. Inorg. Chem. (25), 1551-1556

BALAREW, C. C.; DOBREVA, P. G. (1979): The cadmium sulphate - sulphuric acid-water and the cadmium sulphate - sodium sulphate - water systems at 25.0 °C, Comptes rendus de l'Académie bulgare des Sciences (32,11), 1495-1498

BALAREW, C.; OJKOVA, T. (1975): Thermodynamische Untersuchung des Systems Zinksulfat-Kobaltsulfat-Wasser bei 25,0 °C, Izv. Chim. Bolg. Akad. Nauk, 640-648

BANEYEVA, M. I.; POPOVA, S. V. (1969): A study of zinc hydroxide at high pressures and temperatures, Geochem. Int. (6), 807-809

BARANOVA, N. N. (1967): Polarographic investigation of the (hydrogen carbonato) - complexes of lead, Russ. J. Inorg. Chem. (12), 760-762

BARANOVA, N. N. (1968): O sostave karbonatnych kompleksov svinca i konstantach ich nestojkosti pri 25, 250, 300°, Geochim. (No. 1), 17-25

BARANOVA, N. N. (1969): Investigation on the carbonato-complexes of lead at 25° and 200 °C, Russ. J. Inorg. Chem. (14,12), 1717-1720

BARANOVA, N. N.; BARSUKOV, V. L. (1965): O karbonatnoj forme perenosa svinca gidrotermal'nymi rastvorami, Geochim. (9), 1093-1100

BARIĆ, A.; BRANICA, M. (1967): Polarography of sea water I. Ionic state of cadmium and zinc in sea water, J. Polarogr. Soc. (13), 4-8

BARTLETT, M.S. (1950): Tests of significance in factor analysis, Brit. J. Psych. (3), 77-85

BARTON Jr., P. B.; BETHKE, P. M. (1958): Thermodynamic properties of some synthetic zinc and copper minerals, Economic Geology (53), 914-915

BARTON Jr., P. B.; BETHKE, P. M. (1960): Thermodynamic properties of some synthetic zinc and copper minerals, Am. J. Sci. (258A), 21-34

BASSETT, H.; HENSHALL, J. H.; SERGEANT, G. A. (1939): Isomorphous Replacement in Hydrated Salts. Part II. The System NaCl-$CdCl_2$-H_2O and the Formation of Solid Solutions in the Systems NaCl-$CdCl_2$-$NiCl_2$-H_2O and NaCl-$CdCl_2$-$CoCl_2$-H_2O, J. Chem. Soc., 653-660

BASSETT, H.; STRAIN, R. N. C. (1952): Isomorphous replacement in hydrated salts. Part III. The systems $CdCl_2$-$M^{II}Cl_2$-H_2O (M^{II} = Mg, Mn, Fe^{II}, Cu, or Ca), with a discussion of certain solid solutions found in these systems, J. Chem. Soc., 1795-1806

BATES, R. G.; BOWER, V. E. (1954): Standard potential of the silver-silver-chloride electrode from 0° to 95° C and the thermodynamic properties of dilute hydrochloric acid solutions, J. Res. Natl. Bur. Stand. (53), 283-290

BATES, R. G.; MACASKILL, J. B. (1978): Standard potential of the silver-silver chloride electrode, Pure Appl. Chem. (50), 1701-1706

BATES, R. G.; GUGGENHEIM, E. A.; HARNED, H. S.; IVES, D. J. G.; JANZ, G. J.; MONK, C. B.; ROBINSON, R. A.; STOKES, R. H.; WYNNE-JONES, W. F. K. (1956): Standard electrode potential of the silver, silver chloride electrode, J. Chem. Phys. (25), 361

BAUMAN Jr. , J. E. (1981): Thermodynamic Measurements of Carbonate Equilibria Involving Metal Ions, Inf. Circ. Bur. Min US Dep. Interior (8853), 268-274

BAUMAN JR. , J. E.; SIEBERT, R. M.; ALMON, W. R.; HOSTETLER, C. J. (1975): Thermodynamics of CO2 Interactions in Electrolyte Solutions, Chemistry and physics of aqeous gas solutions. Proceeding s of the symposium in Toronto, Electrochemical Society s. o., 77-84

BEAR, I. J.; GREY, I. E.; MADSEN, I. C.; NEWNHAM, I. E.; ROGERS, L.J. (1986): Structures of Basic Zinc Sulfates $3Zn(OH)_2.ZnSO_4.mH_2O$, m = 3 and 5, Acta Cryst. B (42), 32-39

BEAR, I. J.; GREY, I. E.; NEWNHAM, I. E.; ROGERS, L. J. (1987): The ZnSO4 3Zn(OH)2-H2O System. I. Phase Formation, Austr. J. Chem. (40), 539-556

BECCARIA, A. M.; MOR, E. D.; BRUNO, G.; POGGI, G. (1982): Investigation on lead corrosion products in sea water and in neutral saline solution, Werkst. Korr. (33), 416-420

BECHT, A. (1994): Photophysik und Photochemie von Zinn-Chloro- und Blei-Hydroxkomplexen, Diss., Universität Regensburg, 57 S

BECHT, A.; VOGLER, A. (1993): Photoredox Reaction oof Lead (IV) and -(II) Hydroxy Complexes, Inorg. Chem. (32), 2835-2837

BEN'JAŠ, Je. Ja.; MASLAKOVA, T. G. (1964): Potenciometričeskoe issledovanie ustojčivosti chloridnych kompleksov cinka, kadmija i svinca v rastvorach chloristogo kal'cija, Žurn. Neorg. Chim. (9), 2731-2733

BEN'YASH, E. Ya.; BULAKHOVA, V. I.; SHOKAREV, M. M.; SUKHORUKOVA, T. M. (1974): The $Cd(OH)_2$ - $CdSO_4$ - H_2O System at 20 °C, Russ. J. Inorg. Chem. (19), 587-589

BEN´YASH, E. Ya; BULAKHOVA, V. I.; VERSHININA, F. I.; SHOKAREV, M. M. (1981): Composition of the Solid Phase in the ZnO-$ZnSO_4$-H_2O and Na_2O-$ZnSO_4$-H_2O Systems, Russ. J. Inorg. Chem. (26), No. 6, 888-891

BENEZETH, P.; PALMER, D. A.; WESOLOWSKI, D. (1999): The solubility of zinc oxide in 0,03 m NaTr as a function of temperature, with in situ pH measurement, Geochim. Cosmochim. Acta (63/10), 1571-1586

BENRATH, A.; THÖNNESSEN, C. (1932): Über die Polythermen der ternären Systeme, die neben Wasser je ein Sulfat der Alkalien und der Vitriolbildner enthalten. V. Das System $CdSO_4$-K_2SO_4-H_2O, Z. Anorg. Chem. (203), 405

BERGERHOFF, G. (2001): Concerning inorganic crystal structure types. II. Crystal structure types for the general formula $a_1b_4c_6$, Z. Anorg. Allg. Chem. (627), 2075-2080

BERGERHOFF, G.; SCHMITZ-DUMONT, O. (1956): Die Kristallstruktur des Kaliumhexachlorocadmats(II), Z. Anorg. Chem. (284), 10-19

BERL, E.; AUSTERWEIL, G. (1907): Zur Kenntnis des Scheeleschen Atznatronprozesses, Z. Elektrochem. (17), 165-172

BERNHEIM, P.; QUINTIN, M. (1950): Étude de l`équilibre dans les solutions de zincate alcalin, Compt. Rend. Acad. Sci. Paris (230), 388-392

BERTRAND, G. (1892): Sur les zincates alcalino-terreux, Compt. Rend. Acad. Sci. Paris (115), 939-941, 1028

BERTRAND, G.; JAVILLIER, M. (1906): Sur une méthode extrêment sensible de précipitation du zinc, Compt. Rend. Acad. Sci. Paris (143), 900-902

BESSON, J.; ECKERT, W. (1959): L'hydrolyse du chlorure de zinc, Bull. Soc. Chim. Fr., 1676-1681

BEVINS, R. E.; TURGOOSE, S.; WILLIAMS, P. A. (1982): Namuwite, $(Zn,Cu)_4SO_4(OH)_6 \cdot 4H_2O$, a new mineral from Wales, Min. Mag. (46), No. 3, 51-54

BIEDERMANN, G. (1962): On some recent methods to study hydrolysis equilibria, from: Int. Congr. Coord. Chem. 7th, 159-161

BIEDERMANN, G.; CIAVATTA, L. (1962): Studies on the hydrolysis of metal ions. Part 41. The hydrolysis of the cadmium ion, Cd^{2+}, Acta Chem. Scand. (16), 2221-2239

BIEDERMANN, G. (1975): Ionic media, Dahlem Workshop on the Nature of Seawater, Abakon Verl.-Ges. 339-362

BIESTEK, T.; NIEMIEC, J. (1967): Produkty korozji tworzące się na kadmie w naturalnach i sztucznych środowiskach korozyjnych, Prace Inst. Mech. Precyz. (15), 42-46

BILINSKI, H.; MARKOVIĆ, M. (1977): Application of precipitation studies to environmenatl problems on the example of lead(II), Croat. Chim. Acta (50), 125-130

BILINSKI, H.; SCHINDLER, P. (1982): Solubility of equilibrium constants of lead in carbonate solutions (25 °C, I=0.3 mol dm^{-3}), Geochim. Cosmochim. Acta (46), 921-928

BILINSKI, H.; HUSTON, R.; STUMM, W. (1976): Determination of the stability constants of some hydroxo and carbonato complexes of Pb(II), Cu(II), Cd(II) and Zn(II) in dilute solutions by anodic stripping voltametry and differential pulse polarography, Anal. Chim. Acta (84), 157-164

BILLHARDT, H. W. (1970): New Data on Basic Lead Sulfates, J. Electrochem. Soc. (117/5), 690-692

BIRON, E. V.; AFANAS'EV, B. P. (1908): Iz chimiceskoj laboratorii S.Peterburgskago Universiteta, Žurn. Russ. Fiz.-Chim. Obšč. St.Peterburg. Univ. (40), 70-78

BIRRAUX, C.; LANDRY, J. C.; HAERDI, W. (1977): Études de L'Équilibre Plomb-Hydroxide par Électrolodes sélective, Analytica Chimica Acta (93), 281-285

BLIDIN, V. P. (1954): Heterogeneous Equilibria in systems containing lithium chloride and chlorides of group II metals, Izv. Akad. Nauk Kirg. SSR (), 337-345

BODE, H. (1962): Über Komplexe des Zinks, Z. Anorg. Allg. Chem. (317), 3-12

BODE, H.; VOSS, E. (1959): Basische Bleisulfate und deren Bildung bei der Herstellung von Elektroden für Bleiakkumulatoren, Electrochim. Acta (1), 318-325

BODEN, D. P.; WYLIE, R. B.; SPERA, V. J. (1971): The Electrode Potential of Zinc Amalgam in Alkaline Zincate Solutions, J. Electrochem. Soc. (118), 1298-1301

BOHNSACK, G. (1988): Die Auflösung von Zinkmetall und die Löslichkeit von Zinkhydroxid durch Messung der elektrischen Leitfähigkeit im System Zink/Wasser, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. (92), 803-813

BOHUN, A.; TRNKA, J. (1964): Absorption of alkali halides with lead admixture, Can. J. Spectr. (B14), 890-892

BÖTTCHER, M. E. (1993): Die experimentelle Untersuchung Lagerstätten-relevanter Metall-Anreicherungsreaktionne aus wäßrigern Lösungen unter besonderer Berücksichtigung der Bildung von Rhodochrosit ($MnCO_3$), Ph. Diss, Universität Göttingen 237 S

BOUCHACOURT, M.; SAUGIER, M.; COHEN-ADAD, M.-T. (1977a): Système quarternaire réciproque Na^+, Zn^{2+}, SO_4^{2-}, Cl^-, H_2O, Bull. Soc. Chim. Fr. (9-10), 842-846

BOUCHACOURT, M.; SAUGIER, M.; COHEN-ADAD, M.-T.; FLORENCIG, A. (1977b): Système quarternaire réciproque Na^+, Zn^{2+}, SO_4^{2-}, H_2O. II. Isotherme 27 °C, Bull. Soc. Chim. Fr. (9-10), 847-853

BRADFORD, W. L. (1973): The determination of a stability constant for the aqueous complex $Zn(OH)_2^0$ using anodic stripping voltammetry, Limnol. Oceanogr. (18), 757-762

BRASSER, T. (1991): Die untertägige Ablagerung von Abfällen im Salzgestein (Ab-Schlussbericht zum Vorhaben „Entwicklung von Technologien zur Endlagerung chemisch-toxischer Abfälle“), GSF-Bericht (6/91), 498 S

BRAY, U. B. (1927): Activity coefficients of electrolytes. I. A bi-bivalent salt and the ion attraction theory, J. Am. Chem. Soc. (49), 2372-2380

BREDIG, M. A.; VAN ARTSDALEN, E. R. (1956): Zinc and cadmium chloride complexes in molten salts, J. Chem. Phys. (24), 478-479

BRESTER, A. (1927): Potentialmessungen in verdünnten Lösungen von Elektrolyten, Recuil Trav. Chim. Pay-Bas (46), 328-341

BRETTI, C.; FOTI, C.; PORCINO, N.; SAMMARTANO, S. (2006): SIT parameters for 1:1 electrolytes and correlation with Pitzer coefficients, J. Solution Chem. (35), 1401-1415

BREZA, M.; MANOVA, A. (2002): On the structure of lead (II) complexes in aqueous solutions. III. Hexanuclear clusters, Collect. Czech. Chem. Commun. (67), 219-227

BRIGGS, A. G.; HAMPSON, N. A.; MARSHALL, A. (1974): Concentrated potassium zincate solutions studies using laser raman spectroscopy and potentiometry, J. Chem. Soc. Faraday Trans. (70), 1978-1990

BRINTZINGER, H.; OSTWALD, H. (1934): Sulfatoverbindungen, Z. Anorg. Allg. Chem. (221), 21-24

BRÖNNIMANN, M. (1959): Über die Hydroxidsulfate und -selenate des Zinks, Ph. D. Thesis, 11. S. (Kurzfassung) Universität Bern

BROOKER, M. H.; SUNDER, S.; TAYLOR, P.; LOPATA, V. L. (1983): Infrared and raman spectra and x-ray diffraction studies of solid lead(II) carbonates, Can. J. Chem. (61), 494-502

BROWN, S. D.; KOWALSKI, B. R. (1979): Pseudopolarographic Determination of Metal Complex Stability Constants in Dilute Solution by Rapid Scan Anodic Stripping Voltammetry, Anal. Chem. (51), 2133-2139

BRUJLE, E. S.; DOMBROVSKIJ, N. S. (1959): Diagramma rastvorimosti v četvernoj sisteme PbO-$KNaC_4H_4O_6$-NaOH pri 25 °C, Žurn. Neorg. Chim. (4), 2091-2099

BRÜLL, L. (1934a): L´attività nelle soluzioni di $ZnCl_2$, Gazz. Chim. Ital. (34), 261-270

BRÜLL, L. (1934b): Attività in iscugli di elletroliti forti, Gazz. Chim. Ital. (64), 607-614.BRÜLL, L. (1934c): Sui coefficienti di attività apaarenti e reali in soluzioni di elettroliti, Gazz. Chim. Ital. (64), 734-742

BRUNO, J. (1990): The influence of dissolved carbon dioxide on trace metal speciation in seawater, Mar. Chem. (30), 231-240

BUES, W. (1955): Raman-Spektren der Systeme $ZnCl_2$-KCl und $CdCl_2$-KCl in der Schmelze, Z. Anorg. Chem. (279), 104-114

BULACHOVA, V. I.; BEN'JAŠ, E. Ja. (1970a): Ravnovesie v sistemach $PbCO_3$-Na_2CO_3-H_2O i $PbSO_4$-Na_2CO_3-H_2O, Tr. Vses. Nauč. Issled. Inst. Cvet. Met. (21), 65-71

BULACHOVA, V. I.; BEN'JAŠ, E. Ja. (1970b): Ravnovesie v sisteme $PbCO_3$-Me_2CO_3-H_2O, Tr. Vses. Nauč. Issled. Inst. Cvet. Met. (21), 77-79

BULAKHOVA, V. I.; BEN´YASH, E. Y.; SHOKAREV, M. M.; VERSHININA, F. I. (1972): Sodium Lead Hydroxide Carbonate, Russ. J. Inorg. Chem. (17/1), 11-15

BURKOV, K. A.; GARMAŠ, L. A.; Lilič, L. S. (1978): Gidroliz ionov cinka pri različnych temperaturach, Žurn. Neorg. Chim. (23), 3193-3197

BURSA, S.; STANISZ-LEWICKA, M. (1981): Badania nad równowagą ciecz-ciało stałe w układzie $ZnSO_4$-$ZnCl_2$-H_2O, Chem. Stosow. (25), 251-260

BURTON, B. P. (1987): Theoretical analysis of cation ordering in binary rhombohedral carbonate systems, Am. Miner. (72), 329-336

BYE, J. (1946): Etude à 30° du système ternaire SO_4Cd, $(HO)_2Cd$, OH_2, C. R. Hebd. Seances Acad. Sci. (222), 1175-1176

BURY, C. R. (1924): The system zinc sulphate-water, J. Chem. Soc. (125), 2538-2541

BYRNE, R. H. (1981): Inorganic lead complexation in natural seawater determined by UV spectroscopy, Nature (290), 487-489

BYRNE, R. H.; MILLER, W. L. (1984): Medium composition dependence of lead(II) complexation by chloride ion, Am. J. Sci. (284), 79-94

BYRNE, R. H.; YOUNG, R. W.; MILLER, W. L. (1981): Lead chloride complexation using ultraviolet molar absorbtivity characteristics, J. Solution Chem. (10,4), 243-251

ČALYJ, V, P. (1972): Gidrookisi metallov. Naukova Dumka, Kiev, 159 S

CAPOBIANCO, C.; BURTON, B. P.; DAVIDSON, P. M.; NAVROTSKY, A. (1987): Structural and calorimetric studies of order-disorder in $CdMg(CO_3)_2$, J. Solid State Chem. (71), 214-223

CARPENTER, C. D.; JETTE, E. R. (1923): The vapor pressures of certain hydrated metal sulfates, J. Am. Chem. Soc. (45), 579-590

CARREL, B.; OLIN, Å. (1960): Studies on the hydrolysis of metal ions 31. The complex formation betwen Pb^{2+} and OH^- in Na^+ (OH^-, ClO_4^-) medium, Acta Chem. Scand. (14), 1999-2008

CAVEN, R. M.; GARDNER, W. K. (1933): Eqiulibria in the Systems $(NH_4)_2SO_4$-$ZnSO_4$-H_2O, $NiSO_4$-H_2O, $(NH_4)_2SO_4$-$CoSO_4$-H_2O, $(NH_4)_2SO_4$-$ZnSO_4$-H_2O, Na_2SO_4-$NiSO_4$-H_2O, and Na_2SO_4-$CoSO_4$-H_2O, at 25 °, J. Chem. Soc. (), 943-947

CAVEN, R. M.; JOHNSTON, W. (1926a): The formation of double salts of the type $M^{\cdot}{}_2SO_4.M^{\cdot\cdot}SO_4.6H_2O$, Journal of the Royal Technical College, 25-32

CAVEN, R. M.; JOHNSTON, W. (1926b): Equilibrium in the Systems Nickel Sulphate-Potassium Sulphate-Water, Zinc Sulphate-Potassium Sulphate-Water, and Magnese Sulphate-Potassium Sulphate -Water, J. Chem. Soc., 2628-2632

CAVEN, R. M.; JOHNSTON, W. (1928): Equilibrium in the Systems $ZnSO_4$-Na_2SO_4-H_2O at 0 ° and 25 °; $MnSO_4$-Na_2SO_4-H_2O at 0 °, 25 °, and 35 °; and $CoSO_4$-K_2SO_4-H_2O at 25 °., J. Chem. Soc., 2506-2514

CAVEN, R. M.; JOHNSTON, W. (1929): Double Salt Isotherms, Journal of the Royal Technical College (2), 30-35

CAVIGLI, M. (1950): Solubilità del solfato di piombo in soluzioni acquose contenenti cloruro potassico, Att. Soc. Tosc. Sci. Nat. Mem. Ser. A (57A), 12-31

CERUTTI, G.; PREITE, D. (1995): Mineralien der etruskischen Schlacken von Baratti, Toskana, Lapis (20), 13-18

CHABAREK JR., S.; COURTNEY, R. C.; MARTELL, A. E. (1952): Solubility of metal chelates. II. b-Hydroxyethyliminodiacteic acid (!), J. Am. Chem. Soc. (74), 5057-5060

CHAN, C.-Y.; KHOO, K. H. (1988): Calculation of activities and solubilities of alkali metal perchlorates at high ionic strengths in multicomponent aqueous systems, J. Solution Chem. (17), 547-566

CHARRETON, B. (1956a): Contribition à l´étude de sels basique très peu solubles. I. Application à quelques sels de plomb., Bull. Soc. Chim. Fr., 323-353

CHARRETON, B. (1956b): Contribution à l'étude de sels basiques très peu soluble. II. Application à quelqes sels de plomb, Bull. Soc. Chim. Fr., 337-347

CHARRETON, B. (1956c): Contribution à l'étude de sels basiques très peu soluble. III. Application à quelqes sels de plomb, Bull. Soc. Chim. Fr., 347-353

CHODAKOVSKIJ, I. L.; ELKIN, L. E. (1975): Eksperimental'noe opredelenie rastvorimosti cinkita v vode i vodnych rastvorach NaOH pri temperaturach 100, 150 i 200 °C, Geochimija, No. 10, 1490-1498

CIAVATTA, L. (1980): The specific interaction theory in evaluating ionic equilibria, Ann. Chim. (Roma) (70), 551-567

CIAVATTA, L.; FERRI, D.; GRENTHE, I.; SALVATORE, F.; SPAHUI, K. (1981): Studies on meta carbonate equilibria. 3. The lanthanum(III) carbonate complexes in aqueous perchlorate media, Acta Chem. Scand. (A35), 403-413

CIAVATTA, L. (1990): The Specific Interaction Theory in Equilibrium Analysis, Some Empirical Rules for Estimating Interaction Coefficients of Metal Ion Complexes, Ann. Chim. (Roma) (80), 255-263

ČIŽIKOV, D. M.; FRENC, G. S. (1940): Jubilejnyj Sbornik MICMiZ. Zitiert in URAZOV et al. (1956), nicht beschaffbar

ČIŽIKOV, D. M.; ŠACHOV, A. S. (1936): Izučenie rastvorimosti sistemy: chloristyj svinec - chloristyj kal'cij - chloristij cink v vodnoj srede, Žurn. Prikl. Chim. (9), 1387-1393

CLARK, G. L.; TYLER, W. P. (1939): Studies on lead oxides. II. Hydrous, normal and active lead monoxides, J. Am. Chem. Soc. (61), 58-65

CLARK, A. M.; FEJER, E. E.; COUPER, A. G.; JONES, G. C. (1984): Sweetite, a new mineral from Derbyshire, Min. Mag. (48), 267-269

CLARK, A. M.; FEJER, E. E.; CRESSEY, G.; TANDY, P. C. (1988): Ashoverit, an new mineral, and other polymorphs of Zn(OH)2 from Milltown, Ashover, Derbyshire, Min. Mag. (52), 699-702

CLARKE, E. C. W.; GLEW, D. N. (1985): Evaluation of the thermodynamic functions for aqueous sodium chloride from equilibrium and calorimetric measurements below 154 °C, J. Phys. Chem. Ref. Data (14), 489-610

CLEGG, S. L.; RARD, J. A.; PITZER, K. S. (1994): Thermodynamic properties of 0-6 mol kg-1 aqueous sulfuric acid from 273.15 to 328.15 K, J. Chem. Soc. Faraday Trans. (90), 1875-1894

CLEVER, H. L.; DERRICK, M. E.; JOHNSON, S. A. (1992): The solubility of Some Sparingly Soluble Salts of Zinc and Cadmium in Water and in Aqueous Elctrolyte Solutions, J. Phys. Chem. Ref. Data (21/5), 941-1004

CLOUTIER, M. L. (1933): Contribution a l´étude de la précipitation des sels basiques de plomb et des phosphates métalliques, Ann. Chim. (Paris) ([10] 19), 5-77

COCKE, D. L.; MOLLAH, Y. A.; HESS, T. R.; LIN, T.-C. (1997): Aqueous and surface chemistry of calcium - metal hydroxides in high pH environments, from: Voigt J. A., Wood T. E., Bunker B. C., Casey W. H. and Crosey L. J. (ed.): Aqueous Chemistry and Geochemistry of Oxides, Oxyhydroxides, and Related Materials, Symposium April 8-12, San Francisco., (432), 63-68

COHEN, E. (1900): Zur Thermodynamik der Normalelemente. Zweite Mitteilung, Z. Phys. Chem. (34), 612-620

COHEN, E.; HETTERSCHIJ, C. W. G. (1925): Die Löslichkeitskurven des Zinksulfats, Z. Phys. Chem. (115), 440-443

COHEN, E.; SINNIGE, L. R. (1909): Piezochemische Studien. II., Z. Phys. Chem. (66), 432-445

COLLATT, J. W. (1958): Effect of supporting electrolyte on polarographic reduction of 1,4-Bezoquinon, Anal. Chem. (30), 1726-1729

COPELAND, L. C.; SHORT, O. A. (1940): Studies of the Systems ZnSO4-H2SO4-H2O from -5 to 70° and ZnO-SO3-H2O at 25°, J. Am. Chem. Soc. (62), 3285-3291

COVINGTON, A. K.; DOBSON, J. V.; WYNNE-JONES, (1965): Stoichiometric Activity Coefficients of Sulphuric Acid and the Standard Potentials of the Lead Dioxide/Lead Sulphate and Mercury/Mercurous Sulphate Electrodes at 25 °C, Trans. Faraday Soc. (61), 2050-2056

COWPERTHWAITE, I. A.; LA MER, V. K. (1931): The electromotive force of the cell Zn(s) | ZnSO4(m) | PbSO4(s) | Pb(s), J. Am. Chem. Soc. (53), 4333-4348

CROCKET, J. H.; WINCHESTER, J. W. (1966): Coprecipitation of zinc with calcium carbonate, Geochim. Cosmochim. Acta (30), 1093-1109

CRUYWAGEN, J. J.; VAN DER WATER, R. F. (1993): The hydrolysis of lead(II). A potentiometric and enthalpimetric study, Talanta (40, 7), 1091-1095

CRUZ CUMPLIDO, I.; CANO-RIUZ, J.; GUTIÉRREZ RÍOS, E. (1964): Hidroxiclorosulfato de Zn, Composición química e identificación roentgenográfica, Ann. Fis. Quim. (60 B), 839-842

CUDENNEC, Y.; GERAULT, Y.; LECERF, A. (1997): Synthèse et structure crisalline de ・-$Cd_2(OH)_3Cl$, Compt. Rend. Acad. Sci. (324/7), 457-466

CUDENNEC, Y.; GERAULT, Y.; LECERF, A. (1999): The Ternary Diagram of System Na_2O-CdO-H_2O at Room Temperature, MRS Bulletin (34/10-11), 1557-1562

CYGLER, M.; GRABOWSKI, M. (1976): The crystal structure of Cs_4PbCl_6 and Cs_4PbBr_6, Acta Univ. Lodziensis (11), 75-84

CYRANOWSKA, M. (1977): Kompleksy olowiu w ukladach Pb(II)-sole amonowe-NH_3-H_2O. II. Badanie skladu i stalych trwalosci w roztworach chlorku amonowego, Chem. Anal. (Warszawa) (22), 1101-1108

DAMASCHUN, I. (1932): Der RAMAN-Effekt in anorganischen Komplexen, insbesondere Koordinationsverbindungen, Z. Phys. Chem. B (16), No. 2/3, 81-101

D'ANS, J. (1933): Die Lösungsgleichgewichte der Systeme der Salze ozeanischer Salzablagerungen, from: Die Lösungsgleichgewichte der Systeme der Salze ozeanischer Salzablagerungen, Verlagsgesellschaft für Ackerbau, Hrsg. Kali-Forschungsanstalt GmbH, Berlin 254 S

D'ANS, J.; KAUFMANN, E. (1957): Lösungsgleichgewichte des Systems H_2O-K_2Cl_2-$ZnSO_4$, Z. Anorg. Allg. Chem. (290), 334-347

D'ANS, J.; FREUND, H. - E.; KAUFMANN, E. (1957): Über binäre Systeme mit einem Quadrupelpunkt mit drei festen binären Verbindungen und einer Gasphase, Z. Elektroch. (61,4), 546-549

D'ANS, J.; LAX, E. (1967): Taschenbuch für Chemiker und Physiker. Dritte, völlig neu bearbeitete Auflage. Band I, Makroskopische physikalisch-chemische Eigenschaften, Springer-Verlag Berlin, 1522 S.

DANILOV, V. V.; ZAITSEV, V. S.; RAVDEL' A. A. (1974): Hydrolysis of lead chloride, Russ. J. Phys. Chem. (47), 1989-1991

DARDENNE, M. (1967): Étude expérimentale de la distribution du zinc dans les carbonates de calcium, Bull. Bur. Res. Geol. Min. (5), 75-110

DAVIES, E. D.; LONG, D. A. (1968): The Vibrational Spectra of the Halides and Complex Halides of the Group IIB Elements. Part I. The Vibrational Spectra of CdI_3^-, $CdBr_2$, $CdBr_3^-$, $CdCl_2$, $CdCl_3^-$, $CdCl_4^{2-}$, and $MgCl_4^{2-}$, J. Chem. Soc. ((A)), 2054-2058

DAVIES, A.; STAVELEY, L. A. K. (1972): The thermodynamics of the stable modification of zinc hydroxide, and the standard entropy of the aqueous zinc ion, J. Chem. Thermodyn. (4), 267-274

DAVIS, J. A.; FULLER, C. C.; COOK, A. D. (1987): A model for trace metal sorption processes at the calcite surface: adsorption of Cd^{2+} and subsequent solid solution formation, Geochim. Cosmochim. Acta (51), 1477-1490

DEJČMAN, Ê. N. (1958): Izučenie svojstv gidrookisi indija i otdelenie indija ot cinka, Izv. Akad. Nauk SSSR Otd. Chim. Nauk, No. 3, 257-265

DELWAULLE, M.-L. (1955): Etude au moyen de l´effet Raman de la constitution de solutions d´halogénures de zinc, de cadmium et de mercure, dissous seuls ou en présence d´ions halogènes, dans divers solvants. Conditions d´existence des molécules AX_2 et X-A-Y et des ions AX_4^{--} et $AX_nY_{4-n}^{--}$, Bull. Soc. Chim. Fr., 1294-1299

DENK, G. (1949): Über basische Sulfate des Cadmiums, Ber. Deut. Chem. Ges. (82), 336-341

DENK, G.; DEWALD, W. (1958): Zur Kenntnis der basischen Sulfate und Selenate des Cadmiums, Z. Anorg. Chem. (294), 210-218

DERRICHE, Z.; PERROT, P. (1976): Étude thermodynamique des phases solides et liquide dans systéme PbO-$PbSO_4$, Rev. Chim. Min. (13), 310-323

DESCHAMPS, P.; CHARRETON, B. (1950): Sur la stabilité des chlorures basiques de plomb, Compt. Rend. Acad. Sci. Paris (231), 1228-1230

DESCHAMPS, P.; CHARRETON, B. (1951): Sur la détermination des produits de solubilité des chlorures basiques et de l´hydroxyde de plomb, Compt. Rend. Acad. Sci. Paris (232), 162-163

DESHPANDE, K. B.; KABADI, M. B. (1952): The solubility of zinc hydroxide in sodium hydroxide, J. Univ. Bombay (20A), No. 3, 28-38

DIESNIS, M. (1935): Sur la détermination des états hygrométriques critiques., Bull. Soc. Chim. Fr. ([5] 2), 1901-1907

DIETRICH, H. G.; JOHNSTON, J. (1927): Equilibrium between crystalline zinc hydroxide and aqueous solutions of ammonium hydroxide and of sodium hydroxide, J. Am. Chem. Soc. (49), 1419-1431

DIETZ, R. (1899): Die Löslichkeit der Halogensalze des Zinks und Cadmiums, Z. Anorg. Chem. (20), 240-263

DIRKSE, T. P. (1954): The Nature of the Zinc-Containing Ion in Strongly Alkaline Solutions, J. Electrochem. Soc. (101), 328-331

DIRKSE, T. P. (1955): Electrolytic oxidation of zinc in alkaline solutions, J. Electrochem. Soc. (102), 497-501

DIRKSE, T. P. (1986): The solubility product constant of ZnO, J. Electrochem. Soc. (133/8), 1656-1657

DIRKSE, T. P.; POSTMUS, C.; VANDENBOSCH, R. (1954): A Study of Alkaline Solutions of Zinc Oxide, J. Am. Chem. Soc. (76), 6022-6025

DIRKSE, T. P.; MICHALOWSKI, T.; AKAIWA, H.; IZUMI, F. (1986): Copper, Silver, Gold and Zin, from: Solubility Data Series (23), 136-306

DMITREVSKIJ, G. E.; ALEKSANDROVA, L. I.; POZIGUN, A.I. (1961): Rastvorimost' v trojnoj sisteme $CdCl_2$-KCl-H_2O, Naučn. Ežegodn. Odessk. Gos. Univer. Chim. Fak., 12-15

DOBROKHOTOV, G. N. (1954): pH Values during the Processes of Precipitating Metal Hydroxides from Sulfate Solutions, J. Appl. Chem. USSR (27), 995-1004

DOEHLEMANN, E.; FROMHERZ, H. (1934): Über die Lichtsorption und Assoziation der Cadmium-, Zink-, und Kupferhalogenide in wässriger Lösung, Z. Phys. Chem. (171A), 353-378

DRIOT, M.; LE CHATELIER, H. (1910): Chimie Minérale. - Sur les oxychlorures de zinc., C. R. Hebd. Seances Acad. Sci. (150), 1426-1428

DUINKER, J. C.; KRAMER, C. J. M. (1977): An experimental study on the speciation of dissolved zinc, cadmium, lead and copper in river rhine and north sea water, by differential pulsed anodic stripping voltammetry, Mar. Chem. (5), 207-228

DUNN, P. J.; ROUSE, R. C. (1980): Sundiusite, a new lead sulfate oxychloride fram Langban, Sweden, Am. Miner. (65), 506-508

DUPRÉ, Dr.; BIALAS, J. (1903): Zur Bestimmung der Löslichkeit von Magnesia und Zinkoxyd in Wasser auf Grund des elektrischen Leitvermögens, Zeitschrift für angewandt Chemie (16), 54 - 55

DURTSCHI, A.; RAUBER, W.; AEBI, F. (1969): Über die Stabilitätsbereiche der Bleisalze des 2,4,6-Trinitroresorcins in wässeriger Lösung, Helv. Chim. Acta (52,8), 2560-2568

DYE, J. L.; FABER, M. P.; KARL, D. J. (1960): Transference numbers and conductances of multivalent salts in aqueous solution: zinc sulfate and zinc perchlorate, J. Am. Chem. Soc. (82), 314-318

DYRSSEN, D.; LUMME, P. (1962): Studies on the Hydrolysis of Metal Ions 40 A Liquid Distribution Study of the Hydrolysis of Cd^{2+}, Acta Chem. Scand. (16/7), 1785-1793

DYRSSEN, D.; WEDBORG, M. (1974): Equilibrium calculations of the speciation of elements in seawater, The Sea (5), 181-195

DYSON, W. H.; SCHREIER, L. A.; SHOLETTE, W. P.; SALKIND, A. J. (1968): Physical-chemical studies of KOH-ZnO electrolytes, J. Electrochem. Soc. (115), 566-569

EDWARDS, R.; GILLARD, R. D.; WILLIAMS, P. A. (1992): Studies of secondary mineral formation in the PbO-H_2O-HCl system, Min. Mag. (56), 53-65

EGAN, D. M.; PARTINGTON, J. R. (1943): Activity coefficients of zinc chlorde, bromide and iodide from electromotive forces, J. Chem. Soc. (), 157-168

EIDEN-AßMANN, S.; SCHNEIDER, A. M.; BEHRENS, P.; WIEBCKE, M.; ENGELHARDT, G.; FELSCHE, J. (2000): Lead Hydro Sodalite $(Pb_2(OH)(H_2O)_3)_2(Al_3Si_3O_{12})_2$: Synthesis and Structure Determination by Combining X-ray Rietveld Refinement, ^{1}H MAS NMR FTIR and XANES Spectroscopy, Chem. Eur. J. (6), 292-297

EIERMANN, L.; GEDSCHOLD, H. (1956) Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie. System-Nr. 36, Zink, Ergänzungsband 36. 1025 S. Verlag Chemie, Weinheim

EMARA, M.; FARID, N. A.; BAHR, M. M.; SHEHATA, H. A. (1985): Ionic association of transition metal ions with bicarbonate using spectrophotometric method, Part-I. Zinc and manganese in aqueous media at different temperatures, J. Indian Chem. Soc. (62), 744-746

VON ENDE, C. L. (1901): Über das Verhalten der Bleisalze in Lösungen, Z. Anorg. Chem. (26), 129-166

EPHRAIM, F. (1908): Über Alkalidoppelchloride und -bromide des Zinks, Z. Anorg. Chem. (59), 56-70

EPHRAIM, F.; MODEL, S. (1910): Über einige Doppelchloride und Jodide des Zinks, Z. Anorg. Chem. (67), 379-386

ERNST, R.; ALLEN, H. E.; MANCY, K. H. (1975): Characterization of trace metal species and measurement of trace metal stability constants by electrochemical techniques, Water Res. (9), 969-979

ESDAILE, J. D. (1966): The Lead Oxide-Lead Sulfate System, J. Electrochem. Soc. (113/1), 71-74

ESPARZA, P.; YANES, C; MORALES, J. (1993): Activity coefficients of zinc sulfate solutions in aqueous-organic solvents and in electrolyte mixtures by EMF measurements, Bulletin of Electrochemistry (9,2-3), 135-137

ESVAL, O. E. (1962): A Study of hydrolytic polymerization of lead(I) in aqueous perchlorate media by ultracentrifugation and x-ray diffraction, Ph-Thesis, University of North Carolina, 167 S., Zitiert in MARONI und SPIRO (1968)

ESVAL, O. E.; JOHNSON JR., J. S. (1965): Equilibrium ultracentrifugation of hydrolized lead(II) perchlorate solutions, J. Phys. Chem. (69), 959-965

EUSTON, E. (1914a): The constitution of white lead, J. Ind. Eng. Chem. (6), 202-203

EUSTON, E. (1914b): The nature of basic lead carbonate, J. Ind. Eng. Chem. (6), 382-383

EVDOKIMOVA, A. K..; CEJDLER, A. A. (1959): Izučenie reakcii meždu sul'fatom cinka i ammiakom, Izvest. Vysš. Učebn. Zaved. Cvet. Met. (No. 2), 39-50

FALK, L. (1910): Über die Theorie und ein neues Verfahren der Bleiweißbildung, Chemiker- Z. (64), 567-570

FALK, S. U.; SALKIND, A. J. (1969): Alkaline Storage Batteries, from: , John Willey $ Sons, New York, 656 S.

FANGHÄNEL, T.; NECK, V.; KIM, J. I. (1996): The ion product of H_2O, dissociation constants of H_2CO_3 and pitzer parameters in the system $Na^+/H^+/OH^-/HCO_3^-/CO_3^{2-}/ClO_4^-/H_2O$ at 25 °C, J. Solution Chem. (25), 327-343

FAUCHERRE, J. (1954): Sur la constitution des ions basiques métalliques, Bull. Soc. Chim. Fr., 128-142

FEAKINS, D.; WILLMOTT, A. S.; WILLMOTT, A. R. (1973): Studies in Ion Solvations in Non-aqueous Solvents and Their Aqueous Mixtures, J. Chem. Soc. Faraday Trans. (69), 122-131

FEDOROV, V. A.; SAMSONOVA, N. P.; MIRONOV, V. E. (1970): Binuclear halogeno- and thiocyanatocomplexes of lead(II), Russ. J. Inorg. Chem. (15), 1325-1326

FEDOROV, A. V.; CHERNIKOVA, G. E.; KALOSH, T. N. (1971): Mixed Chloro(sulphato)-complexes of Zinc and Cadmium, Russ. J. Inorg. Chem. (16), 170-171

FEDOROV, V. A.; CHERNIKOVA, G. E.; KUZNECHIKHINA, M. A.; MIRONOV, V. E. (1973): Effect of the Ionic Medium and Temperature on the Formation of Sulphato-complexes of Zinc and Cadmium and Calculations of Their Thermodynamic Stability Constants, Russ. J. Inorg. Chem. (18/3), 337-340

FEITKNECHT, W. (1930): Untersuchungen über die Umsetzung fester Stoffe in Flüssigkeiten. 2. Mitteilung: Über die verschiedenen Modifikationen des Zinkhydroxids, Helv. Chim. Acta (13), 314-345

FEITKNECHT, W. (1933): Die Struktur der basischen Salze zweiwertiger Metalle, Helv. Chim. Acta (16), 427-454

FEITKNECHT, W. (1938): Über die α-Form der Hydroxyde zweiwertiger Metalle, Helv. Chim. Acta (21), 766-784

FEITKNECHT, W. (1940a): Laminadisperse Hydroxide und basische Salze zweiwertiger Metalle. A. Allgemeiner Teil, Kolloid Z. (92/3), 257-276

FEITKNECHT, W. (1940b): Laminadisperse Hydroxyde und basische Salze zweiwertiger Metalle. B. Spezieller Teil, Kolloid Z. (93), 66-86

FEITKNECHT, W. (1945): Über die Fällung von Hydroxysalzen aus Cadmiumlösungen, Helv. Chim. Acta (28), 1444-1454

FEITKNECHT, W. (1949): Zur Kenntnis des β-Zinkhydroxids, Helv. Chim. Acta (32), 2294-2298

FEITKNECHT, W. (1952): Der Einfluss stofflich-chemischer Faktoren auf die Korrosion der Metalle, Schweiz. Arch. Wiss. Tech. (18), 368-379

FEITKNECHT, W. (1953): Die festen Hydroxidsalze zweiwertiger Metalle, Fortschr. Chem. Forsch. (2), 670-757

FEITKNECHT, W.; AMMANN, R. (1951): Über das hochbasische Cadmiumhydroxychlorid VI, Helv. Chim. Acta (279), 2266-2268

FEITKNECHT, W.; GERBER, M. (1937): Der Struktur der basischen Cadmiumchloride, Zeitschrift für Kristallographie (98), 168-179

FEITKNECHT, W.; GERBER, W. (1945): Die Hydroxysulfate des Cadmiums, Helv. Chim. Acta (28), 1454-1462

FEITKNECHT, W.; HÄBERLI, E. (1950): Über die Löslichkeitsprodukte einiger Hydroxyverbindungen des Zinks, Helv. Chim. Acta (33), 922-936

FEITKNECHT, W.; OSWALD, H. R. (1966): Über die Hydroxidcarbonate des Zinks, Helv. Chim. Acta (49), 334-344

FEITKNECHT, W.; PETERMANN, R. (1943): Zur Chemie und Morphologie der Deckschichten bei Korrosionsversuchen mit Zink, Korr. Metallschutz (19), 181-197

FEITKNECHT, W.; REINMANN, R. (1951): Die Löslichkeitsprodukte der Cadmiumhydroxychloride und des Cadmiumhydroxids, Helv. Chim. Acta (34), 2255-2266

FEITKNECHT, W.; REINMANN, R. (1952): Beitrag zum Potential-pH-Diagramm von Cadmium in chloridhaltigen Lösungen, from: International committee of electrochemical thermodynamics and kinetics. Proceeding of the 3rd meeting Berne 1951.,93-101

FEITKNECHT, W.; SCHINDLER, P. (1963): Löslichkeitskonstanten von Metalloxiden,-hydroxiden und -hydroxidsalzen in wässerigen Lösungen, Pure Appl. Chem. (6), 126-199

FEITKNECHT, W.; WEIDMANN, H. (1943): Zur Chemie und Morphologie der basischen Salze zweiwertiger Metalle X. Das hochbasische Zinkhydroxychlorid III, Helv. Chim. Acta (26), 1560-1563

FEITKNECHT, W.; WYLER, E. (1951): Chemische und thermodynamische Grundlagen der Korrosion der Metalle in wässeriger Lösung. II. Die Korrosion von Cadmium in Natriumchloridlösungen, Helv. Chim. Acta (34), No. 7, 2269-2279

FERRARI und COLLA (1936) Soc. Italiana Pirelli. It. Pat. 3292280 (1935), Zitiert in Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, System-Nr. 32 „Zink“, S. 1024

FERRI, D.; SALVATORE, F. (1988a): The mononuclear hydrolysis of zinc(II) ion in alkaline solution, Ann. Chim. (Roma) (78), 83-95

FERRI, D.; SALVATORE, F. (1988b): On complex formation between Zn^{2+} and bromide ions, Ann. Chim. (78), 237-248

FERRI, D.; GRENTHE, I.; HIETANEN, S.; SALVATORE, F. (1983): Studies on Metal Carbonate Equilibria. 5. The Cerium(III) Carbonate Complexes in Aqueous Perchlorate Media, Acta Chem. Scand. (A 37), 359-365

FERRI, D.; GRENTHE, I.; HIETANEN, S.; NÉHER-NEUMANN, E.; SALVATORE, F. (1985): Studies on metal carbonate equilibria. 12. Zinc(II) carbonate complexes in acid solutions, Acta Chem. Scand. (A39), 347-353

FERRI, D.; GRENTHE, I.; HIETANEN, S.; SALVATORE, F. (1987a): Studies on metal carbonate equilibria. 17. Zinc(II) carbonate complexes in in alkaline solutions, Acta Chem. Scand. (A41), 190-196

FERRI, D.; GRENTHE, I.; HIETANEN, S.; SALVATORE, F. (1987b): Studies on metal carbonate equilibria. 18 Lead (II) carbonate complexes in alkaline solutions, Acta Chem. Scand. (A41), 349-354

FERRI, D.; SALVATORE, F.; VASCA, E. (1989): Lead(II) Hydroxide Complexes: On the formation of species higher than $Pb(OH)_3^-$ in strongly alkaline solutions, Ann. Chim. (79), 1-13

FESEFELD H. (1930): Weitere Absorptionsspektra chemisch einfacher Halogenidkristalle. Z. Phys. 64, 741-748

FILIPPOV, V. K.; MAKAREVSKIJ, V. M.; YAKIMOV, M. A. (1971a): The cadmium chloride - potassium chloride - water, cadmium bromide - potassium bromide - water, and cadmium iodide - potassium iodide - water systems at 25 °C and 35 °C, Russ. J. Inorg. Chem. (16), 1752-1753

FILIPPOV, V. K.; YAKIMOV, M. A.; MAKAREVSKIJ, V. M.; LUKINA, L. G. (1971b): Activity of water in the $CdCl_2$-KCl-H_2O, $CdBr_2$-KBr-H_2O, and CdI_2-KI-H_2O ternary systems at 25 °C, Russ. J. Inorg. Chem. (16), 1653-1655

FILIPPOV, V. K.; MAKAREVSKII, V. M.; YAKIMOV, M. A. (1973): Thermodynamic investigation of the $CdSO_4$-K_2SO_4-H_2O ternary system at 25° and 35 °C, Russ. J. Inorg. Chem. (18), 887-888

FILIPPOV, V. K; AGAFONOVA, K. A.; MAKAREVSKII, V. M.; YAKIMOV, M. A. (1975): Thermodynamic study of the ternary system LiCl-$CdCl_2$-H_2O at 25 °C, J. Appl. Chem. USSR (48), 316-319

FILIPPOV, V. K.; ANTONOVA, V. A.; FOLAND, P.; ČAJKO, I. G. (1982): Termodinamičeskoe izučenie sistemy K_2SO_4-$ZnSO_4$-H_2O pri 25 °C, Vest. Leningr. Univ. (22), 63-67

FILIPPOV, V. K.; NOKHRIN, V. I.; MUZALEVSKAYA, A. P. (1985): A thermodynamic study of the Na_2SO_4-$ZnSO_4$-H_2O and Na_2SO_4-$CdSO_4$-H_2O systems at 25 °C, Russ. J. Inorg. Chem. (30,9), 1373-1374

FILIPPOV, V. K.; CHARYKOV, N. A.; RUMYANTSEV, A. V. (1987): Application of Pitzer's method to water-salt systems with complex formation in solution, Dokl. Phys. Chem. (296), 936-938

FILIPPOV, V. K.; RUMJANCEV, A. V.; ČARYKOV, N. A. (1991): Obobščenie metoda pitcera i rasčet termodinamičeskich funkcij vodnych rastvorov elektrolitov s vyražennym kompleksoobrazovaniem, Chim. Termodin. Rastvor. (7), 122-148

FILIPPOV, V. K.; VIVČARIK, L. P. (1978): Termodinamičeskoe izučenie sistemy NaCl-$CdCl_2$-H_2O pri 25 °C, Uzbek. Chim. Žurn. (44(8)), 806-811

FISCHER, R.; BYÉ, J. (1964): ètude de l´influence des sels de ond sur le produit ionique apparent de l´eau et la constante apparente de la deuxiéme alcalinité de l´éthylene diamine, Bull. Soc. Chim. Fr. (), 2920-2929

FLEMMING, N, J.; LOPATA, V. J.; SANIPELLI, B. L.; TAYLOR, P. (1984): Thermal Decomposition of basic Lead Carbonates: A Comparison of Hydrocerussite and Plumbonacrite, Thermochim. Acta (81), 1-8

FOUILLAC, C.; CRIAUD, A. (1984): Carbonate and bicarbonate trace metal complexes: critical reevaluation of stability constants, Geochem. J. (18), 297-303

FRANZINI, M.; PERCHIAZZI, N.; BARTOLI, M. L.; CHIAPPINO, L. (1992a): Baratti (LI): una nuova località mineralogica italiana analoga al Laurion I, Rev. Min. It. (23), 1-14

FRANZINI, M.; PERCHIAZZI, N.; BARTOLI, M. L.; CHIAPPINO, L. (1992b): Baratti (LI): una nuova località mineralogica italiana analoga al Lavrion II, Rev. Min. It. (23), 67-75

FRICKE, R. (1928): Die Lösungsgleichgewichte von kristallisiertem Zinkhydroxyd mit Natronlauge, Z. Anorg. Allg. Chem. (172), 234-242

FRICKE, R.; AHRNDTS, T. (1924): Über die Alterung des Zinkhydroxyds und über Alkalizinkate, Z. Anorg. Chem. (134), 344-356

FRIDMAN, G. B. (1935): K voprosu o sostave cinkovych cementov, Ž. Prikl. Chim. (8), 227-229

FROMAGE, F.; FIORINA, S. (1969): Sur les carbonato- et hydrogéncarbonatoplombates (II) de potassium, Comp. Rend. Acad. Sc. Paris, Serie C (268), 1764-1766

FROMHERZ, H. (1931): Optische Beziehung zwischen Alkalihalogenidphosphoren und Komplexsalzlösungen von Beli- und Thallohalogeniden, Z. Phys. (68), 233-243

FROMHERZ, H.; LIH, K. - H. (1931): Spektroskopische Untersuchung der Dissoziationsverhältnisse von Blei- und Thallohalogeniden in wässeriger Lösung, Z. Phys. Chem. (153A), 321-375

FRYDMAN, M.; NILSSON, G.; RENGEMO, T.; SILLÉN, L. G. (1958): Some solution equilibria involving calcium sulfite and carboante III. The acidity constants of H_2CO_3 and H_2SO_3, and $CaCO_3$ + $CaSO_4$ equilibria in $NaClO_4$ medium at 25 °C, Acta Chem. Scand. (12), 878-884

FUKUDA, A. (1964): Alkali halide phosphors containing impurity ions with $(s)^2$ configuration, Sci. Light (13), No. 2-3, 64-113

FULTON, J. W.; SWINEHART, D. F. (1954): The equilibria of crystalline zinc hydroxide in dilute hydrochloric acid and sodium hydroxide at 25 °C. The first and second acidic dissociation constnats of zinc hydroxide, J. Am. Chem. Soc. (76), 864-867

FUSI, P.; MUSSINI, P. R. (1997): The lead amalgam/ lead sulfate electrode redesigned and reassessed, J. Solution Chem. (26), 337-353

GABRIELSON, O.; PARWEL, A.; WICKMAN, F. E. (1960): Blixite, a new lead-oxyhalide mineral from Langban, Arkif Min. Geol. (2), 411-415

GAMPP, H.; MAEDER, M.; MEYER, C. J.; ZUBERBÜHLER, A. D. (1985): Calculation of equilibrium constants from multiwavelength spectroscopic data -I. Mathematical considerations, Talanta (32), 95-101

GAMPP, H.; MAEDER, M.; MEYER, C. J.; ZUBERBÜHLER, A. (1985): Calcultaion of equilibrium constants from multiwavelength spectroscopic data - II. SPECFIT: Two user-friendly programs in basic and standard FORTRAN 77, Talanta (32), 257-264

GAMPP, H.; MAEDER, M.; MEYER, C. J.; ZUBERBÜHLER, A. (1985): Calculation of equilibrium constants from multiwavelength spectroscopic data - III. Model-free analysis of spectrophotometric and ESR tritrations, Talanta (32), 1133-1139

GAMPP, H.; MAEDER, M.; MEYER, C. J.; ZUBERBÜHLER, A. (1986): Calculation of equilibrium constants from multiwavelength spectroscopic data - IV. Model-free least squares refinement by use of evolving factor analysis, Talanta (33), 943-951

GAMSJÄGER, H.; STUBER, H. U.; SCHINDLER, P. (1965): Zur Thermodynamik der Metallcarbonate. 1. Mitteilung. Löslichkeitskosntanten und Freie Bildungsenthalpie von Cadmiumcarbonat, ein Beitrag zur Thermodynamik des ternären Systems $Cd^{2+}_{(aq)}$-$H_2O_{(l)}$-$CO_{2(g)}$, Helv. Chim. Acta (48), 723-729

GAMSJÄGER, H.; RIESEN, W. F.; SCHINDLER, P. W. (1973): Thermodynamic studies of complex formations and solubilities in the system Ca^{II}-Mg^{II}-CO_2-H_2O. 3rd International Conference on Chemical Thermodynamics (6), 115-122

GAMSJÄGER, H.; PREIS, W.; KÖNIGSBERGER, E.; MAGALHAES, M. C.; BRANDAO, P. (1999): Solid-solute phase equilibria in aqueous solution. XI. Aqueous solubility and standard gibbs energy of cadmium carbonate, J. Solution Chem. (28), 711-720

GARCÍA MARTÍNEZ, O.; CANO-RUIZ, J.; GUTIERREZ RIOS, E. (1966): Hidroxisales IV. Constitución quìmica de los hidroxicloruros dobles de cationes bivalentes, IJMP (62), 51-62

GARDINER, J. (1974): The chemistry of cadmium in natural water - I. A study of cadmium complex formation using the cadmium specification, Water Res. (8), 23-30

GARRETT, A. B.; VELLENGA, S.; FONTANA, C. M. (1939): The solubility of red, yellow, and black lead oxides (2) and hydrated lead oxide in alkaline solutions. The character of the lead-bearing ion, J. Am. Chem. Soc. (61), 367-373

GAYER, K. H.; HAAS, R. M. (1960): Hydrolysis of Cadmium Chloride at 25 °C, J. Phys. Chem. (64), 1764-1767

GAYER, K. H.; WOONTNER, L. (1957): The Equilibria of Cadmium Hydroxide in Acidic and Basic Media at 25°, J. Phys. Chem. (61), 364

GERBER, W. (1938): Über basische Cadmiumchloride, Dissertation, Universität Bern

GETMAN, F. H. (1928): A Study of the Activity and free Energy of Dilution of some Salts of Cadmium, J. Phys. Chem. (32), 91-102

GETMAN, F. H. (1931a): The Potential of the Cadmium Electrode, J. Phys. Chem. (35), 588-595

GETMAN (1931b): A study of the zinc electrode, J. Phys. Chem. (35), 2749-2757

GHOSE, S. (1964): The Crystal Structure of Hydrozincite, $Zn_5(OH)_6(CO_3)_2$, Acta Cryst. (17), 1051-1057

GILBERT, B. (1967): Ètude, par spectromètrie raman, de la complexation du $ZnCl_2$ en solution aqueuse, Bull. Soc. Chim. Belg. (76), 493-504

GIRIČ, T. E; TOROCHTEJ, L. P.; GANZ, S. N. (1976): In „Tezisy Dokl. X. Vses. Naučn. Konf. po Technol. Neorg. Veščestv. I Mineral'n. Udobrenii, Dnepopetrovsk, 1976, 44 S. Zit. in TUCHTAEV und KUCHAROV (1983)

GLASSTONE, S. (1921): Physical chemistry of the oxides of lead. Part I. The solubility of lead monoxide, J. Chem. Soc. (119), 1689-1697

GLASSTONE, S. (1922): Physical Chemistry of Oxides Lead. Part III. Hydrated Lead Minoxide, J. Chem. Soc. (121), 58-66

GLEMSER, O.; HAUSCHILD, U.; RICHERT, H. (1957): Über eine neue polymorphe Modifikation des Cadmiumhydroxyds, Z. Anorg. Allg. Chem. (290), 58-67

GMELIN, L. (1924) Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie. Band 32: Zink. Gmelin Institut für Anorganische Chemie und Grenzgebiete in der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften. Gesellschaft Deutscher Chemiker, Leipzig, 329 S.

GOLDBERG, R. N. (1981): Evaluated activity and osmotic coefficients for aqueous solutions: bi-univalent compounds of zinc, cadmium, and ethylene bis(trimethylammonium) chloride and iodide, J. Phys. Chem. Ref. Data (10,1), 1-55

GOLDSMITH, J. R. (1972): Cadmium Dolomite and the System CdCO3-MgCO3 1, J. Geol. (80), 617-626

GÓMEZ HERRERA, C.; TALLADA, F.; BRÚ, L. (1944): Coefficientes de actividad de sales metalicas, Ann. Fis. Quim. (40), 297-317

GONÇALVES, F. A.; KESTIN, J. (1981): The Viscosity of Na_2CO_3 and K_2CO_3 Aqueous Solutions in the Range 20-60 °C, Int. J. Thermophys. (2), 315-322

GOUDRIAAN, F. (1920): Les zincates de soude. Équilibres dans système: Na_2O-ZnO-H_2O, Recuil Trav. Chim. Pay-Bas (39), 505-514

GOWARD, G. W. (1954) A polarograpic study of the hydrolysis of metal ions. Thesis, Princeton.Univ. 203 S. Zitiert in SC-DATABASE unter der „1954GOa“.

GRAUER, R. (1970): Feste Korrosionsprodukte als permeationsselektive Membranen, Chimia (24), 269-271

GRAUER, R. (1980): Feste Korrosionsprodukte - I. Magnesium, Zink, Cadmium, Blei und Kupfer, Werkstoffe und Korrosion (31), 837-850

GRAUER, R.; FEITKNECHT, W. (1967): Thermodynamische Grundlagen der Zinkkorrosion in carbonathaltigen Lösungen, Corr. Sci. (7), 629-644

GRAUER, R.; SCHINDLER, P. (1972): Die Löslichkeitskonstanten der Zinkhydroxidchloride - ein Beitrag zur Kenntnis der Korrosionsprodukte des Zinks, Corr. Sci. (12), 405-414

GRAUER, R.; GUT, H.; BLASER, K. (1970): Thermodynamische und morphologische Aspekte der Korrosion in Trinkwasserähnlichen Lösungen - I. Zink in hydrogencarbonatlösungen bei Temperaturen von 25 bis 80 °C, Corr. Sci. (10), 489-502

GRENTHE, I. und PUIGDOMENECH, I. (Hrsg.) (1997) Modelling in Aquatic Chemistry, OECD, Paris, 724 S.

GRENTHE, I.; FUGER, J.; KONINGS, R. J. M.; LEMIRE, R. J.; MULLER, A. B.; NGUYEN-RUNG, C.; WANNER, H. (1992): Chemical thermodynamics of uranium. North-Holland Elsevier, Amsterdam, 715 S.

GRICE, J. D.; DUNN, P. J. (1989): Sclarite, a new mineral from Franklin, New Jersey, with essential octahedrally and tetrahedrally coordinated zinc; Description and structure refinement, Am. Miner. (74), 1355-1359

GRIMES, S. M.; JOHNSTON, S. R.; ABRAHAMS, I. (1995): Characterization of the Predominat Low-pH Lead (II9-Hydroxo Cation, $[Pb_4(OH)_4]^{4+}$; Crystal Structure of $[Pb_4(OH)_4][NO_3]_4$ and the Implications of Basic Salt Formation on the Transport of Lead in the Aqueous Environment, J. Chem. Soc. Dalton Trans., 2081-2086

GROENEVELD, A. (1956): Ein Beitrag zur Thermodynamik konzentrierter wäßriger Lösungen, Diss., Technische Hochschule Braunschweig, 62 S.

GROMOV, B. V. (1948): Značenie veličiny pH v sistemach $MeSO_4$ + MeO + H_2O, Žurn. Prikl. Chim. (21), 260-272

GRZYBOWSKI, A. K. (1958): The standard potential of the Calomel Electrode and its application in accurate physiochemical measurements. I. The standard potential, J. Phys. Chem. (62), 550-555

GUBELI, A. O.; STE-MARIE, J. (1967): Stabilité des complexes hydroxo et produits de solubilité des hydroxydes de métaux. I. Argent et zinc, Can. J. Chem. (45), 827-832

GUBELI, A. O.; STE-MARIE, J. (1968): Formation et stabilité de complexes hydroxo-ammonio en solution aqueuse. I. Complexes de zinc, Can. J. Chem. (46), 1707-1714

GÜBELI, A. O.; TAILLON, R. (1971): L'action de l'ammoniac sur l'hydroxyde de cadmium et lastabilité des complexes em milieu aqueux, Helv. Chim. Acta (54/274), 2558-2568

GUENDOUZI, M. El.; MOUNIR, A.; DINANE, A. (2003): Water activity, osmotoic and activity coefficients of aqueous solutions of Li_2SO_4, Na_2SO_4, K_2SO_4, $(NH_4)_2SO_4$, $MgSO_4$, $MnSO_4$, $NiSO_4$, $CuSO_4$, and $ZnSO_4$ at T=298.15 K, J. Chem. Thermodyn. (35), 209-220

HAACKE, D. F.; WILLIAMS, P. A: (1981): Stability of plumbonacrite, J. Inorg. Nucl. Chem. (43), 406

HÄBERLI, E. (1950): Zur Chemie, Thermodynamik und Morphologie einiger Hydrolyse-produkte von Zinksalzlösungen, Dissertation, Universität Bern, 16 S. (Kurz-fassung, identisch mit FEITKNECHT und HÄBERLI, 1950)

HAEHNEL, O. (1924): Über die Löslichkewit der Carbonate des Strontiums, des Bariums und der Schwermetalle in Wasser unter hohen Kohlendioxiddrucken sowie über die Eigenschaften solcher Lösungen, J. Prakt. Chem. ([2] 108), 187-193

HAGEMANN, S. (1999): Thermodynamische Eigenschaften des Bleis in Lösungen der ozeanischen Salze, Dissertation, TU Braunschweig, 152 S.

HAGISAWA, H. (1939): Hydrolysis of zinc sulfate and formation of basic sulfate (übersetzt), Rikagaku-kenkyusho-iho (18), 368-381

HAIGHT, G. P. Jr.; PETERSON, J. R. (1965): Chloro complexes of lead(II), Inorg. Chem. (4), 1073-1075

v. HALBAN, H.; EBERT, L. (1924): Über die optische Absorption gelöster Salze, Z. Phys. Chem. (112), 321-358

v. HALBAN, H.; EISENBRAND, J. (1928): Zur Kenntnis des Zustandes starker Elektrolyte in konzentrierter Lösung. I. Die Nitrate, Z. Phys. Chem. (132), 401-432

HALDAR, B. C. (1946): Basic sulphates of bivalent metals (Cd, Cu, Zn). Part III Zinc, J. Indian Chem. Soc. (23), 183-186

HAMER, W. J.; WU, Y. -C. (1972): Osmotic coefficients and mean activity coefficients of uni-univalent electrolytes in water at 25 °C, J. Phys. Chem. Ref. Data (1), 1047-1099

HAMER, W. J.; WU, Y. C. (1995): On the Standard Potential of the Mercury: Mercurous Sulfate Electrode at 25 °C in Aqueous Solution, J. Solution Chem. (24/10), 1013-1024

HANTZSCH, A. (1902): Über die Natur alkalischer Lösungen von Metallhydraten, Z. Anorg. Chem. (30), 289-324

HANZAWA, Y.; HIROISHI, D.; MATSUURA, C.; ISHIGURE, K.; NAGAO, M.; HAGINUMA, M. (1997): Hydrolysis of Zinc Ion and Solubility of Zinc Oxide in High-Temperature Aqueous Systems, Nucl. Sci. Eng. (127), 292-299

HARNED, H. S.; FITZGERALD, M. E. (1936): The thermodynamics of cadmium chloride in aqueous solution from electromotive force measurements, J. Am. Chem. Soc. (58), 2624-2629

HARNED, H. S.; HAMER, W. J. (1935): The Thermodynamics of Aqueous Sulfuric Acid Solutions from Electromotive Force Measurements, J. Am. Chem. Soc. (57), 27-33

HARRIS, A. C.; PARTON, H. N. (1940): The transport numbers of zinc chloride from E.M.F. measurements, Trans. Faraday Soc. (36), 1139-1141

HARTINGER, L. (1965): Abwasserreinigung in der metallverarbeitenden Industrie. Ausfällung der Schwermetalle, Bänder, Bleche, Rohre (6), 524-533

HARTINGER, L. (1973): Die Ausfällung von Blei aus Abwässern, Metalloberfl. Angew. Elektrochem. (27(5)), 157-196

HARVIE, C. E.; MOELLER, N.; WEARE, J. H. (1984): The prediction of mineral solubilities in natural waters: The Na-K-Mg-Ca-H-Cl-SO_4-OH-HCO_3-CO_3-CO_2-H_2O system to high ionic strengths at 25 °C, Geochim. Cosmochim. Acta (48), 723-751

HASS, K.; JELINEK, K. (1932): Über die Aktivitätskoeffizienten von Ionen, Z. Phys. Chem. (A162), 153-173

von HAUER, G. (1868) Pogg. Ann. (133) 176

HEDDLE, M. F. (1889): On Dudgeonite, Hydroplumbite, Plumbonacrite, and Plattnerite, Min. Mag. (8), 200-203

HEFLEY, J. D.; AMIS, E. S. (1965a): Electromotiv force studies of cadmium chloride in water, water-methanol, and methanol solutions, J. Electrochem. Soc. (112), 336-340

HEFLEY, J. D.; AMIS, E. S. (1965b): Electromotive force studies of cadmium chloride in water, water-ethanol, and ethanol solutions, J. Phys. Chem. (69), 2082-2089

HEISE, G. W.; SCHUMACHER, E. A. (1932): An air-depolarized primary cell with caustic alkali electrolyte, Trans. Electrochem. Soc. (62), 383-391

HERBERT, H.-J.; MÖNIG, J. (1996): Exemplarische Untersuchungen von Wechselwirkungsreaktionen UTD-relevanter chemisch-toxischer Abfälle mit hochsalinaren Lösungen. GRS-Bericht,126, 184 S.

HERBERT, H.-J.; MOOG, H. C.; HAGEMANN, S. (1999): Experimentelle Untersuchungen und geochemische Modellierung zum Verhalten schwermetallhaltiger chemisch-toxischer Abfälle in Untertagedeponien in Salzformationen, GRS-Bericht (A-2655), 260 S.

HERING, H. (1936): , Ann. Chim. (Paris) ([11]5), 483-571

HERRERA, E.; TITTLEBAUM, M.; CARTLEDGE, F.; EATON, H. (1992): Evaluation of the Leaching Properties of Solidified Heavy Meatal Wastes, J. Environ. Sci. Health (27/4), 983-998

HERSHEY, J. P.; SOTOLONGO, S.; MILLERO, F. J. (1983): Densities and Compressibilities of Aqueous Sodium Carbonate and Bicarbonate from 0 to 45 °C, J. Solution Chem. (12), 233-254

HERZ, W. (1900): Über Gleichgewichtsercsheinungen bei der Verteilung einer Säure zwischen Zinkhydroxid und Ammoniak, Z. Anorg. Chem. (23), 222-227

HETZER, H. B.; ROBINSON, R. A.; BATES, R. G. (1964): Thermodynamics of Aqueous Solutions of Hydriodic Acid from Electromotive Force Measurements of Hydrogen-Silver Iodide Cells, J. Phys. Chem. (68/7), 1929-1933

HEUBEL, J. (1949): Précipitation par la soude de quelques cations lourds. Modalités, Stades, Filiations. Remarques pour un essai de systématique, Ann. Chim. (Paris) (4), No. 12, 699-744

HEYROVSKÝ, J. (1923): The Processes at the Mercury Dropping Cathode, Trans. Faraday Soc. (19), 692-702

HIBBEN, J. H. (1932): Am investigation of intermediate compound formation by means of the Raman effect, Proc. Nat. Acad. Sci. (18), 532-538

HIBBEN, J. H. (1937): Chemical applications of the Raman effect: II. Common ion Effect, J. Chem. Phys. (5), 710-712

HILL, A. E.; DURHAM, G. S.; RICCI, J. E. (1940): Ternary Sytems. XXV. Solid Solutions of Some Picromerites at 25 °C, J. Am. Chem. Soc. (62), 1031-1038

HILSCH R., POHL R. W. (1928) Über die ersten ultravioletten Eigenfrequenzen einiger einfacher Kristalle. Z. Phys. 48, 384-396

HOARD, J. L.; GRENKO, J. D. (1934): The crystal structure of cadmium hydroxychloride, CdOHCl, Z. Krist. (87), 110-119

HOLLAND, H. C. (1930): The ternary system zinc oxide-zinc chloride-water, J. Chem. Soc., 641-648

HOLM, P. E.; ANDERSEN, B. B. H.; CHRISTENSEN, T. H. (1996): Cadmium solubility in aerobic soils, Soil Sci. Soc. Am. J. (60), 775-780

HORSCH, W. G. (1919): Potentials of the zinc and cadmium electrodes, J. Am. Chem. Soc. (41), 1787-1800

HEDDLE, M. F. (1889): On Dudgeonite, Hydroplumbite, Plumbonacrite, and Plattnerite, Min. Mag. (8), 200-203

HERZ, W. (1901): Über die Hydroxyde von Zink und Blei, Z. Anorg. Chem. (28), 474-476

HEUBEL, J. (1949): Précipitation par la soude de quelques cations lourds. Modalités, Stades, Filiations. Remarques pour un essai de systématique, Ann. Chim. (Paris) ([12] 4), 699-744

HEYROVSKÝ, J. (1924): The processes at the mercury dropping cathode Part I: The deposition of metals, Trans. Faraday Soc. (19), 692-702

HILSCH, R.; POHL, R. W. (1928): Über die ersten ultravioletten Eigenfrequenzen einiger einfacher Kristalle, Z. Phys. (48), 384-396

HUBER, K. (1943a): Studien zur Chemie und zur Struktur anodisch erzeugter Niederschläge und Dechschichten. I-Über das anodische Verhalten von Zink in Natronlauge als Badflüssigkeit, Helv. Chim. Acta (26), 1037-1055

HUBER, K. (1943b): Studien zur Chemie und zur Struktur anodisch erzeugter Niederschläge in Deckschichten. II- Über das anodische Verhalten von Zink in gemischten Lösungen von Natriumhydroxyd und Natriumsalzen als Badflüssigkeit, Helv. Chim. Acta (26), 1253-1281

HUDGINS, C. M. (1964): Solubility and Density Studies of the $CaCl_2$ - $ZnCl_2$ - H_2O System at 0° and 25 °C, J. Chem. Eng. Data (9), 434-436

HUGEL, R. (1964): Étude de l´hydrolyse de l´ion Pb^{2+} dans les solutions de perchlorate de sodium, Bull. Soc. Chim. Fr., 1462-1469

Hugel, R. (1965): Étude de l'hydrolyse de l'ion Pb^{2+} dans les solutions de nitrate de sodium, Bull. Soc. Chim. Fr., 968-973

HUTCHINSON, M. H.; HIGGINSON, W. C. E. (1973): Stability constants for association between bivalent cations and some univalent anions, J. Chem. Soc. Dalton Trans., 1247-1253

HÜTTIG, G. F.; STEINER, B. (1931a): Oxydhydrate und aktive Oxyde. XLIV. Über die Beziehungen zwischen der Vorgeschichte der Zinkoxyds und seiner Löslichkeit, Z. Anorg. Allg. Chem. (199), 149-164

HÜTTIG, G. F.; STEINER, B. (1931b): Oxydhydrate und aktive Oxyde. XL. Das System Blei(II)oxyd/Wasser, Z. Anorg. Allg. Chem. (197), 257-269

ISHIKAWA, F.; KIMURA, G.; MUROOKA, T. (1932): Thermodynamic data on zinc chloride and cadmium chloride, Sci. Rep. Tohoku Univ. (21), 455-473

ICHIKAWA, F.; SATO, T. (1973): Amphoteric character of cadmium hydroxide and ist solubility in alkline solution, J. Inorg. Nucl. Chem. (35), 2592-2594

ILIEV, V.; PAVLOV, D. (1979): The influence of PbO modification on the kinetics of the $4PbO{\cdot}PbSO_4$ lead-acid paste formation, J. Appl. Electrochem. (9), 555-562

INGRI, N.; LAGERSTRÖM, G.; FRYDMAN, M.; SILLÉN, L. G. (1957): Equilibrium studies of polyanions. II. Polyborates in $NaClO_4$ medium, Acta Chem. Scand. (11), 1034-1058

IOFA, Z. A.; MIRLINA, S. Ja.; MOISEEVA, N. B. (1949): Izučenie processov, protekajuščich na cinkovom êlektrode elementa so ščeločnym êlektrolitom, Žurn. Prikl. Chim. (22), 983-994

IRISH, D. E.; MCCARROLL, B.; YOUNG, T. F. (1963): Raman study of zinc chloride solutions, J. Chem. Phys. (39), 3436-3444

ISHIKAWA, F.; SHIBATA, E. (1932): A Thermodynamic Study of Cadmium Hydroxide, Sci. Rep. Tohoku Univ. (21), 499-510

ISHIKAWA; TAKAI (1937): Rikagaku-kenkyusho-iho (16), 1251-1263

ISHIKAWA, F.; KIMURA, G.; MUROOKA, T. (1932): Thermodynamic data on zinc chloride and cadmium chloride, Sci. Rep. Tohoku Univ. (21), 455-473

ISONO, T. (1984): Density, Viscosity, and Electrolytic Conductivity of Concentrated Aqueous Electrolyte Solutions at Several Temperatures. Alkline-Earth Chlorides, $LaCl_3$, Na_2SO_4, $NaNO_3$, NaBr, KNO_3, KBr , and $Cd(NO_3)_2$, J. Chem. Eng. Data (29), 45-52

JACOB, M.; RIQUIER, Y. (1969): Sulfates basiques de zinc, Metallurgie (9,3), 127-139

JAHN, S.; WITZKE, T. (1999): Secondary minerals of zinc and copper in heaps of Kupferschiefer ores at Helbra, Sachsen-Anhalt, Germany: first occurence of cuprian gordaite, (59), 223-232

JAKIMOV, M. A.; GUŽAVINA, E. I. (1971): Ravnovesie rastvor - par v trojnych sistemach nitrat lantanida - nitrat 3d-ėlementa (ili magnija) - voda pri 25 °C, Žurn. Neorg. Chim. (16), 1758-1761

JAMBOR, J. L. (1964): Studies of basic Copper and Zinc Carbonates: I - Synthetic Zinc Carbonates and their Relationship to Hydrozincite, Can. Min. (8), 92-108

JENKINS, S. H.; KEIGHT, D. G.; HUMPHREYS, R. E. (1964): The Solubility of heavy Metal Hydroxides in Water, Sewage Sludge-I. The Solubility of some Metal Hydroxides, Air and Water Pollution (8), 537-556

JOHANSSON, G.; OLIN, Å. (1968): On structures of the dominating hydrolysis products of lead(II) in solution, Acta Chem. Scand. (22), 3197-3201

JOHNSON, J. S.; KRAUS, K. A. (1959): Hydrolytic behavior of metal ions. X. Ultracentrifugation of lead(II) and tin(IV) in basic solution, J. Am. Chem. Soc. (81)

JONES, J. H. (1947): Isotonic solutions: osmotic and activity coefficients of lithium and sodium perchlorates at 25 °C, J. Phys. Chem. (51), 516-521

JONES, R. O.; ROTHSCHILD, S. (1958): The Lead Oxide-Lead Sulfate and Lead Oxide-Lead Selenate Systems, J. Electrochem. Soc. (105/4), 206-209

KAATZE, U.; LÖNNECKE, V.; POTTEL, R. (1987): Dielectric spectroscopiy on aqueous solutions of zinc(II)chloride. Evidence of ion complexes, J. Phys. Chem. (91), 2206-2211

KÁLMÁN, E.; HORN, G.; SCHWABE, K. (1970): Bestimmung der Aktivitätskoeffizienten in konzentrierten Lösungen starker Elektrolyte mit Hilfe der isopiestischen Methode, Z. Phys. Chem. (244), 106-112

KANEKIYO, Y.; AIZAWA, S.; KOSHINO, N.; FUNAHASHI, S. (2000): Complexation equilibria of oxy-acid-2-amino-2-deoxy-D-gluconic-acid-metal(II) io ternary systems in aqueous solution as studies by potentiometry. Binding characteristics of borate and germanate, Inorg. Chim. Acta (298), 154-164

KANNO, H.; HIRAISHI, J. (1980): Raman spectroscopic study of glassy aqueous zinc halide solutions, J. Raman Spec. (9), 85-89

KARAOGLANOV, Z.; SAGORTSCHEV, B. (1932): Über den Mechanismus von Fällungsvorgängen. X. Die Reaktion zwischen Bleiacetat und Jodionen, Z. Anorg. Allg. Chem. (207), No. 2, 129-131

KARNAUCHOV, A. S.; FEDORENKO, T. P.; Ševčuk, V. G. (1971): Izotermy (25 °C) rastvorimosti trojnych sistem $(NH_4)_2SO_4$-$CdSO_4$-H_2O i Na_2SO_4-$CdSO_4$-H2O, Uč. Zap. Jarosl. Gos. Ped. Inst. (95), 123-128

KARNAUKHOV, A. S.; FEDORENKO, T. P.; VAISFEL'D, M. I.; ONISHCHENKO, M. K.; SHEVCHUK, V. G. (1974): Solubility in cadmium sulphate - bivalent metal sulphate - water systems at 25 °C, Russ. J. Inorg. Chem. (19,7), 1086-1087

KARNAUCHOV, A. I.; KOSMATYJ, V. E.; GRINEVIČ, V. V. (1984): Issledovanie kompleksoobrazovanija Pb^{2+} s OH-ligandami metodom inversionnoj chronoamperometrii, Ukr. Chim. Žurn. (50), 1086-1088

KAUSHANSKY, P.; YARIV, S. (1986): The interactions between calcite particles and aqueoues solutions of magnesium, barium or zinc chlorides, Appl. Geochem. (1), 607-618

KAWAI, T.; ISHIGURO, S.; OHTAKI, H. (1980): A thermodynamic study on Hydrolytic Reactions of Lead (II) Ion in an Aqueous Solution and Dioxane-Water Mixtures I. A Potentometric Study, Chem. Soc. of Jap. (53), 2221-2227

KELLER, P.; LISSNER, F.; SCHLEID, T. (2000): Die Kristallstruktur von Damarait, $Pb_3O_2(OH)Cl$, Ref. Jahrestag. Dt. Ges. Krist. (11), 171

KELLER, P.; LISSNER, F.; SCHLEID, T. (2001): Damaraite, $Pb_3O_2(OH)Cl$: Crystal structure and new chemical formula, N. Jb. Min. Monatsh. (7), 326-336

KELLEY, K. K.; ANDERSON, C. T. (1935): Contributions to the data on theoretical metallurgy. IV. Metal Carbonates - Correlations and Applications of Thermodymamic Properties, US Dept. Interior Bur. Mines Bull. (384), 1-74

KELLOGG, H. H. (1989): Critical evaluation of the thermochemical properties of lead sulfates, Metall. Trans. (20B), 77-85

KHRIPUN, M. K.; CHERVONENKO, K. Y.; KISELEV, A. A.; KHRIPUN, A. V. (2001): Structural Effects and Microheterogeneity in Concentrated Solutions and Their Role in the Formation of Cadmium Chloride Complexes, Russ. J. Gen. Chem. (71), 23-32

KIELLAND, J. (1936): The electromotive force of the cell Zn-Hg (2 phase)|ZnSO4 (m) PbSO4 (s)|Pb-Hg(2 phase) and ist temperature coefficient at 25° and concentrations from 0,05 to 1.5 molal, J. Am. Chem. Soc. (58), 1855-1857

KIEßIG, H.; REIMERS, H. (1962): Die Reaktionen von Zinksulfat und Cadmiumsulfat mit Natriumhydroxyd, Chemiker- Z. (86/14), 488-489

KLEIN, O. (1912): Über die Löslichkeit von Zinkhydroxyd in Alkalien, Z. Anorg. Chem. (74), 157-169

KIM, H.-T.; FREDERICK Jr. , W. J. (1988): Evaluation of Pitzer ion interaction parameters of aqueous electrolytes at 25 °C. 1. Single salt parameters, J. Chem. Eng. Data (33,2), 177-185

KIYAMA, M.; MURAKAMI, K.; TAKADA, T. (1976): Formation and solubility of basic lead chlorides at different pH values, Chem. Lett., 23-28

KLEIN, O. (1912): Über die Löslichkeit von Zinkhydroxyd in Alkalien, Z. Anorg. Chem. (74), 157-169

KOCH, W. (1929): Über den Fremdionengehalt einiger Alkalihalogenidphosphore, Z. Anorg. Allg. Chem. (154), 638-647

KOGAN, V. B.; OGORODNIKOV, S. K.; KAFAROV, V. V. (1969) Spravočnik po rastvorimosti. Tom III. Trojnye i mnogokomponentnye sistemy obrazovannye heorganičeskimi veščesvami. Izd. Nauka, Leningrad.

KOGURE, K.; OKAMOTO, M.; KAKIHANA, H. (1981): Solvent Deuterium isotope effect on hydrolysis of Pb(II), J. Inorg. Nucl. Chem. (43), 1561-1564

KOLITSCH, U.; TILLMANNS, E. (2003): The crystal Structure of anthropogenic $Pb_2(OH)_3(NO_3)$, and a Review of Pb-(O,OH) Clusters and Lead Nitrates, Min. Mag. (67/1), 79-93

KOLTHOFF, I. M.; KAMEDA, T. (1931): The hydrolysis of zinc sulfate solutions, solubility product of hydrous zinc oxide and the composition of the latter precipitated from zinc sulfate solutions, J. Am. Chem. Soc. (53), 833-842

KOLTHOFF, I. M.; SANDELL, E. B.; MEEHAN, E. J.; BRUCKENSTEIN, S. (1969): Quantitative Chemical Analysis. Fourth Edition, from: , Macmillan, London, 1199 S.

KONDO, S.; AMAYA, K.; HIGUCHI, S.; SAITO, T.; ASADA, H.; ISHIKANE, M. (2001a): Fundamental optical absorption of Cs_4PbCl_6, Soil Science (120), 141-144

KONDO, S.; AMAYA, K.; HIGUCHI, S.; SAITO, T.; ASADA, H.; ISHIKANE, M. (2001b): In situ optical absorption and reflection spectroscopy of doping CsCl crystal with Pb^{2+} ions, J. Phys. Cond. Matt. (13), 11077-11085

KÖNIGSBERGER, E.; HAUSNER, R.; GAMSJÄGER, H. (1991): Solid-solute phase equilibria in aqueous solutions. V.: The system $CdCO_3$-$CaCO_3$-CO_2-H_2O, Geochim. Cosmochim. Acta (55), 3505-3514

KOPPEL, J. (1905): Die Bildungs- und Löslichkeitsverhältnisse analoger Doppelsalze, Z. Phys. Chem. (52), 385-436

KORENMAN, I. M.; BUROVA, V. (1959): Tr. Chim. Chim. Technol. (Gor'kij) (2), 366. D

KORSHUNOV, I. A.; MALYUGINA, N. I.; BALABANOVA, O. M. (1951): Polarographic investigation of coordination compounds of cadmium with several monovalent anions, Russ. J. Gen. Chem. (21), 685-690

KORTÜM, G. (1936): Das optische Verhalten gelöster Ionen und seine Bedeutung für die Struktur elektrolytischer Lösungen. IV. Der Geltungsbereich des Lambert-Beerschen Gesetzes in wässerigen Lösungen anorganischer Salze. Z. Phys. Chem. B 33, 243-264

KORTÜM, G. (1962): Kolorimetrie, Photometrie und Spektrometrie. Springer-Verlag, Berlin. 464 S.

KRAUT, K. (1897): Kohlensaures Zinkoxyd, Z. Anorg. Chem. (13), 1-15

KRIVOVICHEV, S. V.; BURNS, P. C. (2000a): Crystal chemistry of basic lead carbonates. I. Crystal structure of synthetic shannonite, $Pb_2O(CO_3)$, Min. Mag. (64/6), 1063-1068

KRIVOVICHEV, S. V.; BURNS, P. C. (2000b): Crystal chemistry of basic lead carbonates. II. Crystal structure of synthetic 'Plumbonacrite', Min. Mag. (64/6), 1069-1075

KRIVOVICHEV, S. V.; BURNS, P. C. (2000c): Crystal chemistry of basic lead carbonates. III. Crstal structures of $Pb_3O_2(CO_3)$ and $NaPb_2(OH)(CO_3)_2$, Min. Mag. (64/6), 1077-1087

KRIVOVICHEV, S. V.; BURNS, P. C. (2001): Crystal chemistry of lead oxide chlorides. I. Crystal structures of synthetic mendipite, $Pb_3O_2Cl_2$, and synthetic damaraite, $Pb_3O_2(OH)Cl$, Europ. J. Min. (13), 801-809

KRIVOVICHEV, S. v.; BURNS, P. C. (2002): Chrystal Chemistryof Lead oxide Chlorides., Europ. J. Min. (14), 135-139

KRUPKOWA, D.; SOSNOWSKI, R. (1994): Rzpuszczalność siarczanu wapnia w eletrolitach cynkowych i próby kontrolowanego wydzielania z nich gipsu, Rudy metale (39), 39-42

KUL'BA, F. Ja.; MIRONOV, V. E.; PAVLOV, V. N. (1961): Vlijanie kationov ščeločnych metallov na obrazovanie v rastvorach gidroksokompleksov dvuchvalentnogo svinca, Žurn. Neorg. Chim. (6), 2814-2815

KUTZKE, H.; BARBIER, B.; BECKER, P.; EGGERT, G. (1996): Barstowite as a Corrosion Product on a Lead Object from the Mahdia Shipwreck, Stud. Conserv. (42), 176-180

KUTZKE, H.; EGGERT, G. (1998): Barstowit- Ein neues Korrosionsprodukt auf den Bleifunden aus dem Schiffswrack von Mahdia, Bonner Jahrb. Rhein. Landesmus. (198), 117-120

KUTZKE, H.; KLAPPER, H.; MERLINO, S.; PASERO, M.; PERCHIAZZI, N.; EGGERT, G. (2000): Thy crystal structure of barstwowite, $Pb_4Cl_6(CO_3).H_2O$, determindes on crystals from Etruscan slags and from late-hellenistic shipwreck, Z. Krist. (215), 110-113

KWESTROO, W.; LANGEREIS, C.; VAN HAL, H. A. M. (1967): Basic lead nitrates, J. Inorg. Nucl. Chem. (29), 33-38

LA MER, V. K.; PARKS, W. G. (1931): The activity coefficients and heats of transfer of cadmium sulfate from electromotive force measurements at 25 and 0°. Application of the extended theory of Debye and Hückel, J. Am. Chem. Soc. (53), 2040-2061

LABARRE, J.; LOUËR, D.; LOUËR, M.; GRANDJEAN, D. (1976a): Etude Structural des Hydroxysulfates de Cadmium., Acta Cryst. B (32), 3250

LABARRE, J.; LOUËR, D.; LOUËR, M.; GRANDJEAN, D. (1976b): Etude Structurale des Hydroxsulfates de Cadmium II., Acta Cryst. B (32), 3253-3257

LAKE, P. E.; GOODINGS, J. M. (1958): The Nature of the Cadmium Ions in hydroxide and carbonate Solutions, Can. J. Chem. (36), 1089-1096

LANDER, J. J. (1949): The basic sulfates of lead, Trans. Electrochem. Soc. (95,4), 174-186

LANDSBERG, R.; FÜRTIG, H.; MÜLLER, L. (1959-1960): Über die Auflösung fester Körper in Flüssigkeiten 1. Die Auflösung von Zinkoxyd in Natronlauge, Wiss. Z. Techn. Hochsch. Chem. Leuna-Merseburg (2), 453-458

LANG, R. E.; KING, C. V. (1954): Transference numbers in aqueous zinc and cadmium sulfates, J. Am. Chem. Soc. (76), 4716-4718

Lange, J., Burzlaff, H. (1995) Single-crystal data collection with a laue diffractometer. Acta Cryst. A 51, 931–936

LARCIN, J.; MASKELL, W. C.; TYE, F. L. (1997): Leclanché cell investigations I: $Zn(NH_3)_2Cl_2$ solubility and the formation of $ZnCl_2 \cdot 4Zn(OH)_2 \cdot H_2O$, Electrochim. Acta (42/17), 2649-2658

LATYŠEVA, V. A.; ANDREEVA, I. N. (1971): K voprosu o formach suščestvovanija vysšich chloridnych kompleksov cinka i kadmija v vodnych rastvorach, Žurn. Obšč. Chim. (41), 1649-1652

LÉBL, M. (1966): Absorption bands of lead in alkali chlorides in the presence of hydroxyl ions, Czech. J. Phys. (B16), 902-904

LECERF, A.; RIOU, A.; CUDENNEC, Y.; GERAULT, Y. (1988): Etudes Physico-Chimique et Structurale de L'Hydroxyde de Cadmium Cd(OH)2, MRS Bulletin (23), 1479-1490

LECOCQ, R.; GLIBERT, J.; BRECKPOT, R. (1971): Les sulfates basiques mixtes de cobalt et de zinc, Bull. Soc. Chim. Belg. (80), 563-584

LEHNIGER R., RÜFENACHT H. (1969) Licentiatsarbeiten, Universität Bern. Zitiert in GRAUER et al. (1970)

LIBUŚ, Z.; SADOWSKA, T. (1970): Activity coefficients in equimolar mixtures of some divalent metal perchlorates, J. Phys. Chem. (74), 3674-3676

LIBUŚ, W.; SADOWSKA, T.; LIBUŚ, Z. (1980): Correlation between thermodynamic properties and cooedination states of aqueous bivalent transition metal sulfates, J. Solution Chem. (9,5), 341-354

LIGIER, V.; WÉRY, M.; HIHN, J.-Y.; FAUCHEU, J.; TACHEZ, M. (1999): Formation of the main atmospheric zinc end products: $NaZn_4Cl(OH)_6SO_4 \cdot 6H_2O$, $Zn_4SO_4(OH)_6 \cdot nH_2O$ and $Zn_4Cl_2(OH)_4SO_4 \cdot 5H_2O$ in [Cl^-] [SO_4^{2-}] [HCO_3^-] [H_2O_2] electrolytes, Corr. Sci. (41), 1139-1164

LILIČ, L. S.; MOGILEV, M. E. (1964): Izučenie chimii i termodinamiki rastvorov tipa MCl_2-H_2O, MCl-H_2O, MCl_2-MCl-H_2O, Chim. Termodin. Rastvor. (34-52)

LILIČ, L. S.; MOGILEV, M. E. (1967): Issledovanie termodinamičeskich funkcij obrazovanieja rastvorov $CdCl_2$-H_2O i $CdCl_2$-NaCl-H_2O, Vest. Leningr. Univ. ((10)), 100-108

LIMPO, J. L.; LUIS, A.; CRISTINA, M. C. (1995): Hydrolysis of zinc chloride in aqueous ammoniacal ammonium chloride solutions, Hydromet. (38), 235-243

LIND, C. J. (1978): Polarographic determination of lead hydroxide formation constants at low ionic strength, Environ. Sci. Technol. (12), 1407-1410

LIPPINCOTT, E. R.; PSELLOS, J. A.; TOBIN, M. C. (1952): The Raman spectra and structures of aluminate and zincate ions., J. Chem. Phys. (20), 536

LIPSCOMB, G. F.; HULETT, G. A. (1916): A Study of Double Salts in Standard Cells, J. Phys. Chem. (20), 75-82

LIVINGSTONE, A.; CHAMPNESS, P. E. (1993): Brianyoungite, a new mineral related to hydrozincite, from the north of Engalnd orefield, Min. Mag. (57), 665-670

LO SURDO, A.; MILLERO, F. J. (1980): The volume and compressibility change for the formation of transition metals sulfate ion pairs at 25 °C, J. Solution Chem. (9), 163-180

LOBO, V. M. M. (1984): Electrolyte solutions: literature data on thermodynamic and transport properties. Vol. I-II, Univ. Coimbra, Portugal

LOCKE, J. (1902): The periodic system ant the properties of inorganic compounds. IV. The solubility of double sulphates of the formula $M_2^{I}M^{II}(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$, Am. Chem. J. (27), 455-481

LONGHI, P.; MUSSINI, T.; RONDININI, S.; SALA, B. (1979): Thermodynamics of the cadmum-amalgam electrode in aqueous medium, J. Chem. Thermodyn. (11), 359-365

LOUËR, D.; LOUËR, M. (1982): Études structurale des hydrsulfates de cadmium. V. synthèse et structure cristalline de Cd3MI2(OH)2(SO4)3, 2H2O(MI=Cs,K), Revue de chimie Minerâle (19), 162-171

LOUËR, D.; Labarre, J.; Auffredic, J.-P.; Louër, M. (1982a): Etude structurale des hydroxysulfates de cadmium. IV. Structure cristalline de $Cd_8(OH)_{12}(SO_4)_2 \cdot H_2O$, Acta Cryst. B (B38), 1079-1084

LOUËR, M; LOUËR, D.; GRANDJEAN, D. (1982b): Structure de la Phase α du Dihydroxisulfate de Dicadmium, International Union of Crystrallography (38), 909-912

LOUËR, D.; RIUS, J.; BÉNARD-ROCHERULLÉ, P. (2001): Structural study of cadmium hydroxide sulfates. VI. The layer structure of $Cd_4SO_4(OH)_6.1.5H_2O$ studied from X-ray powder and single-crystal diffraction data, Powdwe Diffraction (16/2), 86-91

LU, J. C. S.; CHEN, K. Y. (1977): Migration of Trace Metals in Interfaces of Seawater and Polluted Surficial Sediments, Environ. Sci. Technol. (11/2), 174-181

LUCASSE, W. W. (1929): Activity coefficients of cadmium chloride and bromide, J. Am. Chem. Soc. (51,9), 2597-2604

LUTFULLAH; DUNSMORE, H. S.; PATTERSON, R. (1975): Re-determination of the standard electrode potential of zinc and mean molal activity coefficients for aqueous zinc chloride at 298.15 K, J. Chem. Soc. Faraday Trans. (72), 495-503

LUŽNAJA, N. P. (1949): O vlijanii razmerov ionnych radiusov na obrazovanie dvojnych geteroionnych solej, Dokl. Akad. Nauk SSSR (69 (6)), 809-811

MAC EWAN, D. M. C.; CRUZ CUMPLIDO, I.; CANO RIUZ, J. (1966a): Hidroxisales II. Sobre la estructa del hidroxiclorosulfato de Zn a partir de diagramas de polvo, Ann. Fis. Quim. (62), 25-36

MAC EWAN, D. M. C.; CRUZ CUMPLIDO, I.; CANO RIUZ, J. (1966b): Hidroxisales III. Identificaión de una nueva fase cristalina deshidratada del hidroxiclorosulfato de Zn, Ann. Fis. Quim. (62), 37-44

MACIEL, G. E.; SIMERAL, L.; ACKERMAN, J. J. H. (1977): Effect of complexation of Zinc(II) on Zinc-67 chemical shifts, J. Phys. Chem. (81), 263-267

MAIER, C. G.; PARKS, G. S.; ANDERSON, C. T. (1926): The free Energy of Formation of Zinc Oxide, J. Am. Chem. Soc. (48), 2564-2576

MAJIMA, H; AWAKURA, Y; KAWASAKI, Y (1988): Activities of water and solutes in the aqueous solutions systems H_2SO_4-$M_x(SO_4)_y$ and HCl-MCl_x. Agne Shofu Publishing Inc.: Tokyo. 50 S.

MALATESTA, F.; ZAMBONI, R. (1997): Activity and osmotic coefficients from the emf of liquid membrane cells. VI - $ZnSO_4$, $MgSO_4$, $CaSO_4$, and $SrSO_4$ in water at 25 °C, J. Solution Chem. (26), 791-815

MALATESTA, F.; CARBONARO, L.; FANELLI, N.; FERRINI, S.; GIACOMELLI, A. (1999): Activity and osmotic coefficients from the emf of liquid-membrane cells. VII: $Co(ClO_4)_2$, $Ni(ClO_4)_2$, K_2SO_4, $CdSO_4$, $CoSO_4$, and $NiSO_4$, J. Solution Chem. (28), 593-619

MALHOTRA, K. L.; SURI, H. D. (1930): Equilibrium in the systems: potassium sulphate, cadmium sulphate, water and ammonium sulphate, cadmium sulphate, water at 25 °C, J. Phys. Chem. (34), 2103-2105

MALINOWSKI, E. R. (1977): Theory of error in factor analysis, Anal. Chem. (49), 606-612

MALINOWSKI, E. R. (1991): Factor analysis in chemistry. Second Edition., from: Wiley Interscience, New York. 250 S.

P. R. MALLORY CO. (1948) Quart, Progr. Rep. No.2 on (U.S.) Signal Coprs Eng. Labs. Contract W-36-039-SC-38137. Zitiert in: FALK und SALKIND (1969, S. 586). Nicht beschaffbar

MANNOORETTONNIL, M.; GLIBERT, J. (1973): Les chlorures basiques mixtes de zinc et de cobalt, Bull. Soc. Chim. Belg. (82,11-12), 715-724

MARCUS, Y. (1957): Studies on the hydrolysis of metal ions, Acta Chem. Scand. (4), 690-692

MARCUS, Y. (1980): Compilation and evaluation of solubility data in the mercury (I) chloride-water system, J. Phys. Chem. Ref. Data (9), 129-199

MARGULIS, E. V.; BEISEKEEVA, L. I. (1970): Chemistry of the hydrolytic precipitation of cadmium from $CdSO_4$ solutions, Russ. J. Inorg. Chem. (15), 1323-1325

MARGULIS, E. V.; BEJSEKEEVA, L. I.; MALETINA, E. D.; KOPYLOV, N. I. (1965a): Issledovanie osadkov gidroksosulfata cinka, Ž. Neorg. Chim. (10), 1241-1249

MARGULIS, E. V.; MALETINA, E. D.; BEJSEKEEVA, L. I. (1965b): Vlijanie uslovij gidroliticeskogo osazdenija cinka iz rastvorov ZnSO4 na sostav osadkov, Z. Neorg. Chim. (!) (10), 906-913

MARGULIS, E. V.; SHOKAREV, M. M.; BEISEKEEVA, L. I.; VERSHININA, F. I. (1970): Cadmium Hydroxide Sulphates and Hydroxide and Their Thermolysis Products, Russ. J. Inorg. Chem. (15/2), 195-198

MARJANOVIĆ, V.; NINKOVIĆ, R.; MILADINOVIĆ, J.; TODOROVIĆ, M.; PAVIĆEVIĆ, V. (2005): Osmotic and activity coefficients of {y Na_2SO_4 + (1-y) $ZnSO_4$}(aq) at T=298.15 K, J. Chem. Thermodyn. (37), 111-116

MARLEY, N. A.; GAFFNEY, J. S. (1990): Laser Raman spectral determination of zinc halide complexes in aqueous solutions as a function of temperature and pressure, Appl. Spec. (44), 469-476

MARONI, V. A.; SPIRO, T, G. (1967): Vibrational Analysis for polynuclear hydroxolead(II) complexes, J. Am. Chem. Soc. (89), 45-48

MARONI, V. A.; SPIRO, T, G. (1968): Vibrational Analysis for polynuclear hydroxolead(II) complexes, Inorg. Chem. (7), 188-192

MASAKI, K. (1932): Concentration cell with ternary electrolyte, Bull. Chem. Soc. Jpn. (7), 35-44

MASAKI, K.; IKKATAI, T. (1932): The activity coefficient of zinc sulphate from electromotive force measruements, Bull. Chem. Soc. Jpn. (7), 238-246

MATIJEVIĆ, E.; COUCH, J. P.; KERKER, M. (1962): Detection of metal hydrolysis by coagulation. IV. Zinc, J. Phys. Chem. (66), 111-114

MATSUDA, H.; AYABE, Y. (1959): Polarographische Untersuchungen über die Kinetik der Entladung von Komplex-Metallionen, insbesondere von Hydroxo- und Aluminium-Komplexen des Zinks, Z. Elektrochem. (63), 1164-1171

MATSUI, H.; OHTAKI, H. (1974): A Study on the Hydrolysis of Cadmium Ion in Aqueous 3M (Li)ClO_4 Solution, Bull. Chem. Soc. Jpn. (47 (10)), 2603-2604

MAUCH, H.; BRUNOLD, A. (1957): Über ein neues Bleihydroxycarbonat, Helv. Chim. Acta (40), 86-87

MAZGAJ, W.; SARNOWSKI, M.; GĘBSKA, A. (1965): Przębieg prezności pary wodnej i krystalizacji w układzie $ZnCl_2$-KCl-$CO(NH_2)_2$-H_2O w temp. 25°, Rocz. Chem. (39), 1555-1559

MEINRATH, G. (1997): Chemometric and statistical analysis of uranium(VI) hydrolysis at elevated U(VI) concentrations, Radiochim. Acta (77), 221-234

MEL'NIKOVA, V. L. (1972): Oksichlorid svinca iz zony okislenija barito-polimetalličeskogo mestoroždenija kajrakty, Izv. Akad. Nauk Kaz. SSR Ser. Geol. (No. 6), 82-86

MERCY, M. A.; ROCK, P. A.; CASEY, W. H.; MOKARRAM, M. M. (1998): Gibbs energies of formation for hydrocerussite [$Pb(OH)_2 \cdot (PbCO_3)_2$(s)] and hydrozincite {[$Zn(OH)_2]_3 \cdot (ZnCO_3)_2$(s)} at 298 K and 1 bar from electrochemical cell measurement, Am. Miner. (83), 739-745

MERLINO, S.; PASERO, M.; PERCHIAZZI, N. (1993): Crystal structure of paralaurionite and ist OD relationships with laurionite, Min. Mag. (57), 323-328

MERLINO, S.; PASERO, M.; PERCHIAZZI, N. (1994): Fiedlerite: revised chemical formula [$Pb_3Cl_4F(OH).H2O$], OD description and crystal structure refinement of the two MDO polytypes, (58/1), 69-77

MIKUSCH, H. (1908): Das System ZnO - CO_2 - H_2O, Z. Anorg. Chem. (56), 107-141

MILADINOVIĆ, J.; TODOROVIĆ, M.; NINKOVIĆ, R. (2002): Osmotic coefficient of the $ZnSO_4$ (aq) at T=298.15 K, J. Chem. Thermodyn. (34), 1769-1776

MILADINOVIĆ, J.; NINKOVIĆ, R.; TODOROVIĆ, M.; JOVANOVIĆ, P. (2003): Correlation of osmotic coefficient data for $ZnSO_4$ (aq) at 25 °C by various data thermodynamic models, J. Solution Chem. (32/4), 371-383

MILJUTINA, H. A.; TARABAEV, S. I. (1958): K voprosu gidroliza chloridov tjaželych cvetnych metallov, Izv. Akad. Nauk Kaz.SSR, Ser. Met. (,3), 81-95

MILIĆ, N. B.; JELIĆ, R. M. (1995): Hydrolysis of the Zinc(II)ion in sodium nitrate, chloride and perchlorite medium: the effect of the anionic medium, J. Chem. Soc. Dalton Trans., 3597-3600

MILLER, R. L.; GROVE, D. B.; STOLLENWERK, K. G. (1984): A solution-chemistry model of the interference of cadmium-carbonate precipitation in the determination of cation-exchange seperation factors, U.S. Geol. Survey Water-Supply Pap. (2262), 33-40

MILLERO, F. J.; WARD, G. K.; CHETIRKIN, P. V. (1977): Relative sound velocities of sea salts at 25 °C, J. Acoust. Soc. Am. (61), 1492-1498

MILLERO, F. J.; BYRNE, R. H. (1984): Use of Pitzer's equations to determine the media effect on the formation of lead chloro complexes, Geochim. Cosmochim. Acta (48), 1145-1150

MIRONOV, V. E. (1961): Potentiometric investigation of the effect of alkali metal cations on the formation of complex chlorides of divalent lead in aqueous solution, Russ. J. Inorg. Chem. (6), 205-209

MIZETSKAYA, I. B.; OLEINIK, N. D.; PROKOPCHUK, L. F. (1983): Spectrophotometric Determination of the Hydrolysis Constants of Monometric Cadmium Ions, Russ. J. Inorg. Chem. (28), 956-958

MOELLER, T.; RHYMER, P. W. (1942): Some observations upon the precipitation of hydrous cadmium hydroxide in the presence of certain anions, J. Phys. Chem. (46), 477-485

MOIR, J. (1905): The solubility of zinc hydroxide in alkalis, Proc. Chem. Soc. (London), 310-311

MØLLER, C. K. (1960a): On the structure of caesium hexahalogeno-plumbates(II), Mat. Fys. Medd. (32), No. 3, 1-13

MØLLER, C, K. (1960b): Electrochemical investigation of the transition from tetragonal to cubic caesium plumbo chloride, Mat. Fys. Medd. (32), No. 15, 1-21

MOR, E. D.; BECCARIA, A. M. (1975): Effect of temperature on the corrodibility of copper and zinc in synthetic sea water, Corr. (31), 275-279

MORRIS, D. F. C.; SHORT, E. L.; WATERS, D. N. (1963): Zinc chloride and zinc bromide complexes - III, J. Inorg. Nucl. Chem. (25), 975-983

MOSHINSKI, A. S. (1975): The Cd^{2+}, Zn^{2+} || Cl^-, SO_4^{2-} - H_2O system at 25 °C, Russ. J. Inorg. Chem. (20), 1721-1722

MOTORNAJA, G. A.; BEN'JAŠ, E. Ja.; CHRISTOFOROV B. S. (1969): Izučenie sistem $Pb(NO_3)_2$-$Zn(NO_3)_2$-H_2O i $Pb(NO_3)_2$-$Cd(NO_3)_2$-H_2O pri 25 °C izopiestičeskim metodom, Izv. Sibirsk. Otd. Akad. Nauk SSSR (5), 7-12

MOTORNAYA, G. A.; BEN´YASH, E. Y. (1973): Activity coefficient of lead and cadmium nitrates in mixed aqueous solutions at 25 °C, Russ. J. Phys. Chem. (47), 1165-1166

MUKHERJEE, G. N.; SAHU, H. K. (2000): Multimetal Multiligand Complexes. Part-II. Equilibrium Study on the Formation and Stability of Mixed-Metal , Mixed-Ligand Complexes of Cobalt-, Nickel-, Copper- and Zinc (II) with Aspartate and Benzimidazole in aqueous Solution, J. Indian Chem. Soc. (77), 209-212

MULLA, F.; MARSICANO, F.; NAKANI, B. S.; HANCOCK, R. D. (1985): Stability of Ammonia Complexes that are unstable to Hydrolysis in Water, Inorg. Chem. (24), 3076-3080

MÜLLER, E. (1925): Das System Bleihydroxyd, Bleioxyd, Plumbit und Natronlauge, Z. Phys. Chem. (114), 129-156

MÜLLER, E. (1927): Das System Zinkhydroxyd, Zinkoxyd, Zinkat und Natronlauge, Z. Elektrochem. (33), 134-144

MUSSINI, P. R.; LONGHI, P.; MUSSINI, T.; RONDININI, S. (1989): The second ionization constant of aqueous sulphuric acid at 298.15 K from the elctromotoric force of the unbuffered cell: $H_2(g) \mid H_2SO_4(aq) \mid Hg_2SO_4(s) \mid Hg$, J. Chem. Thermodyn. (21), 625-629

MUSSINI, P. R.; MUSSINI, T. (2002): Sulfate-sensing electrodes. The Lead-Amalgam/Lead-Sulfate electrode, Pure Appl. Chem. (74), 593-600

MUTALALA, B. K.; UMETSU, Y.; TOZAWA, K. (1988): Solubility of $CaSO_4$ in acidic zinc sulfat solutions over a tempearture range of 25 to 60 °C, Tohoku Daigaku Senko Seiren Kenkyusho-iho (44), 57-68

MYLIUS, F.; DIETZ, R. (1905): Über das Chlorzink (Studien über die Löslichkeit der Salze XIV.), Z. Anorg. Chem. (44), 209-220

NAGY, N. M.; KÓNYA, J.; BESZEDA, M.; BESZEDA, I.; KÁLMÁN, E.; KERESZTES, Zs.; PAPP, K.; CSERNY, I. (2003): Physical and chemical formations of lead contaminants in clay and sediment, J. Coll. Interf. Sci. (263/1), 13-22

NÁRAY-SZABÓ, S.; SZABÓ, Z. (1935): Zur Bestimmung von Ionenaktivitäten, Z. Phys. Chem. (173), 103-105

NÄSÄNEN, R.; LINDELL, E. (1976): Studies on lead(II) hydroxide salts. Part I. The solubility product of Pb(OH)Cl, Finn. Chem. Lett. (), 95-98

NÄSÄNEN, R.; LINDELL, E. (1978): Studies on lead(II) hydroxide salts. Part III. The solubility product of dilead(II) trihydroxide chloride, Finn. Chem. Lett., 227-230

NÄSÄNEN, R.; MERILÄINEN, P.; HAVANKA, R. (1962): Potentiometric study of a synthesis of phosgenite, Acta Chem. Scand. (16), 1549-1552

NÄSÄNEN, R.; MERILÄINEN, P.; HYLE, M. (1963): Solubility product of $Pb_2Cl_2CO_3$, Suom. Kem. (B36,4), 73-76

NASDALA, L.; WITZKE, T.; ULLRICH, B.; BRETT, R. (1998): Gordaite [$Zn_4Na(OH)_6(SO_4)Cl\ 6H_2O$]: Second occurrence in the Juan de Fuca Ridge, and new date, Am. Miner. (83), 1110

NAZARENKO, V. A.; ANTONOVICH, V. P.; RUBEL, A. P.; BIRYUK, E. A. (1978): Spectrophotometric determination of the hydrolysis constants of monomeric zinc ions, Russ. J. Inorg. Chem. (23), 982-984

NECZAJ-HRUZEWICZ, J.; JANUSZ, W.; SZCZYPA, J. (1977): Some remarks on the preparation of zinc carbonate, Gazz. Chim. Ital. (107), 461-466

NÉHER-NEUMANN, E. (1992): Studies on metal carbonate equilibria 24. The hydrogen carbonate and carbonate complexes of the lead(II) and cadmium(II) ions in aqueous solutions and a 3 M $(Na)ClO_4$ ionic medium, Acta Chem. Scand. (46), 231-239

NEWMAN, G. H.; BLOMGREN, G. E. (1965): NMR study of complex ions in the aqueous ZnO-KOH system, J. Chem. Phys. (43), 2744-2747

NIKOL, H.; BECHT, A.; VOGLER, A. (1992): Photoluminescence of Germanium (II), Tin (II), and Lead (II) Chloride in Solution, Inorg. Chem. (31), 3277-3279

NIKURAŠIN, A. I. (1938): Vzaimodejstvie solej cinka s ščeločami, Žurn. Obšč. Chim. (8), 1454-1464

NIKURASHIN, A. I.; NIKOL´skii, V. P. (1949): , Arab. J. Sci. Eng. (8), 39. Zitiert in Benýash et al. (1981)

NILSSON, G.; RENGEMO, T.; SILLÉN, L. G. (1958): Some solution equilibria involving calcium sulfite and carbonate I. Simple solubility equilibria of CO_2, SO_2, $CaCO_3$, and $CaSO_4$, Acta Chem. Scand. (12), 868-872

NINKOVIĆ, R.; MILADINOVIĆ, J.; TODOROVIĆ, M.; GUJIĆ, S.; RARD, J. A. (2007): Osmotic and activity coefficients of the $\{xZnCl_2 + (1 - x)\ ZnSO_4\}(aq)$ system at 298.15 K, J. Solution Chem. (36), 405 - 435

NORWISZ, J. (1984): Bestimmung von konsistenten Werten der thermodynamischen Daten für basische Bleisulfate, Archiw. Hutnictwa (29, 4), 545-582

NOVOTNÝ, P.; SÖHNEL, O. (1988): Densities of Binary Aqueous Solutions of 306 Inorganic Substances, J. Chem. Eng. Data (1), 49-55

NOWACKI, W.; SILVERMAN, J. (1961): Die Kristallstruktur von Zinkhydroxychlorid II, $Zn_5(OH)_8Cl_2 \cdot 1H_2O$, Z. Krist. (115/51), 21-53

NYMAN, C. J.; ROE, D. K.; PLANE, R. A. (1961): Approximate Thermodynamic formation constants of some complexes of lead(II) and thallium(I) from polarographic data, J. Am. Chem. Soc. (83), 323-326

ODNEVALL, I.; LEYGRAF, C. (1994): The formation of Zn4SO4(OH)6.4H2O in a rural atmosphere, Corr. Sci. (36/6), 1077-1091

ODNEVALL, I.; WESTDAHL, M. (1993): Zinc chlorohydroxosulfates: newly-discovered corrosion products on zinc. Structure determination of $NaZn_4Cl(OH)_6SO_4 \cdot 6H_2O$ and x-ray study of $Zn_4Cl_2(OH)_4SO_4 \cdot 5H_2O$, Europ. J. Min. (34), 1231-1242

OJKOVA, T. (1979): Über die Veränderung der freien Mischungsenthalpie (deltaG^F) bei der Bildung von festen Lösungen-Siebenhydraten, Z. Phys. Chem. (Leipzig) (260), 1065-1072

OIKOVA, T.; BALAREV, Ch.; MAKAROV, L. L. (1976): Thermodynamic properties of the magnesium sulphate - cobalt sulphate - water and magnesium sulphate - zinc sulphate - water systems at 25.0 °C, Russ. J. Phys. Chem. (50), 205-208

OJKOVA, T.; BARKOV, D. (1980): Über die Veränderung der mittleren Ionenaktivitätskoeffizienten der Komponetne in Dreistoffsystemen, aus denen reine Salze kristallisieren, Z. Anorg. Allg. Chem. (460), 235-240

OJKOVA, T.; MAKAROW, L. L.; BALAREW, C,; MILOSCHOVA, M. (1974): Thermodynamische Untersuchung des Systems Zinksulfat-Nickelsulfat-Wasser bei 25 °C, Z. Phys. Chem. (Leipzig) (255), 453-463

OKA (1938): Nihon-kagaku-zasshi, 971-1013

OKUNEV, M. S. (1973): Opredelenie konstant nestojkosti gidroksokompleksov cinka metodom ionnogo obmena, Tr. Chim. Chim. Technol. (Gor'kij) (No. 3), 41-42

OLBY, J. K. (1966): The basic lead carbonates, J. Inorg. Nucl. Chem. (28), 2507-2512

OLIN, Å. (1960a): Studies on the hydrolysis of metal ions. 25. The hdroysis of lead(II) in perchlorate medium, Acta Chem. Scand. (14), 126-150

OLIN, Å. (1960b): Studies on the hydrolysis of metal ions 28. Application of the self-medium method to the hydrolysis of lead(II) perchlorate solution, Acta Chem. Scand. (14), 814-822

OLIN, A.; SÖDERQUIST, R. (1972): The Crystal Structure of ß-$(Pb_6O(OH)_6)(ClO_4)_4 \cdot H_2O$, Acta Chem. Scand. (26/9), 3505-3514

OLVER, J. W.; HUME, D. N. (1959): Polarography of lead in hydroxide and cyanide media, Anal. Chim. Acta (20), 559-565

PAJDOVSKI, L.; OLIN, A. (1962): Studies on the hydrolysis of metal ions 39. The hydrolysis of Pb^{2+} in $Mg(ClO_4)_2$ and $Ba(ClO_4)_2$ medium, Acta Chem. Scand. (16), 983-991

PAKŠER, A. B.; ARCHIPOV, M. I.; GELLER, B. (1950): Vzaimodejstvie celljulozy s ammiačnymi i ščeločnymi rastvorami gidrookisej metallov, Žurn. Prikl. Chim. (23), 181-191

PAN, C.-F. (1966) Osmotic and activity coefficients in BaCl2-ZnCl2-H2O at 25 °C PhD dissertaton: University of Kansas (Daten zit. in GOLDBERG, 1981)

PAN, K; NI, W.-Y. (1968): Thermodynamic studies of bi-univalent electrolytes. IV. Osmotic and activity coeficients of cadmium perchlorate and chlorode from isopiestic measurements, J. Chem. Eng. Data ([2]15(3)), 69-78

PAPOFF, P.; RICCOBONI, L.; CALIUMI, M. (1955): Comportamento polarografico delle soluzioni cloridriche di Pb^{++}, Gazz. Chim. Ital. (85), 69-102

PARCHMENT, O. G.; VINCENT, M. A.; HILLIER, I. H. (1996): Speciation in aqueous zinc chloride. An ab initio hybrid microsolvation/ continuum approach, J. Phys. Chem. (100), 9689-9693

PATEL, R. N.; PANDEY, H. C.; PANDEYA, K. B. (1999): Mixed ligand complex formation of nickel(II), copper(II) and zinc(II) with some amino acids and imidazoles, Ind. J. Chem. (38A), 850-853

PATHAK, N. L.; SEN, S. C. (1975): Effect of luminiscence centres on optical absorption, excitation & fluorescence spectra of CsCl:Pb, Indian. J. Pure Appl. Phys. (13), 288-291

PATTANAIK, R. K.; PANI, S. (1957): The Solubility of lead monoxide in perchloric acid and the formation of basic lead perchlorate in solution, J. Indian Chem. Soc. (34), 709-710

PATTERSON, J. W.; ALLEN, H. E.; SCALA, J. J. (1977): Carbonate precipitation for heavy metals pollutants, 2397-2410

PEDERSEN, K. J. (1945): The Acid Dissociation of the Hydrated Lead Ion and the Formation of Polynuclear Ions, Kgl. Danske Vid. Sels. Mat.-Fys. Medd. (22/10), 1-29

PERERA, W. N.; HEFTER, G.; SIPOS, P. M. (2001): An investigation of the lead(II)-hydroxide system, Inorg. Chem. (40), 3974-3978

PERCHIAZZI, N.; REWITZER, C. (1995): Die weltbesten Barstowite und ein neues Sekundärmineral aus Lavrion, Griechenland, Lapis (20/4), 30-31

PERRIN, D. D. (1962): The Hydrolysis of Metal Ions Part III Zinc, J. Chem. Soc., 4500-4503

PETROV, V. V.; BOGDANOVA, A. V.; BAGINA, M. A.; ZAVODNIK, B. E.; GLADYŠEVSKIJ, E. I.; MOKRAJA, I. R. (1987): Kristalličeskaja struktura soedinenija Cs_4PbCl_6, Kristallografija (32), 495-496

PETTIT, L. D.; POWELL, K. J. (2001): Stability constants database. A database of selected stability constants, Academic Software

PIATER, J. (1928): Über Amphoterie des Cadmiumhydroxyds, Z. Anorg. Chem. (174), 321-341

PICKERING, S. U. (1907): The interaction of metallic sulphates and caustic alkalis, J. Chem. Soc. (91), 1981-1988

PINTIGORE Jr., N. E. (1980): Zinc in the limestone cycle, from: Nriagu, J. O. (1980): Zinc in the enviroment. Part I. Ecological cycling, Wiley, New York, S. 268-295

PINTO, L.; EGGER, K.; SCHINDLER, P. (1963): Löslichkeitsprodukte von Metalloxide und -hydroxide. 7. Mitteilung. Die Bestimmung der Löslichkeit von ε-$Zn(OH)_2$ mit ^{65}Zn, Helv. Chim. Acta (46), 425-427

PITZER, K. S. (1991): Ion Interaction Approach: Theory and Data Correlation. In Pitzer, K. S.: Activity Coefficients in Electrolyte Solutions, 2nd Edition, CRC Press, Boca Raton, p. 75 – 153

PITZER, K. S.; MAYORGA, G. (1973): Thermodynamics of electrolytes. II. Activity and osmotic coefficients for strong electrolytes with one or both ions univalent, J. Phys. Chem. (77,19), 2300-2308

PLEIßNER, M. (1907): Über die Löslichkeit einiger Bleiverbindungen in Wasser, Arb. Kais. Gesundheitsamte (26), 384-443

POKRIĆ, B.; PUČAR, Z. (1971): Electrophoretic and tyndallometric studies on the hydrolysis of zinc in aqueous solutions, J. Inorg. Nucl. Chem. (33), 445-453

POMIÈS, M.-P.; LEQUEUX, N.; BOCH, P. (2001a): Speciation of cadmium in cement. Part I. Cd^{2+} uptake by C-S-H, Cem. Concr. Res. (31), 563-569

POMIÈS, M.-P.; LEQUEUX, N.; BOCH, P. (2001b): Speciation of cadmium in cement. Part II. C_3S hydration with Cd^{2+} solution, Cem. Concr. Res. (31), 571-576

PONOMAREVA, E. I.; SOLOV'EVA, V. D.; SVIRČEVSKAJA, E. G.; ORLOVA, L. F.; JUSUPOVA, Ê. N (1973): O starenii gidrookisej nekotorych metallov i rastvorenii ich v edkom natre, Tr. Inst. Metal. Obogasc. Akad. Nauk (49), 59-65

POPOV, A. S. (1987): Termodinamičeskoe issledovanie četvernoj vodno-solevoj sistemy Na,Zn|Cl,SO_4-H_2O s ispol'zovaniem metoda Pitcera, Diplomarbeit Leningradskij Gosudarsvtennyj Universitet Leningrad, 63 S. *Daten zur Verfügung gestellt durch persönliche Mitteilung von RUMJANCEV*

PREIS, W.; GAMSJÄGER, H. (2001a): Thermodynamic Investigation of Phase Equilibria in Metal Carbonate-Water-Carbon Dioxide Systems, Monatsh. Chem. (132), 1327-1346

PREIS, W.; GAMSJÄGER, H. (2001b): (Solid+Solute) phase equilibria in aqueous solution. XIII. Thermodynamic properties of hydrozincite and predominance diagrams for (Zn^{2+}+H_2O+CO_2), J. Chem. Thermodyn. (33), 803-819

PREIS, W.; KÖNIGSBERGER, E.; GAMSJÄGER, H. (2000): Solid-Solute Phase Equilibria in Aqueous Solution. XII. Solubility and Thermal Decomposition of Smithsonite, J. Solution Chem. (29/7), 605-618

PRESS, W. H.; TEUKOLSKY, S. A.; VETTERLING, W. T.; FLANNERY B. P. (1992): Numerical recipes in C. 2nd ed., Cambridge University Press, 994 S.

PROSKURINA, O. V.; PUCHKOV, L. V.; RUMYANTSEV, A. V. (2001): A Thermodynamic Study of the Mg^{2+}, Zn^{2+} II SO_4^{2-} - H_2O Sytem at 25 °C, Russ. J. Phys. Chem. (75/2), 163-169

PRYTZ, M. (1931): Potentiometrische Titrierung in Zinkchloridlösungen, Z. Anorg. Chem. (200), 133-143

PUCHALSKA, D.; ATKINSON, G.; ROUTH, S. (1993): Solution thermodynamics of first-row transition elements. 4. Apparent molal volumes of aqueous $ZnSO_4$ and $CuSO_4$ solutions from 15 to 55 °C, J. Solution Chem. (22,7), 625-639

PURSER, E. P.; STOKES, R. H. (1951): Transference numbers in aqueous solutions of zinc sulfate, J. Am. Chem. Soc. (73), 5650-5652

QU, Q.; YAN, C.; WAN, Y.; CAO, C. (2002): Effects of NaCl and SO_2 on the initial atmospheric corrosion of zinc, Corr. Sci. (44), 2789-2803

QUICKSALL, C. O.; SPIRO, T. G. (1966): Raman spectry of tetrahalozincates and the struture of aqueous $ZnCl_4^{2-}$, Inorg. Chem. (5), 2235-2233

QUIMBY, O. T.; MCCUNE, H. W. (1957): Precipation of Zinc Phosphates from Solutions of SodiumOrtho-, Pyro-, and Triphosphate, Anal. Chem. (29/2), 249-253

QUINTIN, M. (1936): Théorie des électrolytes forts et activité du chlorure de cadmium, J. Chim. Phys. (33), 111-126

RACHINSKII, V. V.; ZHUKOVA, L. A. (1973): Investigation of coprecipation of micro-amounts of zinc with radioactive tracers, Sov. Radiochem. (15), 297-301

RAI, D.; FELMY, A. R.; SZELMECZKA, R. W. (1991a): Hydrolysis constants and ion-interaction parameters for Cd(II) in zero to high conventrations of NaOH-KOH, and the solubility product of crystalline $Cd(OH)_2$, J. Solution Chem. (20), 375-390

RAI, D.; FELMY, A. R.; MOORE, D. A. (1991b): Thermodynamic model for aqueous Cd^{2+}-CO_3^{2-} ionic interactions in high-ionic-strength carbonate solutions, and the solubility product of crystalline $CdCO_3$, J. Solution Chem. (20), 1169-1187

RAMOS, R. G.; ALVAREZ-COQUE, M. C. G.; FERNANDEZ, C. M. (1983): Graphical Representation of Polynuclear Acid-Base and complex Equilibria, Talanta (30/10), 777-781

RANDALL, M.; SPENCER, H. M. (1928): Solubility of lead monoxide and basic lead carbonate in alkaline solutions, J. Am. Chem. Soc. (50), 1572-1583

RARD, J. A. (1983): Isopiestic determination of the osmotic coefficients of aqueous H2SO4 at 25 °C, J. Chem. Eng. Data (28), 384-387

RARD, J. A.; CLEGG, S. L. (1995): A review of some aspects of electromotive-force measurements for the cells: $Pt\,|\,H_2(g,p^0)\,|\,H_2SO_4(aq)\,|\,PbO_2(s)\,|\,PbSO_4(s)|\,Pt$, and $Pt\,|\,H_2(g,\ p^0)\,|\,H_2SO_4(aq)\,|\,Hg_2SO_4(s)\,|\,Hg(l)\,|\,Pt$, with p^0=0,1 MPa, J. Chem. Thermodyn. (27), 69-98

RARD, J. A.; HABENSCHUSS, A.; SPEDDING, F. H. (1976): A review of the osmotic coefficients of aqueous H_2SO_4 at 25 °C, J. Chem. Eng. Data (21,3), 374-379

RARD, J. A.; MILLER, D. G. (1984): Mutual dissuision coefficients of $ZnCl_2$-H_2O at 298.15 K by Rayleigh Interferometry, Z. Phys. Chem. (Neue Folge) (142), 141-155.

RARD, J. A.; MILLER, D. G. (1985): Mutual diffusion coefficients of aqueous $MnCl_2$ and $CdCl_2$, and osmotic coefficients of aqueous $CdCl_2$ at 25 °C, J. Solution Chem. (14), 271-299

RARD, J. A.; MILLER, D. G. (1989): Isopiestic determination of the osmotic and activity coefficients of $ZnCl_2$(aq) at 298.15 K, J. Chem. Thermodyn. (21), 463-482

RASAIAH, J. C. (1965): The activity and osmotic coefficients of zinc sulfate in water and heavy water at 25 °C, Ph. D. Thesis, University of Pittsburgh, 92 S.

READ, M. S. (1960) Thesis, Univ. New Zealand. Zit. in MARCUS (1980)

REICHLE, R. A.; MCCURDY, K. G.; HEPLER, L. G. (1975): Zinc hydroxide: solubility product and hydroxy-complex stablility constants from 12.5 - 75 °C, Can. J. Chem. (53), 3841-3845

REILLY, P. J.; STOKES, R. H. (1970): The activity coefficients of cadmium chloride in water and sodium chloride solution at 25°, Austr. J. Chem. (23), 1397-1405

REINERT, M. (1965): Über die Bestimmung der Löslichkeit schwerlöslicher Salze mit basischen Anionen, Diss., Bern. (Kurzfassung) 13 S.

REINMANN, R. (1948): Zur Chemie, Thermodynamik und Morphologie der basischen Cadmiumchloride und von Cadmiumhydroxyd, Dissertation, Universität Bern, 10 S. (Kurzfassung, Die Originalfassung lag nicht vor)

RIESEN, W. F. (1970): Thermodynamische Untersuchungen am quaternären System Ca^{2+}-Mg^{2+}-CO_2-H_2O, Diss., Universität Bern

RILEY, H. L.; GALLAFENT V. (1932): A Potentiometric Investigation of Electrolytic Dissociation. Part I. Cadmium Halides, J. Chem. Soc. (), 514-523

RIOU, A.; CUDENNEC, Y.; GERAULT, Y. (1990): Etudes Structurale de g-$Cd(OH)_2$ ou $Cd_2O(OH)_2(H_2O)$, MRS Bulletin (25), 987-996

ROBERTS, A. C.; STIRLING, J. A. R.; CARPENTER, G. J. C.; CRIDDLE, A. J.; JONES, G. C.; BIRKETT, T. C.; BIRCH, W. D. (1995): Shannonite, Pb_2OCO_3, a new mineral from the Grand Reef Mine, Graham County, Arizona, USA, Min. Mag. (59), 305-310

ROBINSON, R. A. (1940): A thermodynamic study of bivalent metal halides in aqueous solution. Part V. The activity coefficients of cadmium chloride and bromide at 25 °C, Trans. Faraday Soc. (36), 1135-1136

ROBINSON, R. A.; WILSON, J. M.; AYLING, H. S. (1942): The Activity Coefficients of Some Bivalent Metal Nitrates in Aqueoeus Solution at 25° from Isopiestic Vapor Pressure Measurements, J. Am. Chem. Soc. (64), 1469-1471

ROBINSON, R. A.; FARRELY, R. O. (1947): Some E.M.F. and conductance measurements in concentrated solutions of zinc and calcium chlorides, J. Phys. Chem. (51), 704-708

ROBINSON, R. A.; JONES, R. S. (1936): The activity coefficients of some bivalent metal sulfates in aqueous soltuion from vaopr pressure measurements, J. Am. Chem. Soc. (58), 959-961

ROBINSON, R. A.; STOKES, R. H. (1940): A thermodynamic study of bivalent metal halides in aqueous solution. Part IV. The thermodynamics of zinc chloride solutions, Trans. Faraday Soc. (36), 740-748

ROBINSON, R. A.; STOKES, R. H. (1965): Electrolyte Solutions. 2nd ed. Butterworths, London

ROCK, P. A.; CASEY, W. H.; MCBEATH, M. K.; WALLING, E. M. (1994): A new method for determining Gibbs energies of formation of metal-carbonate solid solutions: 1. The $Ca_xCd_{1-x}CO_3$(s) system at 298 K and 1 bar, Geochim. Cosmochim. Acta (58), 4281-4291

ROLFE, J. A.; SHEPPARD, D. E.; WOODWARD, L. A. (1954): Raman spectra of complex cadmium and mercuric halide annions in solution, Trans. Faraday Soc. (50), 1275-1282

RONDININI, S.; CAVADORE, A.; LONGHI, P.; MUSSINI, T. (1988): Redetermination of the standard potential of the mercury(I) sulphate electrode in aqueous solutions at temperatures from 283 to 343 K, J. Chem. Thermodyn. (20), 711-720

ROUSE, R. C.; DUNN, P. J. (1990): A new lead sulfate oxychloride related to the nadorite group from Brilon, Germany, N. Jb. Min. Monatsh. (8), 337-342

ROY, D. M.; MUMPTON, F. A. (1956): Stability of minerals in the system ZnO-SiO_2-H_2O, Econ. Geol. (51), 432-443

ROY, R. N.; GIBBONS, J. J.; WILLIAMS, R.; GODWIN, L.; BAKER, G.; SIMONSON, J. M.; PITZER, K. S. (1984): The thermodynamics of aqueous carbonate solutions II. Mixtures of potassium carbonate, bicarbonate, and chloride, J. Chem. Thermodyn. (16), 303-315

ROZENCVEJG, S. A.; ÊRŠLER, B. V.; ŠTRUM, E. L.; OSTANINA, M. M. (1953): Elektrochimičeskie svojstva kadmija v ščeločnych rastvorach. Trudy Soveščanija po Elektrochimii, Moskva, 571-578

RUAYA, J. R.; SEWARD, T. M. (1986): The stability of chlorozinc(II) complexes in hydothermal solutions up to 350 °C, Geochim. Cosmochim. Acta (50), 651-661

RUBENBAUER, J. (1902): Über die Löslichkeit von Schwermetallhydraten in Natron, Z. Anorg. Chem. (30), 331-337

RUCHHOFT, C. C.; KACHMAR, J. F. (1942): Study of solubility of two lead salts in dilute solutions with special reference to the lead hazard in drinking water, J. Amer. Water Works Assoc. (31,1), 85-93

RUDOLPH, W. W. (1998): A Raman spectroscopic study of hydration and water-ligand replacements reaction in aqueous cadmium(II)-sulfate solution: inner-sphere and outer-sphere complexes, Berg. Bunsenges. Phys. Chem. (102), 183-196

RUDOLPH, W.; IRMER, G. (1994): Raman and infrared spectroscopic investigation of contact ion pair formation in aqueous cadmium sulfate solutions, J. Solution Chem. (23), 663-684

RUDOLPH, W. W.; IRMER, G.; HEFTER, G. (2003): Raman spectroscopic investigation of speciation in MgSO4 (aq), Phys. Chem. Chem. Phys. (5), 5253-5261

RUMYANTSEV, A. V.; CHARYKOV, N. A. (1989): Formation of the new double salt $NaCl \cdot CdSO_4 \cdot 5H_2O$ in the $2NaCl + CdSO_4 \leftrightarrow Na_2SO_4 + CdCl_2 - H_2O$ system, Russ. J. Inorg. Chem. (34), 1815-1817

RYAN, J. A.; BAUMANN, J. E. (1978): Thermodynamics of the zinc bicarbonate ion pair, Inorg. Chem. (17), 3329-3332

RYAN, D. E.; DEAN, J. R.; CASSIDY, R. M. (1965): Cadmium Species in basic Solution, Can. J. Chem. (43), 999-1003

SABELLI, C.; TROSTI-FERRONI, R. (1985): A structural classification of sulfate minerals, Period. Min. Roma (54), 12-13

SAEGUSA, F. (1950): Thermodynamic studies on carbonates. Part I. Thermodynamic studies of cadmium, zinc, lead, mercurous and thallous carbonates, Sci. Rep. Tohoku Univ. (34), 55-65

SAHLI, M. (1953): Über die basischen Zinkcarbonate, Dissertation, Universtitäö Bern, 7 S. (Kurzfassung)

SAINTE-CLAIRE DEVILLE (1851) Ann. Chim Phys [3] (33), 99. Zitiert in Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, System-Nr. 32 „Zink“, S. 308

SANTILLAN-MEDRANO, J.; JURINAK, J. J. (1975): The chemistry of lead and cadmium in soil: Solid Phase Formation, Soil Sci. Soc. Am. Proc. (39), 851-856

SARBAR, A.K.; COVINGTON, A. K.; NUTTAL, R. L.; GOLDBERG, R. N. (1982): Activity and osmotic coefficients of aqueous potassium carbonate, J. Chem. Thermodyn. (14), 695-702

SARNOWSKI, M.; ŚCIEŃSKA, I. (1960): Badanie antyraoultowskich własności roztworów trójskładnikowych. IV Pomiary izopiesticzne wodnych roztworów soli cynkowych i nowe zwiazki kompleksowe tych soli z mocznikiem, Rocz. Chem. (34), 497-501

SAVENKO, V. S.; ŠATALOV, I. A. (2000): Rastvorimost' mineralov i formy nachozdenija svinca v morskoj vode, Okeanologija (40), 527-534

SCATCHARD, G.; TEFFT, R. F. (1930): Electromotive force measurements on cells containing zinc chloride. The activity coefficients of the chlorides of the bivalent metals, J. Am. Chem. Soc. (52), 2272-2281

SCHAUMBERG, G. (1987): Computergesteuerte Fällung basischer Bleisulfate, Dissertation, Göttingen, 75 S.

SCHEIBE, G. (1926a): Die Veränderlichkeit der Absorptionsspektren in Lösungen in Beziehung zur Ladungsverteilung der Moleküle und Zusammenhänge zwischen Absorption und Refraktion, Ber. Deut. Chem. Ges. (59), 1321-1334

SCHEIBE, G. (1926b): Anmerkungen zu meiner Arbeit "Die Veränderlichkeit der Absorptionsspektren in Lösungen usw. (III), Ber. Deut. Chem. Ges. (59), 2616

SCHINDLER, P. (1956): Die Hydroxysulfate, - Chromate und - Selenate des Cadmiums, Dissertation, Universität Bern (Zusammenfassung) 9 S.

SCHINDLER, P. W. (1975): Removal of trace metals from the oceans: a zero order model, Thalassia. Jugosl. (11), 101-111

SCHINDLER, P. (1959): Löslichkeitsprodukte von Metall-Oxyden und -Hydroxyden. 4. Mitteilung. Löslichkeitsprodukt und Freie Bildungsenthalpie des Cadmiumhydroxydes, Helv. Chim. Acta (42,7), 2736-2742

SCHINDLER, P.; ALTHAUS, H.; SCHÜRCH, A.; FEITKNECHT, W. (1962): Löslichkeitsprodukte von Metalloxiden und -hydroxiden. 6. Mitteilung: Die Bestimmung der Lösichkeit von e-Zn(OH)2 mit Hilfe einer geschlossenen Säule, Chimia (16), 42-44

SCHINDLER, P.; ALTHAUS, H.; FEITKNECHT, W. (1963): La solubilité et l´énergie libre de formation de l'oxyde de zinc et de différents modifications de l'hyroxyde de zinc, Gazz. Chim. Ital. (93), 168-172

SCHINDLER, P.; ALTHAUS, H.; FEITKNECHT, W. (1964): Löslichkeitsprodukte und freie Bildungsenthalpien von Zinkoxid, amporphem Zinkhydroxid, β_1-, β_2-, γ-, δ-, und ε-Zinkhydroxid, Helv. Chim. Acta (47), 982-991

SCHINDLER, P.; ALTHAUS, H.; HOFER, F.; MINDER, W. (1965): Löslichkeitsprodukte von Metalloxide und -hydroxiden. 10. Mitteilung. Löslichkeitsprodukte von Zinkoxid, Kupferhydroxid und Kupferoxid in Abhängigkeit von Teilchengröße und molarer Oberfläche. Ein Beitrag zur Thermodynamik von Grenzflächen fest-flüssig, Helv. Chim. Acta (48), 1204-1215

SCHINDLER, P.; REINERT, M.; GAMSJÄGER, H. (1969): Löslichkeitskonstanten und Freie Bildungsenthalpien von $ZnCO_3$ und $Zn_5(OH)_6(CO_3)_2$ bei 25°, Helv. Chim. Acta (52), 2327-2332.SCHLÜTER, J.; KLASKA, K.-H.; FRIESE, K.; ADIWIDJAJA, G.; GEBHARD, G. (1997): Cordaite, $NaZn_4(SO_4)(OH)_6Cl{\cdot}6H_2O$, a new mineral from the San Francisco Mine, Antofagasta, Chile, N. Jb. Min. Monatsh. (4), 155-162

SCHMETZER, K.; SCHNORRER-KÖHLER, G.; MEDENBACH, O. (1985): Wülfingit, ε-$Zn(OH)_2$, and simonkolleit, $Zn_5(OH)_8Cl_2{\cdot}H_2O$, two new minerals from Richelsdorf, Hesse, F.R.G., N. Jb. Min. Monatsh., No. 4, 145-154

SCHNORRER, G.; STANDFUß, K.; STANDFUß, L. (1992): Damarait - ein Mineralneufund aus den antiken Schlacken von Lavrion/Griechenland, Aufschluss (43/4), 245-246

SCHNORRER-KÖHLER, G. (1986): Neues von Lavrion - Neufunde in den Schlacken von Lavrion, Lapis (11/6), 25-29

SCHNORRER-KÖHLER, G. (1988): Mineralogische Notizen IV, Aufschluss (39), 153-168

SCHOLDER, R.; HENDRICH, G. (1939): Das System ZnO-Na_2O-H_2O, Z. Anorg. Allg. Chem. (241), 76-93

SCHOLDER, R.; PÄTSCH, R. (1934): Das amphotere Verhalten von Metallhydroxyden VI. Über Plumbite, Z. Anorg. Allg. Chem. (217), 214-224

SCHOLDER, R.; SCHWOCHOW, F. (1966): A New Method for the Preparation of Alkali and Alkaline Earth Hydroxometaates, Angew. Chem. (5), 1047

SCHOLDER, R.; STAUFENBIEL, E. (1939): Das Verhalten von Cadmiumhydroxyd und Quecksilberoxyd gegenüber Laugen, Z. Anorg. Chem. (241), 259-276

SCHOLDER, R.; WEBER, H. (1933): Das amphotere Verhalten von Metallhydroxyden II., Z. Anorg. Allg. Chem. (215), 355-368

SCHORSCH, G. (1961): , Diss., . Univ. Strasbourg. Zitiert in SCD

SCHORSCH, G. (1964a): Étude de l´hydrolyse de l´ion Zn^{2+} à 25 °C en milieu KCl et NaCl 2M, Bull. Soc. Chim. Fr., 1449-1455

SCHORSCH, G. (1964b): Étude de la constitution des solutions de zincates en milieu NaCl 3M, Bull. Soc. Chim. Fr., 1456-1461

SCHORSCH, G. (1965): Hydrolyse de l´ion Zn^{2+}. II. - Étude à 25 °C en milieu KCl et NaCl 3M, Bull. Soc. Chim. Fr., 988-995

SCHORSCH, G.; INGRI, N. (1967): Determination of hydroxide ion concentration by measurements with a lead amalgam electrode. Plumbate and borate equilibria in alkaline 3.0 M NaCl-medium: absence of monoborate (-2) and (-3) ions, Acta Chem. Scand. (21,10), 2727-2735

SCHRÖDER, W. (1936): Über die Beziehung des Berylliums zur Gruppe der Vitriolbildner und der Erdkalimetalle. I., Z. Anorg. Allg. Chem. (228), 129-259

SCIBONA, G.; ORLANDINI, F.; DANESI, P. R. (1966): Extraction of zinc chloride from aqueous chloride solutions by hydrocarbon solutions of quaternary ammonium chloride salt, J. Inorg. Nucl. Chem. (28), 1313-1318

ŠČUKAREV, S. A.; LILIČ, L. S.; LATYŠEVA, V. A. (1956): Termodinamičeskaja charakteristika prozessov obrasobanija galogenidnych kompleksov kadmija w wodnych rastvorach, Uč. Zap. Leningr. Gos. Univ. (211), Ser. Chim. Nauk 15. 17-25

SEKINE, T. (1965): Study on the hydrolysis of metal ions. Part 56. Solvent extraction study of the hydrolysis of zinc(II) in 3 M $NaClO_4$ at low concentration, Acta Chem. Scand. (19), 1526-1538

ŠEVČUK V. G. (1959) Uč. Zap. Jarosl. Gos. Ped. Inst. (32, 42), 341. Originalquelle nicht beschaffbar. Daten zitiert in KOGAN et al. (1969) unter No. 3551

SEKINE, T. (1965): Study on the hydrolysis of metal ions. Part 56. Solvent extraction study of the hydrolysis of zinc(II) in 3 M $NaClO_4$ at low concentration, Acta Chem. Scand. (19), 1526-1538

SEWARD T. M. (1984) The formation of lead(II) chloride complexes to 300 °C: aspectrophotometric study. Geochim. Cosmochim. Acta 48, 121-134

SHARMA, S. K. (1973): Raman study of aqueous zinc oxide-alkali metal hydroxide system, J. Chem. Phys. (58/4), 1626-1629

SHARMA, R. A. (1986): Physio-chemical properties of calcium zincate, Electrochem. Sci. Tech. (113/11), 2215-2219

SHEVCHUK, V. G.; KOST', L. L (1967): The $MgSO_4$-$ZnSO_4$-H_2O System at 25 °C, Russ. J. Inorg. Chem. (12), 562-564

SHEVCHUK, V. G.; MOSHINSKII, A. S. (1969): The $ZnCl_2$ - $ZnSO_4$ - H_2O - and NaCl - $ZnCl_2$ - H_2O systems at 25 °C, Russ. J. Inorg. Chem. (14), 1316-1318

SHEVCHUK, V. G.; MOSHINSKII, A. S. (1970): The 2NaCl + $ZnSO_4$ -- Na_2SO_4 + $ZnCl_2$ - H_2O system at 25 °C, Russ. J. Inorg. Chem. (15), 112-113

SHEVCHUK, V. G.; PILIPCHENKO, V. N. (1970): The K_2SO_4-$(NH_4)_2SO_4$-$ZnSO_4$-H2O system at 25 °C and 75 °C, Russ. J. Inorg. Chem. (15), 109-111

SHIRAI, H. (1961): , Nihon-kagaku-zasshi (82), 1179-1182

SHLYAPNIKOV, D. S.; SHTERN, E. K. (1979): Solubility of cadmium and mercury oxides in NaCl solutions at relatively high carbon dioxide partial pressures, Dokl. Akad. Nauk Earth Sci. Sec. (249), 457-461

SHORT, E. L.; MORRIS, D. F. C. (1961): Zinc chloride and zinc bromide complexes - I, J. Inorg. Nucl. Chem. (18), 192-198

SHURVELL, H. F.; DUNHAM, A. (1978): The application of factor analysis and Raman band contour resolution techniques to the study od aqueous Zn(II) chloride solutions, Can. J. Spectr. (23), 160-165

SIEGL, W. (1936): Über Tarnowitzit und Plumbocalcit von Tsumeb, Z. Krist. B (46), 286-288

SILLÉN, L. G.; LILJEQVIST, B. (1944): On the complex formation between Zn2+ and Cl-, Br- and I- ions, Svensk Kem. Tid. (56), 85-95

SILLÉN, L. G.; MARTELL, A. E. (1964): Stability constants of metal-ion complexes, from: The Chemical Society, London, Special Publication 17, 754 S.

SIPOS, L.; VALENTA, P.; NÜRNBERG, H. W.; BRANICA, M. (1977): Voltammetric determination of the stability constants of the predominant labile lead complexes in sea water. In: Branica, M: Proceedings of the International Experts Discussion on Lead Occurrence, Fate and Pollution in the Marine Environment. Pergamon, Oxford, 61-76

SIPOS, L.; RASPOR, B.; NÜRNBERG, H. W.; PYTKOWICZ, R. M. (1980): Interaction of metal complexes with coulombic ion-pairs in aquous media of high salinity, Mar. Chem. (9), 37-47

SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; NIEMAN, T. A. (1998) Principles of instrumental analysis. 5th ed. Saunders College Publishing, Philadelphia

SMITH, H. J. (1918): On equilibrium in the system: zinc carbonate, carbon dioxide and water, J. Am. Chem. Soc. (40), 883-885

SOKOLOVA, E. I.; ČIŽIKOV, D. M. (1957): Diagramma sostojanija sistemy PbO-Na_2O-H_2O, Žurn. Neorg. Chim. (2), 1662-1666

SOČEVANOV, V. G. (1952): Metod polučenija ustojčivych rastvoriov cinkata natrija i kalija, Žurn. Obšč. Chim. (22), 1073-1085

SOLOV'EVA, V. D.; BOBROVA, V. V.; ORLOVA, L. F.; ADEJŠVILI. Ê. U. (1973a): Rastvorimost' gidrookisej medi, kadmija i indija v rastvorach edkogo natra, Tr. Inst. Metal. Obogašč. Akad. Nauk (49), 45-48

SOLOV'EVA, V. D.; SVIRČEVSKAJA, E. G.; BORBOVA, V. V.; EL'COV, N. M. (1973b): Rastvorimost' okislov medi, kadmija i indija v rastvorach edkogo natra, Tr. Inst. Metal. Obogašč. Akad. Nauk (43), 37-44

SORRELL, C. A. (1977): Suggested chemistry of zink oxichloride cements, J. Amer. Ceram. Soc. (60), 217-220

SPEAR, P. A. (1981): Zinc in the aquatic environment: chemistry, distribution, and toxicology, Natl. Res. Counc. Canada (17589), 145 S.

SPIRO, T, G.; TEMPLETON, D. H.; ZALKIN, A. (1969a): The Crystal Structure of a Hexanuclear Basic Lead (II) Perchlorate Hydrate: $Pb_6O(OH)_6(ClO_4)_4 \cdot H_2O$, Inorg. Chem. (8), 856-861

SPIRO, T, G.; MARONI, V. A.; QUICKSALL, C. O. (1969b): Revised "Cluster" Raman Frequencies for $Pb_6O(OH)_6^{4+}$, Inorg. Chem. (8), 2524-2526

SPIVAKOVSKII, V. B.; MAKOVSKAYA, G. V. (1968): Zinc hydroxide and hydroxide chlorides precipitated from aqueous ethanol solution: the method of five variables, Russ. J. Inorg. Chem. (13), 1423-1427

SPIVAKOVSKII, V. B.; MOISA, L. P. (1964): Cadmium basic brombides and hydroxide, Russ. J. Inorg. Chem. (9/10), 1239-1243

SRIVASTAVA, H. P.; TIWARI, D. (1995): Equilibrium studies of poly nucleating dye with bivalent metal ions, Ind. J. Chem. (34 A), 550-555

STANLEY, J. K.; BYRNE, R. H. (1990): Inorganic complexation of Zinc(II) in seawater, Geochim. Cosmochim. Acta (54), 753-760

STAPLES, B. R., NUTTAL, R. L. (1977) The Activity and Osmotic Coefficients of Aqueous Calcium Chloride at 298.15 K. J. Phys. Chem. Ref. (6), 385-407

STEELE, I. M.; PLUTH, J. J. (1998): Crystal Structure of Tetrabasic Lead Sulfate (4PbO.PbSO4), J. Electrochem. Soc. (145/2), 528-533

STEELE, I. M.; PLUTH, J. J.; RICHARDSON, J. W. (1997): Crystal Structure of Tribasic Lead Sulfate ($3PbO \cdot PbSO_4 \cdot H_2O$) by X-Rays and Neutrons: An Intermediate Phase in the Production of Lead Acid Batteries, J. Solid State Chem. (132), 173-181

STEELE, M. L.; PLUTH, J. J.; LIVINGSTONE, A. (1998): Crystal structure of macphersonite ($Pb_4SO_4(CO_3)_2(OH)_2$): comparison with leadhillite, Min. Mag. (62), 451-459

STEELE, I. M.; PLUTH, J. J.; LIVINGSTONE, A. (1999): Crystal structure of susannite, $Pb_4SO_4(CO_3)_2(OH)_2$: a trimorph with Mecphersonite and Leadhillite, Europ. J. Min. (11), 493-499

STELLA, R.; GANZERLI VALENTINI, M. T.; BORRONI, P. A. (1984): The use of cadmium ion-selective electrode and voltammetric techniques in the study of cadmium complexes with inorganic ligands. In: 4th Symposium on Ion-Selective Electrodes, Mátrafüred, 1984, 633-645

STERNBERG, S.; DRĂGĂNOIU, M. (1984): Thermodynamic activity of $ZnSO_4$ in ternary system. I., Rev. Roum. Chim. (29,1), 105-112

STERNBERG, S.; DRĂGĂNOIU, M.; MATEESCU, A. (1980): The thermodynamic activity of $ZnSO_4$ in the systems: $ZnSO_4$+H_2O and $ZnSO_4$+Na_2SO_4-H_2O, Rev. Roum.Chim. (25,6), 793-798

STIPP, S. L.; HOCHELLA, M. F.; PARKS, G. A.; LECKIE, J. O. (1992): Cd^{2+} uptake by calcite, solid-state diffusion, and the formation of solid-solution: Interface processes observed with near-surface sensitive techniques (XPS, LEED, and AES), Geochim. Cosmochim. Acta (56), 1941-1954

STIPP, S. L. S.; PARKS, G. A.; NORDSTROM, D. K.; LECKIE, J. O. (1993): Solubility-product constant and thermodynamic properties for synthetic otavite, $CdCO_{3(s)}$, and aqueous association constants for the Cd(II)-CO_2-H_2O system, Geochim. Cosmochim. Acta (57), 2699-2713

STOKES, R. H. (1948): A Thermodynamic study of bivalent metal halides in aqueous solution. Part XIV - complex formation in zinc halide solutions, Trans. Faraday Soc. (44), 137-141

STOKES, R. H. (1990): Activity coeffivients and transference numbers in aqueous cadmium chloride from electromotive force data, J. Phys. Chem. (94), 7769-7771

STOKES, R. H.; LEVIEN, B. J. (1946): The osmotic and activity coefficients of zinc nitrate, zinc perchlorate and magnesium perchlorate. Transference numbers in zinc perchlorate solutions, J. Am. Chem. Soc. (68), 333-337

STONEHILL, H. I. (1938): The activity coefficient and mean ionic diameter in solutions of mixed electrolytes. Parts I. and II., Trans. Faraday Soc. (34), 533-554

STRÖMHOLM, D. (1904): Über basische Bleisalze, Z. Anorg. Allg. Chem. (38), 429-455

STUMM, W.; BRAUNER, P. A. (1975): Chemical Speciation, from: Rileye, J. P.; Skirrow, G.: Chemical Oceanography, Academic Press, London 2nd ed. (1), 173-239

SUDHAUS, K. (1914): Über die Gleichgewichte der Doppelsalze von Cadmiumchlorid-Natriumchlorid und Cadmiumchlorid-Kaliumchloride mit ihren wässerigen Lösungen, N. Jb. Min. Geol. Paläont. (37 I), 1-50

ŠUL'C, M. M.; MAKAROV, L. L.; ROMAŠEVA, N. P. (1971): Izopiestičeskie ravnovesija v sistemach CdX_2-NH_4X-H_2O i koefficienty aktivnosti komponentov pri 25 °C, Vest. Leningr. Univ. (22), 78-82

Švedov, V. P. (1947): Opredelenie svinca v prisutstvii barija, stroncija, kal'cija i magnija. III, Ž. Obšč. Chim. (17), 33-38

SVENSSON, J.-E.; JOHANSSON, L.-G. (1993): A laboratory study of the initial stages of the atmospheric corrosion of zinc in the presence of NaCl; influence of SO2 and NO2, Corr. Sci. (34/5), 721-740

SYLVA, R. N.; BROWN, P. L. (1980): The hydrolysis of metal ions. Part 3. Lead(II), J. Chem. Soc. Dalton Trans. (), 1577-1581

SYMES, F.; EMBREY, P. G. (1977): Mendipite and other rare oxichloride minerals from the Mendip Hills, Sommerset, England, IJMP (8), 298-303

TABOURY, M.-F.; GRAY, E. (1937): Chimie Minérale - Corrosion du zinc dans Veau distillée seule ou en présence d' une atmosphére gazeuse, IJMP, 985 - 987

TAMURA, K. (1977): Ultrasonic absorption studies of the complex formation of zinc(II) halides in aqueous solution, J. Phys. Chem. (81), 820-826

TANAKA, M.; BALASUBRAMANYAM, K.; BOCKRIS, J. O'M. (1963): Raman spectrum of the $CdCl_2$-KCl system, Electrochim. Acta (8), 621-629

TANANAEV, I. V.; MZAREULIŠVILI, N. V. (1956): Izučenie reakcii obrazovanija gidrookisi cinka, Žurn. Neorg. Chim. (1), 2216-2224

TAREEN, J. A. K.; FAZELI, A. R.; BASAVALINGU, B.; BHANDIGE, G. T. (1995): Decarbonation Curves and Associated Thermodynamic Data for Synthetic Cd-Dolomites $CdMg(CO_3)_2$, $CdMn(CO_3)_2$ and $CdZn(CO_3)_2$, Int. J. Min. Proc. (44), 937-954

TARTAR, H. V.; NEWSCHWANDER, W. W.; NESS, A. T. (1941): A thermodynamic study of teh system zinc sulfate - sulfuric acid - water at 25 °C, J. Am. Chem. Soc. (63), 28-36

TAVERNIER, B. H.; DE JAEGER, N. C. (1976): Über Blei(II)- oxid- und- hydroxidchloride, Z. Anorg. Allg. Chem. (427), 173-179

TAYLOR, P.; LOPATA, V. J. (1984): Stability and solubility relationships between some solids in the system PbO - CO_2 - H_2O, Can. J. Chem. (62), 395-402

TEMMAM, M.; PAQUETTE, J.; VAIL, H. (2000): Mn and Zn incorporation into calcite as a function of chloride concentration, Geochim. Cosmochim. Acta (64), 2417-2430

TERADA, K. (1931): Rikagaku-kenkyusho-iho (10), 864-871

TESORIERO, A. J.; PANKOW, J. F. (1996): Solid solution partitioning of Sr^{2+}, Ba^{2+}, and Cd^{2+} to calcite, Geochim. Cosmochim. Acta (60/6), 1053-1063

THOMSEN, J. (1883): Thermochemische Untersuchungen, Band 3: Wässrige Lösung u. Hydratbildung. Metalle. Verlag von Johann Anbrosius, Leipzig, 445 S

TICHONOV, N. N.; VITČENKO, N. K.; TALALAEVA, O. D.; JAKSOVA, P. I. (1957): Izučenie reakcii obrazovanija gidrookisej nekotorych metallov metodom fiziko-chimičeskogo analiza, Ž. Neorg. Chim. (2), 2196-2201

TOBLER, E. (1855) Pogg. Ann. (95), 198. Zit. in ZDANOVSKIJ et al. (1963), S. 2726

TODD, G.; PARRY, E. (1964): Character of Lead Hydroxide and Basic Lead Carbonate, Nature (202), 386

TOMANEK, A. (1967): Die Bildung von Cadmium- und Zinkcarbonat aus den Oxiden in Gegenwart von Salzzusätzen, Dissertation Frankfurt am Main, 75 S.

TÖPELMANN, H. (1929): Die Amphoterie des Blei (2)- und des Blei (4) oxyds, J. Prakt. Chem. (121), 320-363

TOPTYGINA, G. M.; SOLDATOV, A. A.; EVDOKIMOV, V. I. (1984): The reaction of lead dichloride with calcium hydroxide in aqueous solution, Russ. J. Inorg. Chem. (29,11), 1580-1582

TREUMANN, W. B.; FERRIS, L. M. (1958): The simultaneous evaluation of the stability constant for the CdCl+ ion and the standard state potential of the cell Cd-Hg/CdCl2(m)/AgCl/Ag at 25°, J. Am. Chem. Soc. (80), 5048-5050

TSAI, P.; COONEY, R. P. (1976a): Ultraviolet spectroscopic evidence for polynuclear lead (II) complexes in synthetic red sey brines, Chem. Geol. (18), 187-202

TSAI, P.; COONEY, R. P. (1976b): Raman Spectra of Polynuclear Hydroxo-compounds of Lead (II) Chloride, J. Chem. Soc. Dalton Trans. (16), 1631-1634

TUCHTAJEV, S.; KUČAROV, Ch.; CHAIMOV, B. M. (1978): Sistema K_2SO_4-$MgSO_4$-$ZnSO_4$-H_2O pri 25 °C, Dokl. Akad. Nauk Uzbek. SSR (9), 37-38

TUKHTAEV, S.; KUCHAROV, K.; . (1983): Solubility in the $MgSO_4$ - $ZnSO_4$ - H_2O System at 50 °C, Russ. J. Inorg. Chem. (28,7), 1037-1039

TURNER, D. R.; VUKADIN, I. (1983): An electrochemical study of lead-borate complexation in 0.7 M $NaClO_4$ at I=0,7 M and 25 °C, Mar. Chem. (14), 133-139

UDOVENKO, V. V.; POMERANC, G. B.; ANDREJKO, A. A. (1974): O kompleksoobrazovanii svinca (II) s monoetanolaminom v vodnom rastvorach, Izv. Vysš. Učeb. Zaved. (17), 1307-1310

UMETSU, Y.; MUTALALA, B. K.; TOZAWA, K. (1989): Solubility of $CaSO_4$ in solutions of zinc, magnesium, copper and cobalt sulfates over a temperature range of 25 to 200 °C, Tohoku Daigaku Senko Seiren Kenkyusho-iho (45), 13-22

URAZOV, G. G.; KIRAKOSJAN, A. K. (1954): Izučenie reakcii meždu sul'fatom i gidrookis'ju kadmija, Izv. Sektora Fiz-chim. Anal. Inst. Obšč. Neorg. Chim. (25), 268-274

URAZOV, G. G.; Lipšič, B. M.; Lovčikov, V. S. (1956): Rastvorimost' okisi cinka v vodnych rastvorach edkogo natra, Cvet. Met. (29), No. 7, 37-42

VEGA, M.; PARDO, R.; HERGUEDAS, M. M.; BARRADO, E.; CASTRILLEJO, Y. (1995): Pseudopolarographic determination of stability constantrs of labile zinc complexes in fresh water, Anal. Chim. Acta (310), 131-138

VENETOPOULUS, C. C.; RENTZERPERIS, P. J. (1975): The crystal structureof laurionite, Pb(OH)Cl, Z. Krist. (141), 246-259

VENKATESWARAN, C. S. (1935): The raman spectra of some metallic halides, Proc. Ind. Acad. Sci. (A1), 850-858

VEVERKA, F.; KOČOVÁ, H. (1979): Fázové rovnováhy v systému Na_2SO_4-$ZnSO_4$-H_2SO_4-H_2O, Chem. Prum. (29/54), 452-456

VIERLING, F. (1971): Étude des équilibres de coordination entre les ion Pb^{2+} et Cl^- par spectrophotométrie dans l´ultraviolet, Bull. Soc. Chim. Fr., 25-29

VINAL, G. W.; BRICKWEDDE, L. H. (1941): Metastability of cadmium sulfate and its effect on electromotive force of saturated standard cells, J. Res. Natl. Bur. Stand. (26), 455-465

VIŠIĆ, M.; MEKJAVIĆ, I.. (1989): Thermodynamics of the cell $Cd(s)+Hg\,|\,CdCl_2(aq,m)\,|\,AgCl\,|\,Ag$, J. Chem. Thermodyn. (21), 139-145

VLCEK, A. A. (1955): Polarographische Halbstufenpotentiale II. Der Einfluss des Grundelektrolyten. Das Extrapolierte Halbstufenpotential und das Normal-Redoxpotential im Stromzustand, Collect. Czech. Chem. Commun. (20), 400-412

VORONOVA, A. A.; VAJNSTEJN, B. K. (1964): Elektronografičeskoe issledovanie kristalličeskoj struktury $PbCO_3PbO.2H_2O$, Kristallografija (9), 197-203

VOSBURGH, W. C.; DIBELER, V. H.; PARKS, H. C.; MILLER, W. J. (1940): The system magnesium sulfate, cadmium sulfate and water at 25 and 40 °, J. Am. Chem. Soc. (62), 1472-1473

VOTINSKÝ, J.; KLIKORKA, J. (1971): Quaternary Solubility Diagram for the System NaCl-NaBr-CdCl2-CdBr2-H2O, Collect. Czech. Chem. Commun. (36), 3739-3745

WAESER, B. (1930): Vergessene Methoden zur Pottaschefabrikation und ihre Anwendung in der Stickstoff- oder Zinkindustrie, Die Metallbörse (20), 2611-2612

WAGMAN, D. D.; EVANS, W. H.; PARKER, V. B.; SCHUMM, R. H.; HALOW, I. (1982): The NBS tables of chemical and thermodynamic properties, J. Phys. Chem. Ref. Data (11, Supplement No. 2)

WALENTA, K. (1978): Boyleit, ein neues Sulfatmineral von Kropbach im südlichen Schwarzwald, Chem. Erde (37), 73-79

WALTER-LÉVY, L.; GROULT, D. (1970): Contribution à l'étude des halogénures basiques de cadmium. I. - Sur la formation et les propiétés des chlorures basique de cadmium, Bull. Soc. Chim. Fr. (11), 3868-3878

WALTER-LÉVY, L.; GROULT, D.; VISSER, J. W. (1974a): Contribution à l`´etudes des sulfates basiques de cadmium. I.-Formation par voie aqueuse et étude radiocristallographique, Bull. Soc. Chim. Fr. (1-2), 67-71

WALTER-LÉVY, L.; GROULT, D.; VISSER, J. W. (1974): Contribution à l'étude des sulfates basiques de cadmium. II. - Èvolution thermique, Bull. Soc. Chim. Fr. (3-4), 383-386

WELCH, M. D.; CRIDDLE, A J.; SYMES, F. (1998): Mereheadite, $Pb_2O(OH)Cl$: a new litharge-related oxychloride from Merehead Quarry, Cranmore, Somerset, Min. Mag. (62), 387-393

WELCH, A. D.; COOPER, M. A.; HAWTHORNE, F. C.; CRIDDLE, A J. (2000): Symesite, $Pb_{10}(SO_4)O_7Cl_4(H_2O)$, a PbO-related sheet mineral: Description and crystal structure, Am. Miner. (85), 1526-1533

WERNER, A. (1907): Zur Konstitution basischer Salze und analog. konstituierter Komplexsalze, Ber. Deut. Chem. Ges. (40), 4441-4449

WERTZ, D. L.; BELL, J. R. (1973a): On the existence of pseudo-tetrahedral tetrachlorozincate (II) in hydrochloric acid solutions, J. Inorg. Nucl. Chem. (35), 137-143

WERTZ, D. L.; BELL, J. R. (1973b): Solute species and equilibria in concentrated zinc chloride/ hydrochloric acid solutions, J. Inorg. Nucl. Chem. (35), 861-686

WHITFIELD, M.; TURNER, D. R. (1980): The Theoretical Studies of the Chemical Speciation of Lead in Seawater. In: Lead in the marine environment : proceedings of the Internat. Experts Discussion on Lead Occurrence, Fate and Pollution in the Marine Environment, Rovinj, Yugoslavia, 18 - 22 Oct. 1977, 109-148

DE WIJS, H. J. (1925): La composition et al stabilité de quelques ions métal-ammoniac, Rec. Trav. Chim. Pay-Bas (44), 663-674

WILLIAMS, W.J (1979) Handbook of Anion Determination. Butterworth, 1979

WITTGEN; CUNO (1882) Deutsches Reichspatent 19197. Zitiert in WAESER (1930)

WITZKE, T. (1994): Teil II: Sechs Fundstellen in Ostdeutschland. Brianyoungit aus Sachsen und Thüringen, Lapis (19/5), 28

WÖHLER (1833) Pogg. Ann. 28, 616. Zitiert in Gmelin (1924)

WOLLMANN, G.; VOIGT, W. (2008): Solubility of gypsum in MSO_4 solutions (M = Mg, Mn, Co, Ni, Cu, Zn) at 298.15 K and 313.15 K, J. Chem. Eng. Data (53), 1375-1380

WOLTEN, G. M.; KING, C. V. (1949): Transference numbers of zinc and cadmium sulfates at 25°, as functions of the concentration, J. Am. Chem. Soc. (71), 576-578

WOOD, J. K. (1910): Amphoteric metallic hydroxides- Part II, J. Chem. Soc. (97), 878-890

YANG, Z.; YANG, C.; WU, Z. (1983): Gaodeng-xuexiao-huaxue-xuebao: yuekan (4), 347-352

YURCHENKO, E. N.; KOLONIN, G. R.; SHIRONOSOVA, G. P.; AKSENOVA, T. P. (1976): Determination of the formation constants of the complexes $PbCl^+$ and $PbCl^{2+}$ at elevated temperatures by analysis of the integral intensities of their individual gaussian absorption bands, Russ. J. Inorg. Chem. (21), 1682-1685

YUSUPOV, R. A.; ABZALOV, R. F.; MOVCHAN, N. I.; SMERDOVA, S. G. (2000): Complicated Equilibria in the Pb(II)-H_2O-OH-System, Russ. J. Phys. Chem. (74), 535-539

ZACHARA, J. M.; KITTRICK, J. A.; DAKE, L.S.; HARSH, J. B. (1989): Solubility and surface of spectroscopy zinc precipates on calcite, Geochim. Cosmochim. Acta (53), 9-19

ŽAROVSKIJ, F. G. (1951) Tr. Komissii Anal. Chim. (3), 115. Zit in ZDANOVSKIJ et al. (1963), S. 2722. Nicht beschaffbar

ZDANOVSKIJ, A. B.; SOLOV'EVA, E. F.; ĖZROCHI, L. L.; LJACHOVASKAJA, E. I. (1963): Spravočnik ėksperimental'nych dannych po rastvorimosti solevych sistem. Tom četvertyj. Dvuchkomponentnye sistemi elementy II gruppy i ich soedinenijach. Gosudarstvennoe Naučno-Techničeskoe Izdatel'stvo Chimičeskoj Literatury, Leningrad

ZHANG, Y.; MUHAMMED, M. (2001): Critical evaluation of thermodynamics of complex formation of metal ions in aqueous solutions VI. Hydrolysis and hydroxo-complexes of Zn^{2+} at 298.15 K, (60), 215-236

ZHU, L.; SEFF, K.; WITZKE, T.; NASDALA, L. (1997): Crystal structure of Zn4Na(OH)6SO4Cl.6H2O, IJMP (27), 325-329

ZIEGLER, F.; JOHNSON, C. A. (2001): The solubility of calcium zincate ($CaZn_2(OH)_6 \cdot 2H_2O$), Angew. Chem. (31), 1327-1332

ZIEMNIAK, S. E.; JONES, M. E.; COMBS, K. E. S. (1992): Zinc(II) Oxide Solubility and Phase Behavior in Aqueous Sodium Phosphates at Elevated Temperatures, J. Solution Chem. (21/11), 1153-1176

ZINEVICH, N. I.; GARMASH, L. A. (1975): Potentiometric Investigation of the Hydrolysis of the Zinc (II) Ion in Perchlorate Solutions, Russ. J. Inorg. Chem. (20/10), 1571-1573

ZIRINO, A.; YAMAMOTO, S. (1972): A pH-dependent model for the chemical speciation of copper, zinc, cadmium, and lead in seawater, Limnol. Oceanogr. (17), 661-671

ZUBER, R.; WEIL, K. G. (1991): Crystallization of cold condensed lead chloride ($PbCl_2$), Ber. Bunsenges. Phys. Chem. (95), 737-740

ZUBKOVSKAJA, V. I. (1907): Usloviha ravnovesija v sistemach postroennych iz trech veščestv: sernocinkovoj soli, ammiaka i vody, Ž. Russ. Fiz.-Chim. Obšč. St.Peterburg. Univ. (39), 989-1000

Abbildungsverzeichnis

Abb. 2.1 Aufbau eines isopiestischen Topfes 5

Abb. 2.2 Literaturdaten und eigene isopiestische Messungen im System $ZnCl_2 – H_2O$ 23

Abb. 2.3 Literaturdaten und eigene isopiestische Messungen im System $ZnSO_4 – H_2O$ 24

Abb. 2.4 Gemessene Isoaktivitätskurven im System $ZnCl_2 – ZnSO_4 – H_2O$ 26

Abb. 2.5 Isopiestische Konzentrationen im System $ZnCl_2 – NaCl – H_2O$ 31

Abb. 2.6 Isopiestische Konzentrationen im System $ZnCl_2 – KCl – H_2O$ 35

Abb. 2.7 Isopiestische Konzentrationen im System $ZnCl_2 – MgCl_2 – H_2O$ 37

Abb. 2.8 Isopiestische Konzentrationen im System $ZnCl_2 – CaCl_2 – H_2O$ 39

Abb. 2.9 Isoaktivitätslinien im quasi-ternären System $ZnSO_4 – NaCl – H_2O$ 43

Abb. 2.10 Isoaktivitätslinien im quasi-ternären System $ZnCl_2 – Na_2SO_4 – H_2O$ 43

Abb. 2.11 Isoaktivitätslinien im quasi-ternären System $ZnSO_4 – KCl – H_2O$ 46

Abb. 2.12 Isoaktivitätslinien im quasi-ternären System $ZnCl_2$-K_2SO_4-H_2O 46

Abb. 2.13 Isoaktivitätslinien im quasi-ternären System $ZnSO_4 – MgCl_2 – H_2O$ 50

Abb. 2.14 Isoaktivitätslinien im quasi-ternären System $ZnCl_2 – MgSO_4 – H_2O$ 50

Abb. 2.15 Experimentell bestimmte osmotische Koeffizienten von $CdCl_2$-Lösungen bei 25,0 °C (Literaturdaten sowie diese Arbeit) 55

Abb. 2.16 Experimentell bestimmte osmotische Koeffizienten von $CdSO_4$-Lösungen bei 25,0 °C (Literaturdaten sowie diese Arbeit) 57

Abb. 2.17 Isopiestische Konzentrationen im System $CdCl_2$-$CdSO_4$-H_2O 59

Abb. 2.18 Experimentell bestimmte Isoaktivitätslinien im System $CdCl_2 – MgCl_2 – H_2O$ 61

Abb. 2.19 Experimentell bestimmte Isoaktivitätslinien im System $CdCl_2$ – $CaCl_2$ – H_2O 63

Abb. 2.20 Isopiestische Konzentrationen im System $CdSO_4$ – NaCl – H_2O 64

Abb. 2.21 Isopiestische Konzentrationen im System $CdCl_2$ – Na_2SO_4 – H_2O 65

Abb. 2.22 Isopiestische Konzentrationen im System $CdSO_4$ – KCl – H_2O 72

Abb. 2.23 Isopiestische Konzentrationen im System $CdCl_2$ – K_2SO_4 – H_2O 72

Abb. 2.24 Isopiestische Konzentrationen im System $CdCl_2$ – $MgSO_4$ – H_2O 74

Abb. 2.25 Isopiestische Konzentrationen im System $CdSO_4$ – $MgCl_2$ – H_2O bei 25 °C 74

Abb. 3.1 Polarisierte und depolarisierte Streustrahlung (SKOOG et al. 1998) 80

Abb. 3.2 Vergleichsmessungen für eine Probe mit unterschiedlichen Messanordnungen 82

Abb. 3.3 Wellenzahldrift des Spektrometers T640000 83

Abb. 3.4 Neonlinien der Kalibrierlampe 84

Abb. 3.5 Wellenzahlkorrektur 85

Abb. 3.6 Streulichtfreiheit des Spektrometers T64000 im „subtractive mode“ 86

Abb. 3.7 Spektrenakkumulation 87

Abb. 3.8 Differenzbande $f_{diff} = f_1 – f_2$ zweier um d verschobener Banden 90

Abb. 3.9 Relativer Abstand d_{diff}/b der Extremwertpositionen von $f_1 – f_2$ in Abhängigkeit von der relativen Wellenzahlverschiebung 90

Abb. 3.10 Normierte Fläche A_{diff}/A unter der Kurve $f_1 – f_2$ in Abhängigkeit von der relativen Wellenzahlverschiebung d/b 91

Abb. 3.11 Die depolarisierten Spektren wurden vor Bildung des isotropen Spektrums gegenüber den polarisierten Spektren um d verschoben (Beispiel-Messung Ca9, 0,3858 mol/l $CaCl_2$) 91

Abb. 3.12 Anpassung der Bande bei 632 cm^{-1} durch eine Lorentzbande 92

Abb. 3.13 Polarisierte, depolarisierte und isotrope I-Messspektren der Probe Cd-Li-Cl-15 93

Abb. 3.14 Polarisierte, depolarisierte und isotrope R-Messspektren der Probe Cd-Li-Cl-15 93

Abb. 3.15 Raman-Spektren von $Zn(ClO_4)_2$-Lösungen mit zunehmender LiCl-Konzentration 96

Abb. 3.16 Raman-Spektren von $Cd(ClO_4)_2$-Lösungen mit zunehmender LiCl-Konzentration 96

Abb. 3.17 Raman-Spektren von LiCl-Lösungen 98

Abb. 3.18 Raman-Spektren von Lösungen des Systems $Zn(ClO_4)_2$-$MgCl_2$-H_2O 100

Abb. 3.19 Raman-Spektren der vier höchstkonzentrierten Lösungen des Systems $Zn(ClO_4)_2 – NaCl_2 – H_2O$ 102

Abb. 3.20 Raman-Spektren von Lösungen des Systems $Cd(ClO_4)_2 – MgCl_2 – H_2O$ 103

Abb. 3.21 Raman-Spektren von $Zn(ClO_4)_2$-Lösungen mit zunehmender $CaCl_2$-Konzentration 104

Abb. 4.1 Reduktion der abstrakten Absorptions- und Konzentrationsmatrizes auf ihre jeweils signifikanten Anteile 110

Abb. 4.2 Evolving Factor Analysis: schrittweises Hinzufügen weiterer Faktoren .. 113

Abb. 5.1 Spezies-Spektren von Bleichlorokomplexen im 5-Spezies-Modell 127

Abb. 5.2 Spezies-Spektren von Bleichlorokomplexen im 6-Spezies-Modell 127

Abb. 5.3 Konzentrationsverteilung eines 6-Spezies-Modells 128

Abb. 6.1 Ramanspektren von $Cd(ClO_4)$-Lösungen (etwa 1 mol/l) mit Zusatz von 0 – 1,2 mol/l NaCl oder LiCl 131

Abb. 6.2 Ramanspektren von $Cd(ClO_4)$-Lösungen (etwa 1 mol/l) mit Zusatz von 1,2 – 6,3 mol/l NaCl oder LiCl 132

Abb. 6.3 Faktoranalytisch bestimmte isotrope Ramanspektren dreier Cadmiumspezies 133

Abb. 6.4 Polarisiertes Ramanspektrum der Lösung CdLi4: Abweichungen zwischen berechnetem und gemessenem Spektrum bei 330 cm^{-1} 134

Abb. 6.5 Berechnete isotrope Raman-Spektren von Zinkspezies 139

Abb. 6.6 Speziationsverteilung von Zink in LiCl-Lösungen 140

Abb. 6.7 Speziationsverteilung von Zink in NaCl-Lösungen 141

Abb. 6.8 Abhängigkeit der freien Chlorid-Konzentration vom Gesamt-LiCl-Gehalt (Zn_{Gesamt} = 0,7 – 1,5 mol/l) 141

Abb. 6.9 Speziationsverteilung von Zink in $CaCl_2$-Lösungen 142

Abb. 7.1 Experimentell bestimmte (Raman) und berechnete Chlorokomplexbildung im System $Cd(ClO_4)_2 – NaCl – H_2O$ bei 25 °C (c[$Cd(ClO_4)_2$] = 1,2 mol/kg) 147

Abb. 7.2 Experimentelle (Raman) und berechnete Speziesverteilung im System $Cd(ClO_4)_2 – LiCl – H_2O$ bei 25 °C 148

Abb. 7.3 Experimentelle und berechnete Aktivitätskoeffizienten im System $CdCl_2 – H_2O$ 148

Abb. 7.4 Abgeleitete Speziation für kleine $CdCl_2$-Konzentrationen 149

Abb. 7.5 Potentiometrisch bestimmte Aktivitätskoeffizienten im System $CdCl_2 – H_2O$ 157

Abb. 7.6 Isopiestisch bestimmte osmotische Koeffizienten im System $CdCl_2 – H_2O$ 157

Abb. 7.7 Experimentelle und berechnete osmotischen Koeffizienten von Cadmiumsulfatlösungen 160

Abb. 7.8 Experimentelle und berechnete mittlere Aktivitätskoeffizienten von Cadmiumsulfatlösungen 160

Abb. 7.9 Experimentelle und berechnete osmotische Koeffizienten im System $Cd(ClO_4)_2 – H_2O$ bei 25 °C 163

Abb. 7.10 Experimentelle und berechnete osmotische Koeffizienten im System $Cd(NO_3)_2 – H_2O$ bei 25 °C 164

Abb. 7.11 Phasengleichgewichte im System $CdCl_2 – CdSO_4 – H_2O$ bei 25 °C 165

Abb. 7.12 Phasengleichgewichte im System $CdCl_2 – NaCl – H_2O$ bei 25 °C 166

Abb. 7.13 Phasengleichgewichte im System $CdCl_2 – KCl – H_2O$ bei 25 °C 168

Abb. 7.14 Phasengleichgewichte im System $CdCl_2 – MgCl_2 – H_2O$ bei 25 °C 169

Abb. 7.15 Phasengleichgewichte im System $CdCl_2 – MgCl_2 – H_2O$ bei 25 °C 170

Abb. 7.16 Phasengleichgewicht im System $LiCl – CdCl_2 – H_2O$ bei 25 °C 171

Abb. 7.17 Phasengleichgewichte im System $CdSO_4 – Na_2SO4 – H_2O$ bei 25 °C 172

Abb. 7.18 Phasengleichgewichte im System $CdSO_4 – K_2SO4 – H_2O$ bei 25 °C 173

Abb. 7.19 Phasengleichgewichte im System $CdSO_4 – MgSO_4 – H_2O$ bei 25 °C 174

Abb. 7.20 Phasengleichgewichte im System $CdSO_4 – CaSO_4 – H_2O$ bei 25 °C 175

Abb. 7.21 Phasengleichgewichte im System $CdSO_4 – NaCl – H_2O$ bei 25 °C 177

Abb. 7.22 Phasengleichgewichte im System $CdSO_4 – KCl – H_2O$ bei 25 °C 177

Abb. 7.23 Phasengleichgewichte im System $CdCl_2 – MgSO_4 – H_2O$ bei 25 °C 178

Abb. 7.24 Phasengleichgewichte im System $CdSO_4 – MgCl_2 – H_2O$ bei 25 °C 178

Abb. 7.25 Korrelation zwischen den Osmotischen Koeffizienten gleich konzentrierten Natriumchlorid- und Natriumperchloratlösungen 180

Abb. 7.26 Experimentelle und berechnete osmotische Koeffizienten im System $NaClO_4 – H_2O$ bei 25 °C 180

Abb. 7.27 Korrelation zwischen den osmotischen Koeffizienten gleich konzentrierter Natriumchlorid- und Natriumperchloratlösungen 181

Abb. 7.28 Experimentelle und berechnete osmotische Koeffizienten im System $LiClO_4 – H_2O$ bei 25 °C 181

Abb. 7.29 Experimentelle und berechnete Phasenlöslichkeiten im System $NaCl – NaClO_4 – H_2O$ bei 25 °C 182

Abb. 8.1 Experimentelle und berechnete osmotische Koeffizienten im System $ZnCl_2 – H_2O$ bis 3 mol/kg 188

Abb. 8.2 Isopiestisch bestimmte (Punkte) und berechnete (Linie) osmotische Koeffizienten im System $ZnCl_2 – H_2O$ bis 6 mol/kg 188

Abb. 8.3 Experimentelle und berechnete mittlere Aktivitätskoeffizienten im System $ZnSO_4 – H_2O$ bei 25 °C 189

Abb. 8.4 Experimentelle (Punkte) und berechnete (Linie) osmotische Koeffizienten im System $ZnSO_4 – H_2O$ bei 25 °C 193

Abb. 8.5 Experimentelle (Punkte) und berechnete (Linien) mittlere Aktivitätskoeffizienten im System $ZnSO_4 – H_2O$ bei 25 °C 193

Abb. 8.6 Experimentelle und berechnete osmotische Koeffizienten von $Zn(ClO_4)_2$-Lösungen bei 25,0 °C 196

Abb. 8.7 Experimentelle und berechnete osmotische Koeffizienten von $Zn(NO_3)_2$-Lösungen bei 25,0 °C 197

Abb. 8.8 Experimentelle und berechnete Phasengleichgewichte im System $ZnCl_2 – ZnSO_4 – H_2O$ bei 25 °C 199

Abb. 8.9 Experimentelle und berechnete Phasengleichgewichte im System $ZnCl_2 – ZnSO_4 – H_2O$ bei 25 °C (Ausschnitt) 199

Abb. 8.10 Experimentelle und berechnete Phasengleichgewichte im System $ZnCl_2$-NaCl-H_2O bei 25 °C 201

Abb. 8.11 Experimentelle und berechnete Phasengleichgewichte im System $ZnCl_2 – KCl – H_2O$ bei 25 °C 203

Abb. 8.12 Experimentelle und berechnete Phasengleichgewichte im System $ZnCl_2 – MgCl_2 – H_2O$ bei 25 °C 204

Abb. 8.13 Experimentelle und berechnete Phasengleichgewichte im System $ZnCl_2 – CaCl_2 – H_2O$ bei 25 °C 205

Abb. 8.14 Experimentelle und berechnete Phasengleichgewichte im System $ZnSO_4 – Na_2SO_4 – H_2O$ bei 25 °C 207

Abb. 8.15 Berechnete Löslichkeitskonstante für $ZnSO_4 \cdot K_2SO_4 \cdot 6H_2O$ 209

Abb. 8.16 Experimentelle und berechnete Phasengleichgewichte im System $ZnSO_4 – K_2SO_4 – H_2O$ bei 25 °C 209

Abb. 8.17 Experimentelle und berechnete Phasengleichgewichte im System $ZnSO_4 – MgSO_4 – H_2O$ bei 25 °C 211

Abb. 8.18 Experimentelle und berechnete Phasengleichgewichte im System $ZnSO_4$-$CaSO_4$-H_2O bei 25 °C 212

Abb. 9.1 Löslichkeit von β-$Cd(OH)_2$ (inaktiv) in basischen Lösungen von $NaClO_4$ 224

Abb. 9.2 Minimale Löslichkeit von $Cd(OH)_2$ in $NaClO_4$-Lösungen: Bestimmung der Komplexbildungskonstanten durch lineare Regression 225

Abb. 9.3 Löslichkeit von β-$Cd(OH)_2$ in NaOH-Lösungen 229

Abb. 9.4 Speziation von Cadmium (II) in 1 mol/kg $NaClO_4$ 230

Abb. 9.5 Löslichkeit von $Cd(OH)_2$ in KOH-Lösungen 231

Abb. 9.6 Experimentelle und berechnete osmostische Koeffizienten im System $K_2CO_3 – H_2O$ bei 25 °C 238

Abb. 9.7 Löslichkeit von Otavit ($CdCO_3$) in Natrium- und Kaliumcarbonatlösungen bei 25 °C 239

Abb. 9.8 Löslichkeit von Otavit in NaCl-Lösungen bei konstantem CO_2-Druck 240

Abb. 10.1 Löslichkeit von $Zn(OH)_2$ in NaOH-Lösungen 269

Abb. 10.2 Löslichkeit von Zinkit) und ε-$Zn(OH)_2$ in NaOH-Lösungen bei 25 °C 270

Abb. 10.3 Löslichkeit von und ε-$Zn(OH)_2$ in KOH-Lösungen bei 25 °C 270

Abb. 10.4 Berechnete Löslichkeit von ε-$Zn(OH)_2$ in schwach basischen Lösungen 277

Abb. 10.5 Löslichkeit von Calciumzinkat und Zinkit in KOH-Lösungen in Gegenwart von Portlandit – $Ca(OH)_2$ 280

Abb. 11.1 Löslichkeit von Lithargit, Massicot, Bleioxidhydrat sowie Natriumplumbit in NaOH-Lösungen 318

Abb. 11.2 Löslichkeit von Bleioxy- und Bleihydroxyverbindungen in NaOH-Lösungen..... 320

Abb. 11.3 Löslichkeit von Lithargit, Massicot, Bleioxidhydrat sowie Natriumplumbit in KOH-Lösungen 320

Abb. 11.4 Löslichkeit von Cerussit in carbonathaltigen Lösungen..... 337

Tabellenverzeichnis

Tab. 2.1 Experimentell bestimmte Wasseraktivitäten von $ZnCl_2$-Lösungen bei 25,0 °C (RUMJANCEV) I 22

Tab. 2.2 Experimentell bestimmte Wasseraktivitäten von $ZnCl_2$-Lösungen bei 25,0 °C (RUMJANCEV) II 23

Tab. 2.3 Experimentell bestimmte Wasseraktivitäten von ZnSO4-Lösungen bei 25,0 °C (RUMJANCEV) 25

Tab. 2.4 Gemessene Wasseraktivitäten von Lösungen des Systems $ZnCl_2$ – $ZnSO_4$ – H_2O (I) 26

Tab. 2.5 Gemessene Wasseraktivitäten von Lösungen des Systems $ZnCl_2$ – $ZnSO_4$ – H_2O (II) 27

Tab. 2.6 Gemessene Wasseraktivitäten von Lösungen des Systems $ZnCl_2$ – NaCl – H_2O (I) 28

Tab. 2.7 Gemessene Wasseraktivitäten von Lösungen des Systems $ZnCl_2$ – NaCl – H_2O (II) 29

Tab. 2.8 Gemessene Wasseraktivitäten von Lösungen des Systems $ZnCl_2$ – NaCl – H_2O (III) 30

Tab. 2.9 Gemessene Wasseraktivitäten von Lösungen des Systems $ZnCl_2$ – KCl – H_2O (I) 32

Tab. 2.10 Gemessene Wasseraktivitäten von Lösungen des Systems $ZnCl_2$ – KCl – H_2O (II) 33

Tab. 2.11 Gemessene Wasseraktivitäten von Lösungen des Systems $ZnCl_2$ – KCl – H_2O (III) 34

Tab. 2.12 Gemessene Wasseraktivitäten von Lösungen des Systems $ZnCl_2$ – $MgCl_2$ – H_2O (I) 36

Tab. 2.13 Gemessene Wasseraktivitäten von Lösungen des Systems $ZnCl_2$ – $MgCl_2$ – H_2O (II) 37

Tab. 2.14 Gemessene Wasseraktivitäten von Lösungen des Systems $ZnCl_2 – CaCl_2 – H_2O$ (I) 38

Tab. 2.15 Gemessene Wasseraktivitäten von Lösungen des Systems $ZnCl_2 – CaCl_2 – H_2O$ (II) 39

Tab. 2.16 Gemessene Wasseraktivitäten von Lösungen des Systems $ZnSO_4 – NaCl – H_2O$ (I) 41

Tab. 2.17 Gemessene Wasseraktivitäten von Lösungen des Systems $ZnSO_4 – NaCl – H_2O$ (II) 42

Tab. 2.18 Gemessene Wasseraktivitäten von Lösungen des Systems $ZnCl_2 – Na_2SO_4 – H_2O$ (I) 44

Tab. 2.19 Gemessene Wasseraktivitäten von Lösungen des Systems $ZnCl_2 – Na_2SO_4 – H_2O$ (II) 45

Tab. 2.20 Gemessene Wasseraktivitäten von Lösungen des Systems $ZnSO_4 – KCl – H_2O$ (I) 47

Tab. 2.21 Gemessene Wasseraktivitäten von Lösungen des Systems $ZnSO_2 – KCl – H_2O$ (II) 48

Tab. 2.22 Gemessene Wasseraktivitäten von Lösungen des Systems $ZnCl_2 – K_2SO_4 – H_2O$ 49

Tab. 2.23 Gemessene Wasseraktivitäten von Lösungen des Systems $ZnSO_4 – MgCl_2 – H_2O$ (I) 51

Tab. 2.24 Gemessene Wasseraktivitäten von Lösungen des Systems $ZnSO_4 – MgCl_2 – H_2O$ (II) 52

Tab. 2.25 Gemessene Wasseraktivitäten von Lösungen des Systems $ZnCl_2 – MgSO_4 – H_2O$ (I) 53

Tab. 2.26 Gemessene Wasseraktivitäten von Lösungen des Systems $ZnCl_2 – MgSO_4 – H_2O$ (II) 54

Tab. 2.27 Experimentell bestimmte Wasseraktivitäten von $CdCl_2$-Lösungen bei 25,0 °C (RUMJANCEV) 55

Tab. 2.28 Isopiestische Konzentrationen und Wasseraktivitäten von Cadmiumsulfatlösungen (Diese Arbeit) 56

Tab. 2.29 Gemessene Wasseraktivitäten von Lösungen des Systems $CdCl_2$-$CdSO_4$-H_2O (I) 58

Tab. 2.30 Gemessene Wasseraktivitäten von Lösungen des Systems $CdCl_2$ – $CdSO_4$ – H_2O (II) 59

Tab. 2.31 Gemessene Wasseraktivitäten von Lösungen des Systems $CdCl_2$ – $MgCl_2$ – H_2O (I) 60

Tab. 2.32 Gemessene Wasseraktivitäten von Lösungen des Systems $CdCl_2$ – $MgCl_2$ – H_2O (II) 61

Tab. 2.33 Gemessene Wasseraktivitäten von Lösungen des Systems $CdCl_2$ – $CaCl_2$ – H_2O (I) 62

Tab. 2.34 Gemessene Wasseraktivitäten von Lösungen des Systems $CdCl_2$ – $CaCl_2$ – H_2O (II) 63

Tab. 2.35 Gemessene Wasseraktivitäten von Lösungen des Systems $CdSO_4$ – NaCl – H_2O (I) 66

Tab. 2.36 Gemessene Wasseraktivitäten von Lösungen des Systems $CdSO_4$ – NaCl – H_2O (II) 67

Tab. 2.37 Gemessene Wasseraktivitäten von Lösungen des Systems $CdCl_2$ – Na_2SO_4 – H_2O (I) 68

Tab. 2.38 Gemessene Wasseraktivitäten von Lösungen des Systems $CdCl_2$ – Na_2SO_4-H_2O (II) 69

Tab. 2.39 Gemessene Wasseraktivitäten von Lösungen des Systems $CdSO_4$ – KCl – H_2O (I) 70

Tab. 2.40 Gemessene Wasseraktivitäten von Lösungen des Systems $CdSO_4$ – KCl – H_2O (II) 71

Tab. 2.41 Gemessene Wasseraktivitäten von Lösungen des Systems $CdCl_2$ – K_2SO_4 – H_2O 73

Tab. 2.42 Gemessene Wasseraktivitäten von Lösungen des Systems $CdCl_2$ – $MgSO_4$ – H_2O (I) 75

Tab. 2.43 Gemessene Wasseraktivitäten von Lösungen des Systems $CdCl_2$ – $MgSO_4$ – H_2O (II) 76

Tab. 2.44 Gemessene Wasseraktivitäten von Lösungen des Systems $CdSO_4$ – $MgCl_2$ – H_2O (I) 77

Tab. 2.45 Gemessene Wasseraktivitäten von Lösungen des Systems $CdSO_4$ – $MgCl_2$ – H_2O (II) 78

Tab. 3.1 Shift zur Laserlinie 514,532 nm 85

Tab. 5.1 Absorptionsmaxima und Halbwertsbreiten der langwelligen Bleikomplexbanden (HAGEMANN, 1999) 119

Tab. 5.2 Absorptionsmaxima und Halbwertsbreiten der langwelligen Bleikomplexbanden I 121

Tab. 5.3 Absorptionsmaxima und Halbwertsbreiten der langwelligen Bleikomplexbanden II 121

Tab. 5.4 Absorptionsmaxima und Halbwertsbreiten der langwelligen Bleikomplexbanden III 122

Tab. 6.1 Lage der Raman-Banden von Zinkspezies in LiCl- und NaCl-Lösungen..... 139

Tab. 6.2 Maxima der Raman-Banden von Zinkspezies in $CaCl_2$-Lösungen 142

Tab. 7.1 Für die Bestimmung von Ionenwechselwirkungsparametern berücksichtigte Messdaten 146

Tab. 7.2 Standardelektrodenpotentiale wichtiger Elektroden und Messketten 151

Tab. 7.3 Potentiometrische Messungen an Cadmiumchloridlösungen 153

Tab. 7.4 Standardelektrodenpotential der Messkette Cd(Hg, 11 Gew.-% Cd = sat = 2-Phasen) | $CdCl_2$(m) | AgCl | Ag 153

Tab. 7.5 Standardpotentiale wichtiger cadmiumhaltiger Elektroden und Messketten 154

Tab. 7.6 Frühere isopiestische Messungen an $CdCl_2$-Lösungen bei 25,0 °C 155

Tab. 7.7 Binäre Ionenwechselwirkungskoeffizienten für Cadmiumchlorid 155

Tab. 7.8 Frühere isopiestische Messungen an $CdSO_4$-Lösungen bei 25,0 °C 158

Tab. 7.9 Potentiometrische Messungen an Cadmiumsulfatlösungen 159

Tab. 7.10 Binäre Ionenwechselwirkungskoeffizienten für Cadmiumsulfat 159

Tab. 7.11 Löslichkeit von $3CdSO_4 \cdot 8H_2O$ bei 25,0 °C 161

Tab. 7.12 Ionenwechselwirkungsparameter für Cadmiumnitrat 163

Tab. 7.13 Experimentelle Löslichkeiten im System $CdSO_4$-$CaSO_4$-H_2O 175

Tab. 7.14 Binäre Ionenwechselwirkungskoeffizienten für Cadmium und einige Perchlorate 183

Tab. 7.15 Ternäre Ionenwechselwirkungskoeffizienten für Cadmium und einige Perchloratsysteme 183

Tab. 7.16 Löslichkeitskonstanten cadmiumhaltiger Festphasen 184

Tab. 8.1 Frühere isopiestische Messungen an $ZnCl_2$-Lösungen bei 25,0 °C 185

Tab. 8.2 Potentiometrische Messungen an Zinkchloridlösungen 186

Tab. 8.3 Ionenwechselwirkungsparameter für Zinkchlorid 187

Tab. 8.4 Frühere Dampfdruckbestimmungen von $ZnSO_4$-Lösungen bei 25,0 °C 191

Tab. 8.5 Potentiometrische Messungen an Zinksulfatlösungen 192

Tab. 8.6 Löslichkeit von Bianchit, $ZnSO_4 \cdot 6H_2O$ in Wasser bei 25 °C 194

Tab. 8.7 Löslichkeit von Goslarit, $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ in Wasser bei 25 °C 195

Tab. 8.8 Experimentelle Löslichkeiten im System $ZnSO_4$-$CaSO_4$-H_2O 212

Tab. 8.9 Binäre Ionenwechselwirkungskoeffizienten für Zink 213

Tab. 8.10 Ternäre Ionenwechselwirkungskoeffizienten für Zink 214

Tab. 8.11 Löslichkeitskonstanten neutraler zinkchlorid- und zinksulfathaltiger Verbindungen 214

Tab. 9.1 Experimentell bestimmte Komplexbildungskonstanten für $[CdOH]^+$ 218

Tab. 9.2 Modifikationen von Cadmiumhydroxid und Cadmiumoxid 219

Tab. 9.3 Löslichkeitskonstanten (I = 0) für β-$Cd(OH)_2$ inaktiv (gealterte Proben) 220

Tab. 9.4 Minimale Löslichkeit von β-$Cd(OH)_2$ in $NaClO_4$-Lösungen 224

Tab. 9.5 Geeignete Löslichkeitsversuche zur Bestimmung der Komplexbildungskonstanten für $[Cd(OH)_4]^{2-}$ 226

Tab. 9.6 Experimentelle Bestimmungen der Löslichkeitskonstante von Cadmiumcarbonat (Otavit) $CdCO_{3(s)} + H+ \rightleftharpoons Cd^{2+} + HCO_3^-$ 234

Tab. 9.7 Früher bestimmte Bildungskonstanten von Cadmiumcarbonato- und Hydrogencarbonatokomplexen 235

Tab. 9.8 In dieser Arbeit bestimmte Gleichgewichtskonstanten im System $Cd^{2+} – HCO_3^- – CO_3^{2-} – H_2O$ 238

Tab. 9.9 Binäre Ionenwechselwirkungskoeffizienten für Cadmiumcarbonato-Spezies 239

Tab. 9.10 Von REINMANN (1948) sowie FEITKNECHT und REINMANN (1952) bestimmte Löslichkeitskonstanten basischer Cadmiumchloride 243

Tab. 9.11 Systematik der basischen Cadmiumchloride nach FEITKNECHT und REINMANN (1951) 244

Tab. 9.12 Systematik der basischen Cadmiumsulfate nach FEITKNECHT und GERBER (1945) und anderen 246

Tab. 9.13 Komplexbildungskonstanten im System Cd^{2+} $CO_3^2 – OH^- – H_2O$ 250

Tab. 9.14 Binäre Ionenwechselwirkungskoeffizienten für Cadmium-Spezies 251

Tab. 9.15 Löslichkeitskonstanten basischer cadmiumhaltiger Verbindungen 251

Tab. 10.1 Modifikationen von Zinkhydroxid nach FEITKNECHT (1930, 1938, 1949 ff.) sowie zwei spätere Funde) 258

Tab. 10.2 Löslichkeitskonstante für ε-$Zn(OH)_2$ 260

Tab. 10.3 Löslichkeitskonstante von Zinkit (ZnO) 262

Tab. 10.4 Löslichkeitskonstante für amorphes $Zn(OH)_2$ (Auswahl) 263

Tab. 10.5 Löslichkeitskonstante für die Zinkhydroxidmodifikationen β_1, β_2, γ, δ 264

Tab. 10.6 Übersicht über frühere Löslichkeitsuntersuchungen im System NaOH – ZnO/$Zn(OH)_2$ – H_2O bei 25 °C 265

Tab. 10.7 Übersicht über früherer Löslichkeitsuntersuchungen im System KOH – ZnO/$Zn(OH)_2$ – H_2O bei 25 °C 268

Tab. 10.8 Früher bestimmte, nicht bezüglich Aktivitäten korrigierte, molale Bildungskonstanten (log $\beta_{m,n}$) von Zinkhydroxokomplexen bei 25 °C 272

Tab. 10.9 Minimallöslichkeiten von ε-$Zn(OH)_2$ 274

Tab. 10.10 In dieser Arbeit abgeleitete oder übernommene Löslichkeitskonstanten von Zinkoxid, Zinkhydroxiden und Calciumzinkat 280

Tab. 10.11 Gleichgewichtskonstanten im System Zn^{2+} – OH^- – H_2O 281

Tab. 10.12 Binäre Ionenwechselwirkungskoeffizienten für Zink-Spezies 281

Tab. 10.13 Basische Zinkchloride 282

Tab. 10.14 Experimentelle Bestimmungen der Löslichkeitskonstante von Simonkolleit – $4Zn(OH)_2 \cdot ZnCl_2 \cdot H_2O$ (Hydroxychlorid II) 284

Tab. 10.15 Basische Zinksulfate: Römische Zahlen für Befunde von BRÖNNIMANN (1959); fett: stabile Phasen 286

Tab. 10.16 Experimentelle Bestimmungen der Löslichkeitskonstante von $3Zn(OH)_2 \cdot ZnSO_4 \cdot 4H_2O$ 287

Tab. 10.17 Experimentelle Bestimmungen der Löslichkeitskonstante von $4Zn(OH)_2 \cdot ZnSO_4 \cdot 3H_2O$ 288

Tab. 10.18 Experimentelle Bestimmungen der Löslichkeitskonstante von Smithsonit ($ZnCO_3$) 290

Tab. 10.19 Verteilungskoeffizienten für Zn in Calcit 292

Tab. 10.20 Experimentelle Bestimmungen der Löslichkeitskonstante von Hydrozinkit 295

Tab. 10.21 Basische Zinkcarbonate. Bei 25 °C thermodynamisch stabile Verbindungen sind fett dargestellt 297

Tab. 10.22 Früher bestimmte, bezüglich Aktivitäten korrigierte, molale Bildungskonstanten (log $\beta_{m,x,y}$) von Zinkcarbonatokomplexen bei 25 °C 302

Tab. 10.23 In dieser Arbeit bestimmte Gleichgewichtskonstanten basischer Zinkspezies 303

Tab. 10.24 Binäre Ionenwechselwirkungskoeffizienten für Zink-Spezies 303

Tab. 10.25 Löslichkeitskonstanten basischer zinkhaltiger Verbindungen 304

Tab. 11.1 Spektroskopische Nachweise mehrkerniger Bleihydroxokomplexe 307

Tab. 11.2 Früher bestimmte, nicht bezüglich Aktivitäten korrigierte molale Bildungskonstanten (log $\beta_{m,n}$) von Bleihydroxokomplexen 312

Tab. 11.3 Früher bestimmte molale Bildungskonstanten (log $\beta^{\dagger}_{m,n}$) von Bleihydroxokomplexen 313

Tab. 11.4 Löslichkeitsuntersuchungen im System NaOH – $PbO/Pb(OH)_2$ – H_2O bei 25 °C soweit nicht anders vermerkt 316

Tab. 11.5 In dieser Arbeit bestimmte Gleichgewichtskonstanten im System Pb^{2+} – OH^- - H_2O 317

Tab. 11.6 Löslichkeitsuntersuchungen im System KOH – $PbO/Pb(OH)_2$ – H_2O 319

Tab. 11.7 Binäre Ionenwechselwirkungskoeffizienten für Bleihydroxo-Spezies 319

Tab. 11.8 Beginn der Hydroxochlorokomplexbildung in chloridischen Lösungen ... 322

Tab. 11.9 Basische Bleichloride (bei 25 °C thermodynamisch stabile Verbindungen sind fett dargestellt) 324

Tab. 11.10 Löslichkeitskonstante für Laurionit 326

Tab. 11.11 Löslichkeitskonstante für Blixit 328

Tab. 11.12 Basische Bleisulfate, bei 25 °C thermodynamisch stabile Verbindungen sind fett dargestellt 332

Tab. 11.13 Löslichkeitskonstante für $PbO \cdot PbSO_4$ 334

Tab. 11.14 Löslichkeitskonstante für $3\,PbO \cdot PbSO_4 \cdot H_2O$ 334

Tab. 11.15 Ableitung der Löslichkeitskonstante von $PbCO_3$ (Cerussit) aus den Arbeiten von BILINSKI und SCHINDLER (1982) 335

Tab. 11.16 Früher bestimmte molare Bildungskonstanten (log $K_{m,n}$) von Bleicarbonato- und Bleicarbonatohydroxokomplexen 339

Tab. 11.17 Früher bestimmte molale Bildungskonstanten (log $\beta^{\dagger}_{m,n}$) von Bleicarbonato- und Bleicarbonatohydroxokomplexen 340

Tab. 11.18 Basische Bleicarbonate 341

Tab. 11.19 Löslichkeitskonstante für Hydrocerussit 346

Tab. 11.20 Löslichkeitskonstante für Plumbonacrit 349

Tab. 11.21 Komplexbildungskonstanten im System Pb^{2+} CO_3^{2-} – OH^- – H_2O 354

Tab. 11.22 Binäre Ionenwechselwirkungskoeffizienten für Blei-Spezies 354

Tab. 11.23 Löslichkeitskonstanten basischer bleihaltiger Verbindungen 355

Tab. 12.1 SIT-Parameter: Anionen im Medium 358

Tab. 12.2 SIT-Parameter: Kationen im Medium 359

Tab. 12.3 In dieser Arbeit entsprechend CIAVATTA (1990) abgeleitete SIT-Parameter für Komplexe 359

Tab. 12.4 In dieser Arbeit angewendete Konstanten zur Beschreibung des Kohlensäuregleichgewichtes (WAGMAN et al.,1982) 360

Tab. 12.5 Die Konstante $K_H K_1$ des Kohlensäuregleichgewichts in verschiedenen Medien 360

Tab. 12.6 Autoprotolysekonstante des Wassers in verschieden Medien 361

Tab. 12.7 Funktionen zur Berechnung der Dichte von binären Lösungen bei 25 °C 362

Tab. 12.8 Korrekturterme zur Umrechnung von gemessenem pH in $-\log c_H$ in NaCl-Lösung 363

Tab. A.1 Blei-Speziation in $CaCl_2$-Lösungen (6-Spezies-Modell) 467

Tab. A.2 Blei-Speziation in KCl-Lösungen (6-Spezies-Modell) 468

Tab. A.3 Blei-Speziation in $MgCl_2$-Lösungen (6-Spezies-Modell) 469

Tab. A.4 Blei-Speziation in NaCl-Lösungen (6-Spezies-Modell) 470

Tab. A.5 Zusammensetzung der untersuchten zinkchloridhaltigen Lösungen (I) 471

Tab. A.6 Zusammensetzung der untersuchten zinkchloridhaltigen Lösungen (II) 472

Tab. A.7 Zusammensetzung der untersuchten zinkchloridhaltigen Lösungen (III) 472

Tab. A.8 Zusammensetzung der untersuchten cadmiumchloridhaltigen Lösungen (I) 473

Tab. A.9 Zusammensetzung der untersuchten cadmiumchloridhaltigen Lösungen (II) 474

Tab. A.10 Zusammensetzung der untersuchten LiCl-Lösungen 474

Tab. A.11 Zinkspeziation in LiCl-Lösungen 475

Tab. A.12 Zinkspeziation in NaCl-Lösungen 475

Tab. A.13 Zinkspeziation in $CaCl_2$-Lösungen 476

Tab. A.2.14 Element- und Spezieskonzentration in den Messlösungen der Systeme $Cd(ClO_4)_2$ – NaCl – H_2O und $Cd(ClO_4)_2$-LiCl – H_2O 477

Tab. A.15 Experimentelle Löslichkeiten im System $ZnCl_2$ – NaCl – H_2O 478

A Anhang: Zusätzliche Tabellen

A.1 Experimentell abgeleitete Blei-Speziation (6-Spezies-Modell)

Tab. A.1 Blei-Speziation in $CaCl_2$-Lösungen (6-Spezies-Modell)

Nr.	Pb [mol/l]	Ca [mol/l]	Cl [mol/l]	Spezies 1	2	3	4	5	6
				Anteil [%]					
1	0,0001005	0,00152	0,00349	88,3	11,7				
2	0,0001005	0,0051	0,0106	73,9	26,1				
3	0,0001005	0,0152	0,0316	51,3	48,7				
4	0,0001006	0,0480	0,0972	22,6	68,9	8,5			
5	0,0001007	0,0973	0,1959	8,2	68,1	23,7			
6	0,0001008	0,1408	0,2828	2,5	61,3	35,9	0,3		
7	0,0001010	0,2426	0,4863		42,3	52,6	5,1		
8	0,0001012	0,3376	0,6765		27,9	60,4	11,7		
9	0,0001016	0,4857	0,9726		13,4	62,7	23,9		
10	0,0001018	0,5816	1,1644		7,8	59,7	32,3	0,2	
11	0,0001021	0,6809	1,3629		3,9	55,3	39,5	1,3	
12	0,0001023	0,7828	1,5669			50,7	46,2	3,2	
13	0,0001026	0,8837	1,7686			43,9	50,5	5,5	
14	0,0001029	0,9855	1,9723			37,7	54,0	8,3	
15	0,0001033	1,1436	2,2884			29,3	57,4	13,3	
16	0,0001037	1,2977	2,5966			22,3	57,3	20,4	
17	0,0000781	1,4437	2,8885			16,7	56,7	26,6	
18	0,0000784	1,5984	3,1981			11,8	55,2	33,0	
19	0,0000787	1,7464	3,4939			7,8	52,9	38,6	0,7
20	0,0000791	1,8996	3,8003			4,9	49,4	44,0	1,7
21	0,0000808	2,2553	4,5119			0,4	40,8	53,4	5,3
22	0,0000801	2,3603	4,7218				37,0	55,9	7,1
23	0,0000802	2,3825	4,7663				36,5	56,2	7,3
24	0,0000814	2,8849	5,7710				23,7	60,1	16,2
25	0,0000821	3,1574	6,3161				18,4	59,7	22,0
26	0,0000552	3,3955	6,7921				14,4	58,4	27,2
27	0,0000557	3,7222	7,4456				7,7	58,5	33,8
28	0,0000563	4,0242	8,0496				4,9	55,4	39,7
29	0,0000568	4,3436	8,6885				3,0	50,5	46,6
30	0,0000574	4,6594	9,3201				1,2	47,7	51,1
31	0,0000581	4,9997	10,0006					44,3	55,7
32	0,0000587	5,3101	10,6215					40,6	59,4
33	0,0000601	5,9962	11,9938					37,1	62,9
34	0,0000597	5,8269	11,6551					37,8	62,2
35	0,0000609	6,3403	12,6819					36,1	63,9

Tab. A.2 Blei-Speziation in KCl-Lösungen (6-Spezies-Modell)

Nr.	Pb [mol/l]	K [mol/l]	Cl [mol/l]	Spezies 1	2	3	4	5	6
				Anteil [%]					
2	0,0001005	0,00101	0,00141	94,8	5,2				
4	0,0001005	0,00302	0,00343	89,0	11,0				
5	0,0001005	0,0101	0,0105	72,7	27,3				
6	0,0001006	0,0303	0,0315	48,8	51,2				
7	0,0001008	0,1045	0,1057	17,8	70,9	11,3			
8	0,0001012	0,2593	0,2605	2,0	61,2	36,5	0,3		
9	0,0001015	0,3590	0,3602		50,4	47,1	2,5		
10	0,0001020	0,5154	0,5166		34,5	58,1	7,4		
11	0,0001025	0,6747	0,6759		22,5	63,5	14,1		
12	0,0001031	0,8957	0,8969		11,7	63,9	24,4		
13	0,0001036	1,0491	1,0503		7,0	61,0	32,0		
14	0,0001043	1,2700	1,2713		2,6	55,6	40,7	1,2	
15	0,0001050	1,4958	1,4971			48,7	47,9	3,4	
16	0,0001056	1,6750	1,6763			42,6	51,6	5,8	
17	0,0001064	1,9366	1,9379			34,2	55,9	9,9	
18	0,0001071	2,1601	2,1613			28,4	57,4	14,2	
19	0,0001079	2,4076	2,4089			23,0	57,8	19,2	
20	0,0001087	2,6425	2,6441			17,9	58,5	23,6	
21	0,0001093	2,8538	2,8554			14,5	57,9	27,6	
22	0,0001102	3,1096	3,1112			10,6	56,7	32,8	

Tab. A.3 Blei-Speziation in $MgCl_2$-Lösungen (6-Spezies-Modell)

Nr.	Pb [mol/l]	Mg [mol/l]	Cl [mol/l]	Spezies 1	2	3	4	5	6
				Anteil [%]					
1	0,0001005	0,000505	0,00146	93,0	7,0				
2	0,0001005	0,00151	0,00348	88,6	11,4				
3	0,0001005	0,00505	0,0105	73,9	26,1				
4	0,0001005	0,0151	0,0315	51,1	48,9				
5	0,0001007	0,0506	0,1023	21,0	69,7	9,4			
6	0,0001006	0,0940	0,1892	9,6	66,9	23,5			
7	0,0001007	0,1410	0,2832	2,2	61,3	36,1	0,5		
8	0,0001009	0,2344	0,4701		43,3	52,0	4,7		
9	0,0001011	0,3283	0,6579		28,8	60,1	11,1		
10	0,0001014	0,4748	0,9507		13,6	63,1	23,3		
11	0,0001016	0,5695	1,1403		8,3	60,0	31,7	0,0	
12	0,0001018	0,6664	1,3340		3,9	55,9	39,2	1,0	
13	0,0001020	0,7613	1,5239			51,5	45,9	2,6	
14	0,0001022	0,8581	1,7174			44,9	50,4	4,7	
15	0,0001024	0,9538	1,9089			38,5	54,2	7,3	
16	0,0001029	1,0994	2,2001			22,5	59,8	17,7	
17	0,0001031	1,2486	2,4985			22,5	59,8	17,7	
18	0,0000776	1,3964	2,7940			16,9	57,5	25,6	
19	0,0000778	1,5474	3,0959			11,2	56,3	32,4	
20	0,0000781	1,7052	3,4115			7,7	53,3	39,1	
21	0,0000784	1,8449	3,6910			4,5	50,0	44,9	0,7
22	0,0000786	1,9500	3,9013			2,8	47,0	48,7	1,5
23	0,0000790	2,1479	4,2969			0,7	40,6	55,1	3,6
24	0,0000795	2,3769	4,7550				33,5	60,1	6,4
25	0,0000799	2,5961	5,1934				26,9	63,2	9,9
26	0,0000542	2,8233	5,6478				21,3	65,1	13,6
27	0,0000539	3,0039	6,0089				16,1	66,0	17,9
28	0,0000543	3,2802	6,5616				10,6	65,4	24,0
29	0,0000548	3,6043	7,2099				5,0	63,6	31,4
30	0,0000552	3,8670	7,7352				4,2	58,2	37,6
31	0,0000556	4,1330	8,2671				2,2	54,6	43,2
32	0,0000561	4,4340	8,8693				1,0	49,9	49,2
33	0,0000565	4,7154	9,4321					46,7	53,3
34	0,0000570	5,0244	10,0500					42,9	57,1

Tab. A.4 Blei-Speziation in NaCl-Lösungen (6-Spezies-Modell)

Nr.	Pb [mol/l]	Na [mol/l]	Cl [mol/l]	Spezies 1	2	3	4	5	6
				Anteil [%]					
1	0,0000352		0,0003	100,0					
2	0,0001005		0,0004	98,4	1,6				
3	0,0003014		0,0008	96,8	3,2				
4	0,0000352	0,00100	0,00127	95,2	4,8				
5	0,0001005	0,00100	0,00140	94,4	5,6				
6	0,0003014	0,00100	0,00180	93,2	6,8				
7	0,0001005	0,00299	0,0034	88,5	11,5				
8	0,0001005	0,0100	0,0104	72,7	27,3				
9	0,0001006	0,0299	0,0311	49,3	50,7				
10	0,0001007	0,1006	0,1018	16,5	72,6	10,9			
11	0,0001009	0,2007	0,2019	5,0	67,3	27,7			
12	0,0001014	0,5080	0,5092		36,7	57,0	6,4		
13	0,0001018	0,7135	0,7148		22,1	63,8	14,1		
14	0,0001024	1,0219	1,0231		9,2	63,0	27,9		
15	0,0001031	1,3394	1,3406		2,1	56,8	40,1	1,0	
16	0,0001037	1,6579	1,6592			47,3	48,8	3,8	
17	0,0001045	2,0839	2,0851			34,7	55,9	9,5	
18	0,0001053	2,4349	2,4361			26,2	58,5	15,3	
19	0,0001060	2,7648	2,7660			19,5	58,0	22,4	
20	0,0001070	3,1961	3,1973			12,7	56,4	30,9	
21	0,0001077	3,5267	3,5279			8,6	53,9	36,7	0,8
22	0,0001085	3,8915	3,8928			5,2	49,9	43,0	1,9
23	0,0001095	4,3486	4,3499			2,2	44,4	49,2	4,2
24	0,0001104	4,7246	4,7259			0,5	39,7	53,2	6,6
25	0,0001112	5,0814	5,0827				34,8	56,1	9,1

A.2 Zusammensetzung der ramanspektroskopisch untersuchten Lösungen

Tab. A.5 Zusammensetzung der untersuchten zinkchloridhaltigen Lösungen (I)

Nr.	$Zn(ClO_4)_2$ [mol/l]	LiCl [mol/l]	Dichte [g/cm^3]	$Zn(ClO_4)_2$ [mol/l]	NaCl [mol/l]	Dichte [g/cm^3]
1	1,23387	0	1,23987	1,12238	0,3559	1,23343
2	1,23466	0,28521	1,24579	1,12668	0,8077	1,24510
3	1,24208	0,88464	1,26009	1,12507	1,3739	1,26269
4	1,23944	1,51734	1,26440	1,12059	1,8702	1,27253
5	1,23912	2,13966	1,27372	1,11548	2,4351	1,28188
6	1,24188	2,66596	1,28116	1,12638	2,9977	1,29775
7	1,23976	3,33994	1,28670	1,12858	3,6648	1,30977
8	1,24021	3,91342	1,29602	1,11774	4,1634	1,32409
9	1,24300	4,56688	1,30645	1,10279	4,7972	1,33327
10	1,00596	4,13777	1,25680	1,10137	5,4490	1,34591
11	1,00875	4,59896	1,26516	1,10140	6,0889	1,36574
12	1,00798	5,16631	1,27623	1,09679	6,7941	1,37554
13	0,73454	4,15338	1,21105	1,12345	7,9354	1,39874
14	0,75207	4,63010	1,22624			
15	0,76071	5,11866	1,23751			
16	0,74692	5,61949	1,23575			
17	0,68616	5,37700	1,21660			

Tab. A.6 Zusammensetzung der untersuchten zinkchloridhaltigen Lösungen (II)

Nr.	$Zn(NO_3)_2$ [mol/l]	KCl [mol/l]	Dichte [g/cm^3]	$Zn(ClO_4)_2$ [mol/l]	$MgCl_2$ [mol/l]	Dichte [g/cm^3]
1	0,97415	0	1,16893	0,25897	3,95705	1,31458
2	0,97362	0,43042	1,18724	0,83894	3,78517	1,40709
3	0,96869	0,87090	1,20265	0,98903	3,63135	1,43515
4	0,97708	1,37724	1,22279	1,13423	3,49765	1,42576
5	0,97496	1,81906	1,23827	1,11098	3,32909	1,40965
6	0,96205	2,29267	1,25227	1,11068	3,15139	1,39807
7	0,96017	2,74375	1,26653	1,11267	3,01608	1,39372
8	0,95554	3,39548	1,28863	1,11978	2,85252	1,38006
9	0,92893	3,85045	1,30149	1,11308	2,63721	1,36138
10				1,12096	2,49090	1,35934
11				1,11484	2,27943	1,34607
12				1,12486	2,12263	1,34077
13				1,11705	1,91688	1,32809
14				1,11593	1,76077	1,31755
15				1,11494	1,58468	1,30767
16				1,11438	1,39993	1,30225
17				1,11723	1,23114	1,28690
18				1,11866	1,04423	1,27878
19				1,11886	0,87299	1,26977
20				1,11949	0,68658	1,26261
21				1,11662	0,49385	1,25177
22				1,11951	0,35163	1,24338
23				1,11876	0,16067	1,23027

Tab. A.7 Zusammensetzung der untersuchten zinkchloridhaltigen Lösungen (III)

Nr.	$Zn(ClO_4)_2$ [mol/l]	$CaCl_2$ [mol/l]	Dichte [g/cm^3]
1	1,11083	3,94961	1,49647
2	1,10028	3,46166	1,45458
3	1,09418	3,04869	1,42885
4	1,09816	2,55579	1,38925
5	1,09448	2,10167	1,35501
6	1,09599	1,65987	1,32676
7	1,09485	1,18294	1,29629
8	1,09112	0,70324	1,25972
9	1,09228	0,38576	1,24200

Tab. A.8 Zusammensetzung der untersuchten cadmiumchloridhaltigen Lösungen (I)

Nr.	$Cd(ClO_4)_2$ [mol/l]	LiCl [mol/l]	Dichte [g/cm^3]	$Cd(ClO_4)_2$ [mol/l]	NaCl [mol/l]	Dichte [g/cm^3]
1	0,9985	0,0000	1,2321	1,0544	0,0000	1,2456
2	1,0008	0,3001	1,2356	1,0603	0,3258	1,2566
3	0,9966	0,9441	1,2424	1,0623	0,7477	1,2740
4	1,0011	1,6498	1,2592	1,0586	1,2451	1,2906
5	1,0124	2,3604	1,2864	1,0615	1,6830	1,3047
6	0,9980	3,0864	1,2962	1,0581	2,1722	1,3233
7	0,9927	3,8050	1,3057	1,0590	2,6106	1,3391
8	1,0234	4,5395	1,3240	1,0580	3,0909	1,3531
9	0,7601	3,8689	1,2511	1,0614	3,4531	1,3735
10	0,7566	4,4211	1,2633	1,0464	3,9356	1,3784
11	0,7611	4,9182	1,2728	1,0013	3,9873	1,3670
12	0,8874	5,2385	1,3071	0,2340	2,8308	1,1581
13	0,7526	5,0274	1,2674	0,2309	3,4760	1,1779
14	0,7548	5,4784	1,2798	0,2291	3,9295	1,2010
15	0,7521	6,2748	1,2933	0,2249	4,3547	1,2125

Tab. A.9 Zusammensetzung der untersuchten cadmiumchloridhaltigen Lösungen (II)

Nr.	$Cd(ClO_4)_2$ [mol/l]	$MgCl_2$ [mol/l]	Dichte [g/cm^3]	$Cd(ClO_4)_2$ [mol/l]	$CaCl_2$ [mol/l]	Dichte [g/cm^3]
1	0,3340	3,7859	1,3312	1,0118	0,2871	1,2550
2	0,8563	3,4607	1,4352	1,0175	0,7395	1,2938
3	0,9527	3,4125	1,4416	1,0115	1,2044	1,3276
4	1,0196	3,3328	1,4476	1,0107	1,6633	1,3636
5	1,0200	3,1677	1,4384	1,0111	2,1277	1,3988
6	1,0194	3,0065	1,4313	1,0107	2,5161	1,4297
7	1,0325	2,8666	1,4249	1,0134	2,9891	1,4645
8	1,0247	2,6407	1,4042	1,0100	3,4516	1,4974
9	1,0438	2,4721	1,3991	1,0073	3,8884	1,5281
10	1,0473	2,2710	1,3873			
11	1,0323	2,1199	1,3736			
12	1,0335	1,9117	1,3637			
13	1,0345	1,7717	1,3545			
14	1,0344	1,6099	1,3445			
15	1,0356	1,4136	1,3332			
16	1,0313	1,2641	1,3229			
17	1,0368	1,0652	1,3131			
18	1,0375	0,8542	1,2994			
19	1,0382	0,6881	1,2850			
20	1,0398	0,5077	1,2728			
21	1,0385	0,3749	1,2656			
22	1,0411	0,1584	1,2545			
23	0,2436	3,8015	1,3106			
24	0,2368	3,0058	1,2575			
25	0,2628	2,3206	1,2124			
26	0	2,2631	1,1599			

Tab. A.10 Zusammensetzung der untersuchten LiCl-Lösungen

Nr.	LiCl [mol/l]	$NaClO_4$ [mol/l]	Dichte [g/cm^3]
1	0,98797	0,045234	1,03148
2	2,13305	0,041437	1,05086
3	2,72753	0,041792	1,06315
4	3,94197	0,041617	1,08889
5	5,03633	0,040845	1,12645
6	5,90493	0,041135	1,13209
7	7,16679	0,040805	1,15404
8	7,97783	0,042462	1,17478
9	10,58269	0,041282	1,23560

Tab. A.11 Zinkspeziation in LiCl-Lösungen

Nr.	$Zn(ClO_4)_2$ [mol/l]	LiCl [mol/l]	Cl^- (frei) [mol/l]	Zn2+ [%]	[ZnCl2]0 [%]	$[ZnCl_4]^{2-}$ [%]
1	1,23387	0	0	99,9	0,1	0
2	1,23466	0,28521				
3	1,24208	0,88464	0,781	92,5	7,5	0
4	1,23944	1,51734	1,257	83,0	17,0	0
5	1,23912	2,13966	1,747	74,0	26,0	0
6	1,24188	2,66596	1,756	62,1	27,8	10,1
7	1,23976	3,33994	1,529	42,6	30,4	26,9
8	1,24021	3,91342	1,954	36,9	31,7	31,4
9	1,24300	4,56688	1,522	14,8	26,3	58,8
10	1,00596	4,13777				
11	1,00875	4,59896	1,261	0	22,3	77,7
12	1,00798	5,16631	1,712	0	10,9	89,1
13	0,73454	4,15338	1,719	0,8	14,0	85,1
14	0,75207	4,63010	2,151	0	11,0	89,0
15	0,76071	5,11866	2,559	0	1,4	98,6
16	0,74692	5,61949	3,289	0	0	100
17	0,68616	5,37700	3,261	0	0	100

Tab. A.12 Zinkspeziation in NaCl-Lösungen

Nr.	$Zn(ClO_4)_2$ [mol/l]	NaCl [mol/l]	Cl^- (frei) [mol/l]	Zn2+ [%]	[ZnCl2]0 [%]	$[ZnCl_4]^{2-}$ [%]
1	1,12238	0,3559	0,323	98,6	1,4	0,0
2	1,12668	0,8077	0,665	94,3	5,7	0,0
3	1,12507	1,3739	1,085	88,5	11,5	0,0
4	1,12059	1,8702	1,420	82,3	17,7	0,0
5	1,11548	2,4351	1,829	76,5	23,5	0,0
6	1,12638	2,9977	1,625	60,7	26,7	12,6
7	1,12858	3,6648	1,690	49,0	29,2	21,9
8	1,11774	4,1634	2,091	46,9	29,4	23,6
9	1,10279	4,7972	1,445	23,3	29,8	46,9
10	1,10137	5,4490	1,505	12,5	31,7	55,8
11	1,10140	6,0889	1,274	0	26,8	73,2
12	1,09679	6,7941	1,641	0	17,5	82,5
13	1,12345	7,9354	1,965	0	0	100

Tab. A.13 Zinkspeziation in $CaCl_2$-Lösungen

Nr.	$Zn(ClO_4)_2$ [mol/l]	$CaCl_2$ [mol/l]	Cl^- (frei) [mol/l]	Zn2+ [%]	[ZnCl2]0 [%]	$[ZnCl_4]^{2-}$ [%]
1	1,11083	3,94961	4,520	0	0	100
2	1,10028	3,46166	3,235	0	0	100
3	1,09418	3,04869	2,186	0	1,42	98,58
4	1,09816	2,55579	1,174	2,44	5,98	91,58
5	1,09448	2,10167	1,102	19,33	11,23	69,44
6	1,09599	1,65987	1,197	41,06	12,99	45,95
7	1,09485	1,18294	1,248	65,23	11,42	23,35
8	1,09112	0,70324	1,076	86,09	7,42	6,48
9	1,09228	0,38576	0,745	96,12	3,51	0,37

Tab. A.2.14 Element- und Spezieskonzentration in den Messlösungen der Systeme $Cd(ClO_4)_2$ – NaCl – H_2O und $Cd(ClO_4)_2$-LiCl – H_2O

Nr.	Bezeich-nung	Dichte [kg/l]	Cd^{2+}	Na^+	Li^+	ClO_4^-	Cl^-	Cd^{2+}	$[CdCl_2]^0$	$[CdCl_4]^{2-}$
			[mol/l]					Anteil [%]		
1	CdNaCl12	1,24562	1,054	0	0	2,109	0	100,0	0	0
2	CdNaCl1	1,25660	1,060	0,326	0	2,121	0,326	87,9	12,1	0
3	CdNaCl2	1,27404	1,062	0,748	0	2,125	0,748	70,4	29,6	0
4	CdNaCl3	1,29058	1,059	1,245	0	2,117	1,245	51,7	48,0	0,2
5	CdNaCl4	1,30465	1,062	1,683	0	2,123	1,683	38,9	59,4	1,7
6	CdNaCl5	1,32329	1,058	2,172	0	2,116	2,172	27,3	67,6	5,1
7	CdNaCl6	1,33905	1,059	2,611	0	2,118	2,611	19,6	70,8	9,7
8	CdNaCl7	1,35309	1,058	3,091	0	2,116	3,091	14,0	69,0	17,0
9	CdNaCl8	1,37354	1,061	3,453	0	2,123	3,453	10,0	67,1	22,9
10	CdNaCl9	1,37835	1,046	3,936	0	2,093	3,936	0	65,0	35,0
11	CdNaCl10	1,36699	1,001	3,987	0	2,003	3,987	0	61,2	38,8
12	CdNaCl11	1,35040	0,913	4,095	0	1,826	4,095	0	54,1	45,9
13	CdLiCl1	1,23214	0,998	0	0	1,997	0	100,0	0	0
14	CdLiCl2	1,23560	1,008	0	0,301	2,016	0,301	85,3	14,7	0
15	CdLiCl3	1,24244	0,997	0	0,944	1,993	0,944	59,7	40,1	0,2
16	CdLiCl4	1,25922	1,001	0	1,650	2,002	1,650	35,3	62,4	2,3
17	CdLiCl5	1,28638	1,012	0	2,360	2,025	2,360	18,0	73,5	8,5
18	CdLiCl6	1,29620	0,998	0	3,086	1,996	3,086	6,7	70,8	22,5
19	CdLiCl7	1,30570	0,993	0	3,805	1,985	3,805	0	59,0	41,0
20	CdLiCl8	1,32402	1,023	0	4,540	2,047	4,540	0	43,2	56,8
21	CdLiCl9	1,25109	0,760	0	3,869	1,520	3,869	0	45,4	54,6
22	CdLiCl10	1,26329	0,757	0	4,421	1,513	4,421	0	27,9	72,1
23	CdLiCl11	1,27275	0,761	0	4,918	1,522	4,918	0	17,0	83,0
24	CdLiCl12	1,30710	0,887	0	5,238	1,775	5,238	0	17,9	82,1
25	CdLiCl13	1,26736	0,753	0	5,027	1,505	5,027	0	13,2	86,8
26	CdLiCl14	1,27982	0,755	0	5,478	1,510	5,478	0	9,0	91,0
27	CdLiCl15	1,29328	0,752	0	6,275	1,504	6,275	0	4,2	95,8

Tab. A.15 Experimentelle Löslichkeiten im System $ZnCl_2$ – NaCl – H_2O (Bislang unveröffentlichte Daten von POPOV (1989))

$ZnCl_2$ mol/kg	NaCl mol/kg	Phase
0	6,16	NaCl
1,15	6,56	NaCl
2,72	7,37	NaCl
2,93	7,27	NaCl
4,27	8,15	NaCl
5,21	8,85	NaCl
6,08	9,75	NaCl
6,93	10,36	NaCl
6,93	10,36	$ZnCl_2 \cdot 2\ NaCl \cdot 3\ H_2O$
7,47	9,28	$ZnCl_2 \cdot 2\ NaCl \cdot 3\ H_2O$
7,96	8,25	$ZnCl_2 \cdot 2\ NaCl \cdot 3\ H_2O$
8,66	7,06	$ZnCl_2 \cdot 2\ NaCl \cdot 3\ H_2O$
9,35	5,76	$ZnCl_2 \cdot 2\ NaCl \cdot 3\ H_2O$
11,48	4,27	$ZnCl_2 \cdot 2\ NaCl \cdot 3\ H_2O$
15,57	3,23	$ZnCl_2 \cdot 2\ NaCl \cdot 3\ H_2O$
18,06	2,85	$ZnCl_2 \cdot 2\ NaCl \cdot 3\ H_2O$
18,06	2,85	$2\ ZnCl_2 \cdot 3\ H_2O$*
18,25	2,29	$2\ ZnCl_2 \cdot 3\ H_2O$*
18,62	1,54	$2\ ZnCl_2 \cdot 3\ H_2O$*
20,97	0,43	$2\ ZnCl_2 \cdot 3\ H_2O$*
24,25	0,31	$2\ ZnCl_2 \cdot 3\ H_2O$*
29,96	0	$2\ ZnCl_2 \cdot 3\ H_2O$

* Nach Aussagen von A. V. RUMJANCEV, dem Betreuer dieser Arbeit, handelte es sich weniger um 2 ZnCl2•3 H2O, als wohl um ein nicht näher identifiziertes Doppelsalz, da die Bodenkörper hohe Anteile an NaCl aufwiesen.

Gesellschaft für Anlagen- und Reaktorsicherheit (GRS) mbH

Schwertnergasse 1
50667 Köln
Telefon +49 221 2068-0
Telefax +49 221 2068-888

Forschungszentrum
85748 Garching b. München
Telefon +49 89 32004-0
Telefax +49 89 32004-300

Kurfürstendamm 200
10719 Berlin
Telefon +49 30 88589-0
Telefax +49 30 88589-111

Theodor-Heuss-Straße 4
38122 Braunschweig
Telefon +49 531 8012-0
Telefax +49 531 8012-200

www.grs.de

ISBN 3-931995-89-5