

**Entwicklung einer  
thermodynamischen  
Datenbasis für  
ausgewählte  
Schwermetalle**



## Entwicklung einer thermodynamischen Datenbasis für ausgewählte Schwermetalle

Sven Hageman  
Tina Scharge  
Thomas Wilms

Juli 2015

### **Anmerkung:**

Die diesem Bericht zugrundeliegenden Arbeiten wurden mit Mitteln des Bundesministeriums für Bildung und Forschung (BMBF) unter dem Förderkennzeichen 02 C 0983 gefördert.

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

Die Verantwortung für den Inhalt dieser Veröffentlichung liegt allein bei den Autoren.

**Deskriptoren**

Abfälle, Schadstofffreisetzung, Schwermetalle, Modellierung

# Inhalt

<b>1</b>	<b>Einleitung</b> .....	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Experimentelle Methoden</b> .....	<b>3</b>
2.1	Isopiestiche Untersuchung wässriger Lösungen .....	3
2.2	Löslichkeitsversuche.....	6
2.3	Spektroskopische Untersuchung der Speziation von Hg(II) in chloridischen Lösungen.....	7
<b>3</b>	<b>Thermodynamisches Modell für Chromat</b> .....	<b>9</b>
3.1	Das System $\text{H}_2\text{CrO}_4\text{-H}_2\text{O}$ .....	9
3.2	Das System $\text{Na}_2\text{CrO}_4\text{-H}_2\text{O}$ .....	11
3.3	Das System $\text{K}_2\text{CrO}_4\text{-H}_2\text{O}$ .....	14
3.4	Das System $\text{MgCrO}_4\text{-H}_2\text{O}$ .....	15
3.5	Das System $\text{CaCrO}_4\text{-H}_2\text{O}$ .....	16
3.6	Das System $\text{Na}_2\text{CrO}_4\text{-K}_2\text{CrO}_4\text{-H}_2\text{O}$ .....	19
3.7	Das System $\text{Na}_2\text{CrO}_4\text{-MgCrO}_4\text{-H}_2\text{O}$ .....	20
3.8	Das System $\text{Na}_2\text{CrO}_4\text{-CaCrO}_4\text{-H}_2\text{O}$ .....	21
3.9	Das System $\text{Na}_2\text{CrO}_4\text{-NaCl-H}_2\text{O}$ .....	22
3.10	Das System $\text{Na}_2\text{CrO}_4\text{-Na}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ .....	23
3.11	Das System $\text{K}_2\text{CrO}_4\text{-MgCrO}_4\text{-H}_2\text{O}$ .....	24
3.12	Das System $\text{K}_2\text{CrO}_4\text{-CaCrO}_4\text{-H}_2\text{O}$ .....	25
3.13	Das System $\text{K}_2\text{CrO}_4\text{-KCl-H}_2\text{O}$ .....	26
3.14	Das System $\text{K}_2\text{CrO}_4\text{-K}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ .....	27
3.15	Das System $\text{MgCrO}_4\text{-CaCrO}_4\text{-H}_2\text{O}$ .....	28
3.16	Das System $\text{MgCrO}_4\text{-MgSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ .....	29
3.17	Das System $\text{CaCrO}_4\text{-CaCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ .....	30
3.18	Übersicht .....	31
<b>4</b>	<b>Thermodynamisches Modell für Dichromate</b> .....	<b>33</b>
4.1	Das System $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7\text{-H}_2\text{O}$ .....	33
4.2	Das System $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7\text{-H}_2\text{O}$ .....	35
4.3	Das System $\text{MgCr}_2\text{O}_7\text{-H}_2\text{O}$ .....	37
4.4	Das System $\text{CaCr}_2\text{O}_7\text{-H}_2\text{O}$ .....	39
4.5	Das System $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7\text{-K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7\text{-H}_2\text{O}$ .....	39

4.6	Das System $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7\text{-MgCr}_2\text{O}_7\text{-H}_2\text{O}$ .....	39
4.7	Das System $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7\text{-NaCl-H}_2\text{O}$ .....	41
4.8	Das System $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7\text{-Na}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ .....	42
4.9	Das System $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7\text{-KCl-H}_2\text{O}$ .....	43
4.10	Das System $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7\text{-K}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ .....	44
4.11	Das System $\text{MgCr}_2\text{O}_7\text{-MgCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ .....	44
4.12	Das System $\text{MgCr}_2\text{O}_7\text{-MgSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ .....	45
4.13	Das System $\text{CaCr}_2\text{O}_7\text{-K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7\text{-H}_2\text{O}$ .....	46
4.14	Das System $\text{CaCr}_2\text{O}_7\text{-CaCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ .....	47
4.15	Übersicht .....	48
<b>5</b>	<b>Thermodynamisches Modell für Mangan(II) .....</b>	<b>51</b>
5.1	Das System $\text{MnCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ .....	51
5.2	Das System $\text{MnSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ .....	53
5.3	Das System $\text{MnCl}_2\text{-NaCl-H}_2\text{O}$ .....	56
5.4	Das System $\text{MnCl}_2\text{-KCl-H}_2\text{O}$ .....	58
5.5	Das System $\text{MnCl}_2\text{-MgCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ .....	60
5.6	Das System $\text{MnCl}_2\text{-CaCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ .....	61
5.7	Das System $\text{MnSO}_4\text{-Na}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ .....	62
5.8	Das System $\text{MnSO}_4\text{-K}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ .....	64
5.9	Das System $\text{MnSO}_4\text{-MgSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ .....	67
5.10	Das System $\text{MnSO}_4\text{-CaSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ .....	68
5.11	Das System $\text{MnSO}_4\text{-MnCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ .....	70
5.12	Übersicht .....	71
<b>6</b>	<b>Thermodynamisches Modell für Kobalt .....</b>	<b>73</b>
6.1	Das binäre System $\text{CoCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ .....	73
6.2	Das binäre System $\text{CoSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ .....	76
6.3	Das System $\text{CoCl}_2\text{-NaCl-H}_2\text{O}$ .....	78
6.4	Das System $\text{CoCl}_2\text{-KCl-H}_2\text{O}$ .....	80
6.5	Das System $\text{CoCl}_2\text{-MgCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ .....	81
6.6	Das System $\text{CoCl}_2\text{-CaCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ .....	83
6.7	Das System $\text{CoSO}_4\text{-Na}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ .....	84
6.8	Das System $\text{CoSO}_4\text{-K}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ .....	86
6.9	Das System $\text{CoSO}_4\text{-MgSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ .....	87
6.10	Das System $\text{CoSO}_4\text{-CaSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ .....	89

6.11	Das System $\text{CoSO}_4\text{-CoCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ .....	90
6.12	Übersicht .....	91
<b>7</b>	<b>Thermodynamisches Modell für Nickel.....</b>	<b>93</b>
7.1	Das System $\text{NiCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ .....	93
7.2	Das System $\text{NiSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ .....	95
7.3	Das System $\text{NiCl}_2\text{-NaCl-H}_2\text{O}$ .....	99
7.4	Das System $\text{NiCl}_2\text{-KCl-H}_2\text{O}$ .....	100
7.5	Das System $\text{NiCl}_2\text{-MgCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ .....	101
7.6	Das System $\text{NiCl}_2\text{-CaCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ .....	102
7.7	Das System $\text{NiSO}_4\text{-Na}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ .....	102
7.8	Das System $\text{NiSO}_4\text{-K}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ .....	103
7.9	Das System $\text{NiSO}_4\text{-MgSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ .....	105
7.10	Das System $\text{NiSO}_4\text{-CaSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ .....	106
7.11	Das System $\text{NiSO}_4\text{-NiCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ .....	107
7.12	Übersicht .....	108
<b>8</b>	<b>Thermodynamisches Modell für Kupfer (I) .....</b>	<b>111</b>
8.1	Einleitung.....	111
8.2	Darstellung des Modells.....	111
8.3	Das System $\text{NaCl-CuCl-H}_2\text{O}$ .....	112
8.4	Das System $\text{KCl-CuCl-H}_2\text{O}$ .....	114
8.5	Das System $\text{MgCl}_2\text{-CuCl-H}_2\text{O}$ .....	115
<b>9</b>	<b>Thermodynamisches Modell für Kupfer (II) .....</b>	<b>117</b>
9.1	Das System $\text{CuCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ .....	117
9.2	Das System $\text{CuSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ .....	119
9.3	Das System $\text{CuCl}_2\text{-NaCl-H}_2\text{O}$ .....	122
9.4	Das System $\text{CuCl}_2\text{-KCl-H}_2\text{O}$ .....	123
9.5	Das System $\text{CuCl}_2\text{-MgCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ .....	124
9.6	Das System $\text{CuCl}_2\text{-CaCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ .....	126
9.7	Das System $\text{CuSO}_4\text{-Na}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ .....	127
9.8	Das System $\text{CuSO}_4\text{-K}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ .....	128
9.9	Das System $\text{CuSO}_4\text{-MgSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ .....	129
9.10	Das System $\text{CuSO}_4\text{-CaSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ .....	130
9.11	Das System $\text{CuSO}_4\text{-CuCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ .....	131

9.12	Übersicht .....	132
<b>10</b>	<b>Thermodynamisches Modell für Quecksilber(0) und Quecksilber(I).....</b>	<b>135</b>
10.1	Oxidationsgleichgewicht von Quecksilber in wässrigen Lösungen .....	135
10.2	Löslichkeit von Hg(0) in Wasser und Salzlösungen.....	136
10.3	Hg(I)-Komplexe .....	139
10.4	Feste Hg(I)-Verbindungen .....	142
<b>11</b>	<b>Thermodynamisches Modell für Quecksilber (II).....</b>	<b>147</b>
11.1	Kritische Datenauswertung von Powell et al. (2005) .....	147
11.2	Weitere Komplexe und Feststoffe .....	148
11.3	Komplexbildung von Hg(II) in Lösungen hoher Chloridgehalte.....	150
11.4	Das System Hg(II)-Na-Cl-H <sub>2</sub> O .....	154
11.5	Das System Hg(II)-K-Cl-H <sub>2</sub> O.....	158
11.6	Das System Hg(II)-Mg-Cl-H <sub>2</sub> O .....	159
11.7	Das System Hg(II)-Ca-Cl-H <sub>2</sub> O .....	160
<b>12</b>	<b>Thermodynamisches Modell für Arsenat.....</b>	<b>163</b>
12.1	Das System H <sub>3</sub> AsO <sub>4</sub> -H <sub>2</sub> O.....	163
12.2	Das System Na <sub>3</sub> AsO <sub>4</sub> -H <sub>2</sub> O.....	163
12.3	Das System Na <sub>2</sub> HAsO <sub>4</sub> -H <sub>2</sub> O .....	164
12.4	Das System NaH <sub>2</sub> AsO <sub>4</sub> -H <sub>2</sub> O .....	166
12.5	Das System K <sub>3</sub> AsO <sub>4</sub> -H <sub>2</sub> O.....	168
12.6	Das System K-H <sub>x</sub> AsO <sub>4</sub> -H <sub>2</sub> O (x=0-2).....	169
12.7	Das System Mg-H <sub>x</sub> AsO <sub>4</sub> -H <sub>2</sub> O (x=0-2) .....	172
12.8	Das System Ca-H <sub>x</sub> AsO <sub>4</sub> -H <sub>2</sub> O (x = 0 – 2) .....	173
12.9	Das System Na-H <sub>x</sub> AsO <sub>4</sub> -Cl-H <sub>2</sub> O (x=0-2) .....	176
12.10	Das System Na-H <sub>x</sub> AsO <sub>4</sub> -SO <sub>4</sub> -H <sub>2</sub> O (x=0-2) .....	179
12.11	Das System K-H <sub>x</sub> AsO <sub>4</sub> -Cl-H <sub>2</sub> O (x=0-2) .....	181
12.12	Das System Ca-Na-AsO <sub>4</sub> -H <sub>2</sub> O .....	183
12.13	Das System Ca-K-AsO <sub>4</sub> -H <sub>2</sub> O .....	183
12.14	Übersicht .....	184
<b>13</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick.....</b>	<b>187</b>
	<b>Literatur.....</b>	<b>191</b>
	<b>Anhang.....</b>	<b>227</b>

<b>A</b>	<b>Ergebnisse der experimentellen Messungen .....</b>	<b>227</b>
A.1	Messungen an Systemen mit Arsenat.....	227
A.2	Isopiestic Untersuchung von Systemen mit Mangan(II).....	235
A.3	Isopiestic Untersuchungen zu Systemen mit Hg(II) .....	238
A.4	Isopiestic Untersuchungen an Systemen mit Cu(II).....	247
A.5	Löslichkeitsversuche in Systemen mit Gips .....	250
A.6	Löslichkeitsversuche in den Systemen mit Quecksilber(II)chlorid .....	252
A.7	Löslichkeitsversuche in den Systemen mit Kupfer(I)chlorid.....	253
<b>B</b>	<b>Faktoranalytische Trennung überlagerter Spektren .....</b>	<b>255</b>
B.1	Einleitung.....	255
B.2	Mathematische Behandlung spektrometrischer Messungen .....	256
B.3	Bestimmung der Anzahl der spektroskopisch aktiven Spezies.....	257
B.4	Transformation der abstrakten Eigenvektoren in physikalisch sinnvolle Spektrenvektoren: Evolving Factor Analysis (EFA).....	261
	<b>Abbildungsverzeichnis.....</b>	<b>269</b>
	<b>Tabellenverzeichnis.....</b>	<b>275</b>



# 1 Einleitung

Die zur Dauerlagerung in Untertagedeponien vorgesehenen Abfälle zeichnen sich durch ein hohes Gesundheits- und Umweltgefährdungspotential aus, das wesentlich durch die in den Abfällen vorhandenen Schwermetalle und anderen anorganischen Schadstoffe hervorgerufen wird. Im Gegensatz zu radioaktiven Abfällen, für die ebenfalls eine Beseitigung in tiefen geologischen Formationen angestrebt wird, sinkt das Gefährdungspotential nicht im Laufe der Zeit, weil ein Zerfall nicht stattfindet. Die fundamentale Anforderung an Untertagedeponien sind daher mit denen eines Endlagers vergleichbar: ein dauerhafter Abschluss von der Biosphäre durch ein geologisches Multibarrierensystem.

Im Zuge eines mehrstufigen Langzeitsicherheitsnachweises wird bei der Antragstellung einer Untertagedeponien gezeigt, dass die geforderte Isolation über lange Zeiträume gewährleistet wird. Die vier in Betrieb befindlichen Untertagedeponien in Herfa-Neurode, Heilbronn, Zielitz und Sondershausen, haben diesen Nachweis erbracht. Einen vergleichbaren Nachweis haben auch die Versatzbergwerke vor ihrer Genehmigung beibringen müssen. Allen Anlagen ist gemeinsam, dass die Abfälle in Hohlräumen früheren Salzgewinnungsbergbaus eingelagert werden.

Auch bei Vorliegen von Langzeitsicherheitsnachweisen kann nicht ausgeschlossen werden, dass es während der Betriebsphase oder in der Nachbetriebsphase zu einem Ausfall geologischer oder technischer Barrieren und zu einem begrenzten Zutritt von salzhaltigen Lösungen kommt. Im Sinne einer Vorsorgeforschung stellt sich dann die Frage, wie stark die Schwermetalle mobilisiert werden können und welche maximalen Konzentrationen erreicht werden können. Wegen der Vielzahl denkbarer Zutrittsszenarien und der eingelagerten Abfallchargen ist eine experimentelle Untersuchung von Abfall-Lösungsreaktionen nur für ausgewählte Einzelfälle machbar. Geochemische Modellierungen eröffnen die Möglichkeit, grundlegende Erkenntnisse über das Lösungsverhalten anorganischer Schadstoffe zu gewinnen, auch wenn experimentelle Daten nicht vorliegen. Die wesentliche Voraussetzung hierfür ist aber das Vorliegen einer ausreichenden abgesicherten thermodynamischen Datenbasis für die in Betracht kommenden Schadstoffe.

Für schwach mineralisierte Lösungen mit kleinen Ionenstärken sind eine Reihe von geochemischen Prognosemodellen vorhanden, die für viele anorganische Schadstoffe bereits erfolgreich eingesetzt worden sind. Besonders für Deponiestandorte, in denen der Zutritt stark salzhaltiger Lösungen nicht ausgeschlossen werden kann, sind diese Modelle jedoch nicht

anwendbar. Hier werden zusätzliche physikalisch-chemische Parameter benötigt, die die spezifischen Wechselwirkungen der Schadstoffspezies mit den Hauptionen der Salzlösung beschreiben. Ein entsprechender theoretischer Ansatz ist das Modell von Pitzer. Auf der Grundlage geeigneter physikalisch-chemischer Messungen wie Löslichkeitsuntersuchungen, Dampfdruckmessungen oder potentiometrischen Analysen erlaubt es die Ionenwechselwirkungsparameter abzuleiten, die die Berechnung von Spezies-Aktivitätskoeffizienten sowohl in einfachen als auch komplexer zusammengesetzter Lösungen erlaubt.

In früheren Arbeiten wurden durch die GRS bereits Modelle zur Beschreibung des Lösungsverhaltens verschiedener Schwermetalle und Matrixelement vorgelegt. Hierzu gehören Arbeiten zu Zink, Blei und Cadmium (HAGEMANN, 2013), Iod und Selen (HAGEMANN et al. 2012) sowie zu Eisen und Schwefel (MOOG und HAGEMANN, 2004). Mit dem vorliegenden Bericht soll diese Datenbasis nun ergänzt werden um Parameter für Kupfer(I) und Kupfer(II), Quecksilber (II), Kobalt, Chrom(VI), Nickel, Mangan und Arsen(V).

Dazu wurden Literaturdaten ausgewertet und fehlende Daten durch experimentelle Untersuchungen ermittelt. Angesichts der komplexen und unübersichtlichen Speziation in basischen Lösungen konzentrieren sich die hier durchgeführten Arbeiten zunächst auf saure bis neutrale Verhältnisse.

## **2 Experimentelle Methoden**

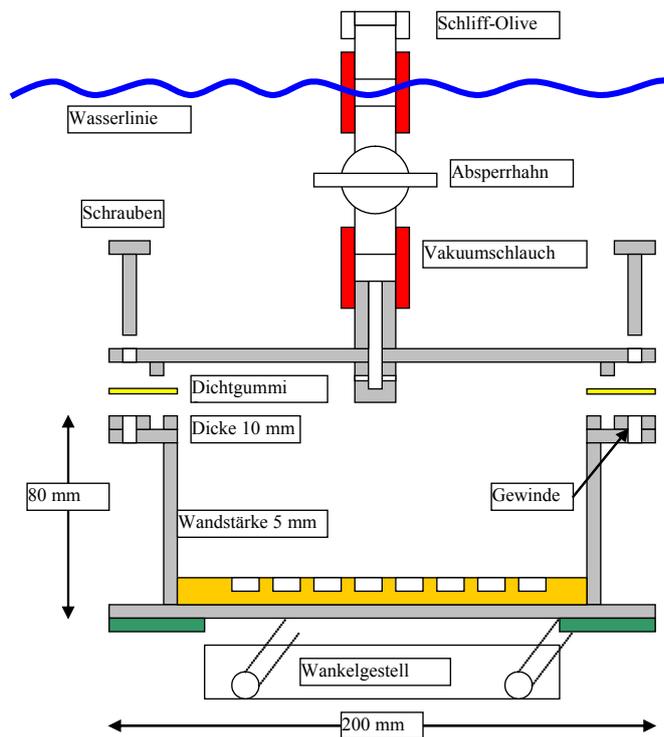
### **2.1 Isopiestic Untersuchung wässriger Lösungen**

#### **2.1.1 Methodik**

Das Ziel isopiesticer Messungen ist Bestimmung der Wasseraktivität einer oder einer Reihe von Lösungen. Das experimentelle Grundprinzip besteht darin, dass in einem geschlossenen Behälter (z.B. einem Edelstahl-Topf) zwei oder mehr wässrigen 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 eine Lösung bekannt oder berechenbar, so gilt dieser Wert für alle anderen Lösungen ebenfalls.

Für die isopiesticen 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, welches einerseits sehr korrosionsresistent auch gegenüber stark salzhaltigen Lösungen, andererseits ausreichend gut wärmeleitend ist. 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 Gewichtsänderung (durch Wasserverlust oder -zunahme) leicht und genau bestimmen. Die Wasseraktivität wird durch den Einsatz von Referenzlösungen ermittelt. Für diese (NaCl, KCl, CaCl<sub>2</sub> oder H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) 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.



**Abb. 2.1** Schematischer Aufbau eines isopiestischen Topfes

Zur Bestimmung der Wasseraktivitäten der Referenzlösungen wurde auf folgende Arbeiten zurückgegriffen:

**Tab. 2.1** Quelle der Regressionsfunktionen zur Berechnung der Wasseraktivität von Referenzlösungen

Lösungssystem	Quelle
NaCl-H <sub>2</sub> O	CLARKE und GLEW (1985)
KCl- H <sub>2</sub> O	ARCHER (1999)
CaCl <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O	RARD und CLEGG (1997)
MgCl <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O	WANG et al. (1998)
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> -H <sub>2</sub> O	RARD et al. (2000)
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> -H <sub>2</sub> O	RARD et al. (1976), RARD (1983)

### 2.1.2 Untersuchung von Systemen mit Arsenat

Entsprechend der drei Protolyestufen von Arsensäure (H<sub>3</sub>AsO<sub>4</sub>) treten in Lösung drei Typen von Arsenaten auf: Arsenate (AsO<sub>4</sub><sup>3-</sup>), Hydrogenarsenate (HAsO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) und Dihydrogenarsenate

( $\text{H}_2\text{AsO}_4^-$ ). Ohne Schwierigkeiten lassen sich nur die Salze des Kaliums und des Natriums isopiestic untersuchen, da Calcium und Magnesium schwerlösliche Arsenate bilden und zudem in basischen Lösungen zur Ausfällung basischer Verbindungen neigen.

Weder für Kalium- noch für Natriumsalze waren kommerzielle Produkte in ausreichender Reinheit verfügbar. Stammlösungen der Verbindungen  $\text{Na}_3\text{AsO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{HAsO}_4$ ,  $\text{NaH}_2\text{AsO}_4$ ,  $\text{K}_3\text{AsO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{AsO}_4$  und  $\text{KH}_2\text{AsO}_4$  wurden stattdessen durch stöchiometrische Zugabe von hochreinem Natrium- bzw. Kaliumhydroxid und Wasser zu Arsensäure hergestellt. Als isopiestic Referenz dienten Lösungen von Kaliumchlorid oder Natriumchlorid.

### **2.1.3 Untersuchung von Systemen mit Quecksilber(II)**

Für Quecksilber lagen bislang nur Löslichkeitsmessungen vor. In chloridischen Lösungen erreicht  $\text{HgCl}_2$  sehr hohe Löslichkeiten (bis 10 mol/kg!), wobei die jeweilige Speziation des Quecksilbers unbekannt ist. Wir haben uns daher entschlossen, untersättigte Lösungen mit verhältnismäßig niedrigen  $\text{HgCl}_2$ -Konzentrationen mit der Methode der Isopiestic zu untersuchen. Als Ausgangsbasis diente dabei jeweils ein Paar von Stammlösungen, die in unterschiedlichem Verhältnis gemischt wurden. Die eine Stammlösung enthielt dabei entweder  $\text{NaCl}$  oder  $\text{MgCl}_2$ , die andere Stammlösung eine Lösung von  $\text{HgCl}_2$  in  $\text{NaCl}$ ,  $\text{KCl}$  oder  $\text{MgCl}_2$ . Reine konzentrierte  $\text{HgCl}_2$ -Lösungen lassen sich wegen der geringen Löslichkeit von  $\text{HgCl}_2$  in Wasser nicht herstellen.

Quecksilber(II)haltige Lösungen mit mehr als 1 mol/kg freiem Chlorid enthalten nach Ergebnissen der UV-Messungen fast ausschließlich den Chlorokomplex  $\text{HgCl}_4^{2-}$ . Es ist in solchen Fällen daher sinnvoll, nicht von  $\text{HgCl}_2$ -Lösungen, sondern von Lösungen der Verbindung  $\text{Na}_2\text{HgCl}_4$  in  $\text{NaCl}$ -Lösungen,  $\text{K}_2\text{HgCl}_4$  in  $\text{KCl}$ -Lösungen bzw. von  $\text{MgHgCl}_4$  in  $\text{MgCl}_2$ -Lösungen zu sprechen und die Messergebnisse entsprechen darzustellen. Die Auswertung erfolgt ebenfalls nur für die Wechselwirkung des Komplexions  $\text{HgCl}_4^{2-}$  mit den Kationen  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  und  $\text{Mg}^{++}$ . Die Ergebnisse der Messungen befinden sich in im Anhang A.3 (S. 238).

### **2.1.4 Untersuchung von Systemen mit Kupfer (II) und Mangan (II)**

Ziel der Messungen war es, die Datenlage in ausgewählten Teilsystemen zu verbessern. Hierzu gehören  $\text{CuSO}_4\text{-MgSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ ,  $\text{CuCl}_2\text{-CaCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ ,  $\text{MnCl}_2\text{-CaCl}_2\text{-H}_2\text{O}$  und  $\text{MnCl}_2\text{-MgCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ . Als Ausgangsbasis für die Messungen dienten jeweils Stammlösungen, die aus den

entsprechenden Ausgangssalzen hergestellt wurden. Die Reinheit der eingesetzten Verbindungen war in der Regel 99,9 % und besser. Die Konzentration der Stammlösungen wurde durch Abdampfen bis zur Trockenheit ( $\text{NaCl}$ ,  $\text{KCl}$ ,  $\text{MgSO}_4$ ,  $\text{CuSO}_4$ ) oder durch Bestimmung des Chloridgehaltes ( $\text{CuCl}_2$ ,  $\text{MgCl}_2$ ,  $\text{MnCl}_2$ ,  $\text{CaCl}_2$ ) bestimmt. Die Versuchsdauer betrug mindestens vier Wochen

Die Ergebnisse der Messungen finden sich im Anhang (Abschnitt A.2, S. 235 ff. und Abschnitt A.4; S. 247 ff.)

## **2.2 Löslichkeitsversuche**

### **2.2.1 Löslichkeitsversuche in Systemen mit Gips**

Zu den Teilsystemen  $\text{MSO}_4\text{-CaSO}_4\text{-H}_2\text{O}$  ( $M=\text{Mn}$ ,  $\text{Cu}$ ,  $\text{Co}$ ,  $\text{Ni}$ ) lagen bislang nur unzureichende Informationen vor. Die Datenlücken sollten durch Löslichkeitsmessungen geklärt werden. Hierzu wurden Stammlösungen der Salze  $\text{NiSO}_4$ ,  $\text{CuSO}_4$ ,  $\text{MnSO}_4$  und  $\text{CoSO}_4$  hergestellt und durch Analyse (ICP-OES) charakterisiert. Durch Zugabe bestimmter Mengen Wasser wurden aus den Stammlösungen Verdünnungen in Schraubdeckelröhrchen hergestellt, zu denen dann jeweils 2 g Gips ( $\text{CaSO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , p.a.) gegeben wurden. Alle Ansätze enthielten ca. 0,001 mol/kg  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Die Ansätze wurden bei 25,0 °C überkopf für mindestens einen Monat geschüttelt und dann für einige Tage ruhen gelassen. Anschließend erfolgte Probenahme, Dichtemessung und Analyse auf den Calciumgehalt. Die Ergebnisse finden sich im Anhang (S. 250 f.).

### **2.2.2 Löslichkeitsversuche in den Systemen mit Quecksilber(II)chlorid**

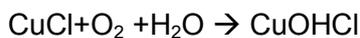
Die Phasengleichgewichte in den Systemen  $\text{NaCl-HgCl}_2\text{-H}_2\text{O}$  und  $\text{MgCl}_2\text{-HgCl}_2\text{-H}_2\text{O}$  waren bislang nur in Ansätzen untersucht worden. In unseren Ansätzen wurden  $\text{MgCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$  oder  $\text{NaCl}$  mit festem  $\text{HgCl}_2$  und destilliertem Wasser in Schraubdeckel-Fläschchen aus Polyethylen vermischt und mindestens vier Wochen überkopf geschüttelt. Vor der Probenahme erfolgte eine mehrtägige Ruhephase. Die Analyse der Lösungen erfolgte mit ICP-OES. Die Phasenfolge war aus früheren Untersuchungen ausreichend gut bekannt, so dass sich die Phasen ohne Analyse zuordnen ließen. Im System  $\text{MgCl-HgCl}_2\text{-H}_2\text{O}$  war die Zuordnung bei

einer Reihe von Proben auch nach Analyse nicht möglich. Die Ergebnisse finden sich im Anhang (S. 252).

### **2.2.3 Löslichkeitsversuche in den Systemen mit Kupfer(I)chlorid**

Zur Absicherung der teils nur spärlichen Literaturdaten wurde die Löslichkeit von CuCl in Lösungen der Salze MgCl<sub>2</sub> und KCl erneut untersucht. Hierzu wurde CuCl in ausreichender Menge zu MgCl<sub>2</sub> bzw. KCl-Lösungen gegeben und in Schraubdeckelfläschchen aus Polyethylen mindestens 4 Wochen überkopf geschüttelt. Anschließend erfolgte eine Probenahme und die Analyse der verdünnten, salpetersauren Lösungen mit ICP-OES. Die Ergebnisse finden sich im Anhang (S. 253).

Die Analyse der Festkörper erfolgte an ausgewählten Proben. Im Falle der MgCl<sub>2</sub>-Lösungen wurde nur CuCl gefunden. Im System KCl-CuCl-H<sub>2</sub>O trat bis 2,95 mol/kg KCl nur CuCl auf, die bei höheren Konzentrationen auftretenden Verbindungen konnten nicht eindeutig identifiziert werden. Alle Messungen wurden durch eine ausgeprägte die Neigung des gelösten Kupfer(I) zur Oxidation gestört. Nach längerem Lagern wurde in allen Proben, die frisch eine grünlich-schwarze Färbung aufwiesen eine hellgrüne Trübung sichtbar, die wahrscheinlich entsprechend der Reaktion



auf basisches Kupfer(II) zurückzuführen waren. Proben, in denen vorzeitig eine Trübung sichtbar war, wurden verworfen.

## **2.3 Spektroskopische Untersuchung der Speziation von Hg(II) in chloridischen Lösungen**

### **2.3.1 Zielsetzung**

Ziel dieser Untersuchungen war es, die Bildung von Quecksilberchlorokomplexen in chloridischen Lösungen qualitativ und quantitativ in Abhängigkeit vom jeweiligen Hintergrundsatz (NaCl, KCl, MgCl<sub>2</sub>) zu erfassen.

### 2.3.2 Messmethodik

Zur Bestimmung der Speziation von Hg(II) wurden die Lösungsspektren quecksilberchloridhaltiger Lösungen im Wellenlängenbereich 190 – 600 nm herangezogen. Die Messung erfolgte mit einem Perkin-Elmer Zweistrahl-Spektrophotometer im Zuge komplexometrischer Titrations. Hierzu wurde in einem thermostatisierten Rührgefäß eine quecksilberperchlorathaltige Lösung ( $9,9 \cdot 10^{-4}$  mol/l) vorgelegt und durch Zupipetieren von Wasser oder von Salzlösung gleichen Hg-Gehaltes langsam in seiner Hintergrundsalzkonzentration verdünnt oder aufkonzentriert. Alle Messlösungen enthielten zur Unterdrückung von Quecksilberhydroxokomplexen etwa 0,01 mol/ Perchlorsäure.

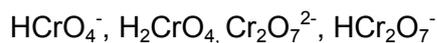
Mit einer Schlauchpumpe wurde die Lösung in die ebenfalls auf 25,0 °C thermostatisierte 1 cm-Durchflussküvette des Spektrometers befördert. Vor jeder Messung wurde die Lösung mindestens 2 Minuten ruhen gelassen und nicht gepumpt, um einen Temperaturengleich in der Küvette sicherzustellen. Eine chemisch gleich zusammengesetzte allerdings quecksilberfreie Lösung wird in gleicher Weise behandelt und ebenfalls über eine Schlauchpumpe als Vergleichslösung im Spektrometer verwendet. Die Messung der quecksilberhaltigen Lösung erfolgt gegen diese quecksilberfreie Lösung, so dass das Messspektrum nur die Absorption der Quecksilberspezies nicht aber der Hintergrundionen (vor allem Chlorid) enthält.

Bei hohen Chloridkonzentrationen steigt die Absorption in der Mess- und der Vergleichsküvette auf so hohe Werte, dass das verbleibende transmittierte Licht auf das Niveau der Streustrahlung zurückfällt. Dadurch werden immer größer werdende Bereiche des fernen UV nicht mehr auswertbar. Im Falle des Quecksilbers lassen sich nur die Absorptionen bis hinunter zu 206 nm sicher verwerten.

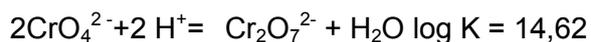
### 3 Thermodynamisches Modell für Chromat

#### 3.1 Das System $\text{H}_2\text{CrO}_4\text{-H}_2\text{O}$

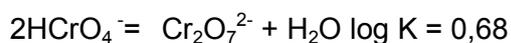
Das Chromation neigt bereits in neutraler Lösung zur Hydrolyse. Zahlreiche Untersuchungen beschäftigten sich mit der Frage welche Hydrolysespezies auftritt und wie die Gleichgewichte am besten u beschreiben sind. In Frage kommen folgende Spezies:



Nur die Existenz von  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  ist spektroskopisch eindeutig belegt. POULOPOULOU et al. (1997) fanden bei UV-spektroskopische Messungen keinen Hinweis auf andere Hydrolysespezies als  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ . Nach Raman-Messungen von RAMSEY et al. (2001) existiert  $\text{HCrO}_4^-$  zumindest bei niedrigen Chromat-Konzentrationen. Potentiometrische Messungen lassen sich gut interpretieren, wenn die Spezies  $\text{HCrO}_4^-$ ,  $\text{H}_2\text{CrO}_4$  und  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  angenommen werden (PALMER et al. 1987). Eine abschließende Klärung ist derzeit nicht möglich. Nach PERKINS und PALMER (2000), die u.a. auf der Basis von BALL und NORDSTROM (1998) ein konsistentes Modell zur Beschreibung der Löslichkeit von Cr-Ettringit entwickelt haben, lässt sich die Hydrolyse von Chromat wie folgt beschreiben:

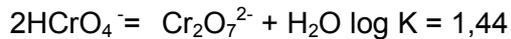
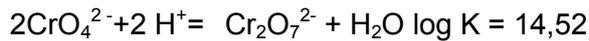


Hieraus lässt sich das Dimerisationsgleichgewicht ableiten:



Es zeigte sich jedoch, dass dieses Modell weder mit neueren spektrophotometrischen Untersuchungen (CRUYWAGEN et al. 1998) noch mit isopiestic Messungen (STOKES et al. 1941) konsistent ist, bei denen eine deutliche höhere Gleichgewichtskonstante gefunden wurde ( $\log K$  um 1,4). Aus diesem Grunde wenden wir für die weitere Auswertung die auf Ionenstärke Null umgerechneten Gleichgewichtskonstanten aus CRUYWAGEN et al. (1998) an:



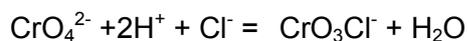


Für die Gleichgewichtsspeziation des Chromat(VI) lassen in Übereinstimmungen mit den Rechnungen von Tandon et al. (1984) sich daraus folgende allgemeine Aussagen treffen:

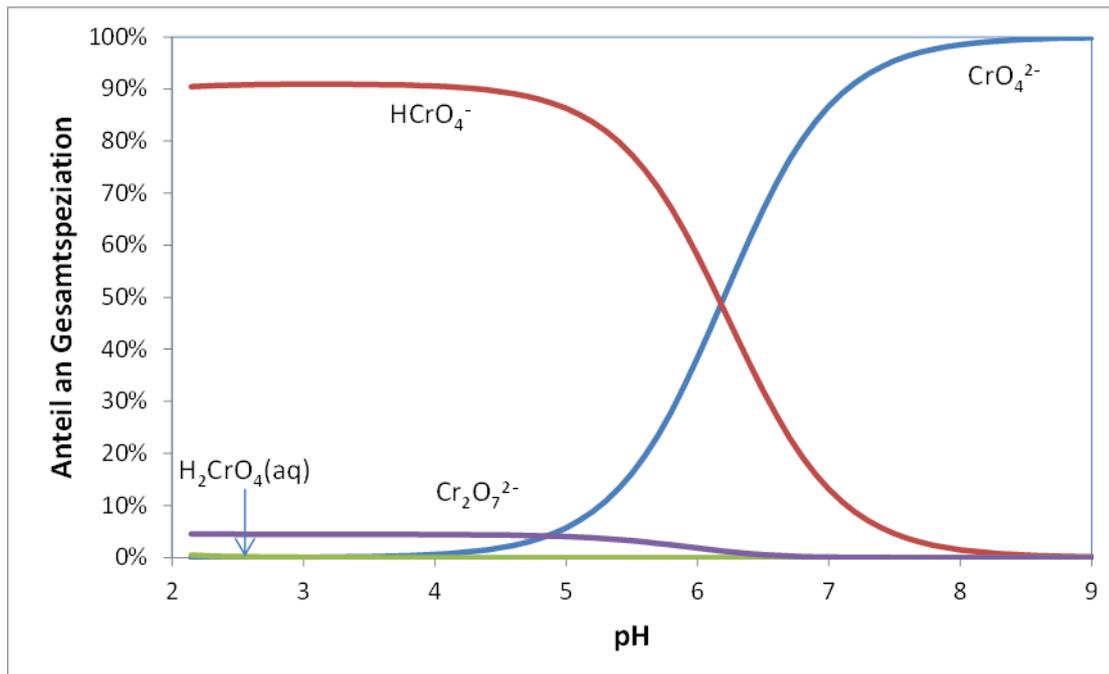
- Oberhalb von pH 8 liegt praktisch nur  $\text{CrO}_4^{2-}$  vor.
- Unterhalb von pH 5 dominiert  $\text{HCrO}_4^-$ . Erst bei pH-Werten um 1 spielt  $\text{H}_2\text{CrO}_4$  eine Rolle.
- Dichromat ist nur relevant unterhalb von pH 6, wenn gleichzeitig die Gesamt-Chromatkonzentration  $10^{-3}$  mol/kg oder höher ausfällt.

Chromsäure(VI) ist eine mittelstarke Säure, die in schwach sauren bis schwach basischen Lösungen nur in ihrer ersten Stufe vollständig dissoziiert ist. Die zweite Dissoziationsstufe ist schwächer ausgeprägt. Die Hydrolyse des Chromations führt dazu, dass Chromatlösungen grundsätzlich leicht basisch sind. In gesättigten Lösungen der Chromate von Natrium, Kalium, Magnesium und Calcium ist etwa ein Promille des Chromats hydrolysiert und liegt als Hydrogenchromat oder als Dichromat vor. Für die Parameterbestimmung wird dieser Effekt vernachlässigt, so dass die ermittelten Löslichkeitskurven eine systematische Abweichung in dieser Größenordnung aufweisen – die die berechneten Löslichkeiten sind etwas zu klein.

PALMER et al. (1987) fanden in Lösungen hohen Chloridgehaltes ( $> 5$  mol/kg) bei gleichzeitig niedrigem pH-Wert ( $< 3$ ) zusätzlich die Spezies  $\text{CrO}_3\text{Cl}^-$  die sich aus Chromat gemäß



bildet. Sie wird bei den Auswertungen der folgenden Kapitel nicht explizit berücksichtigt.

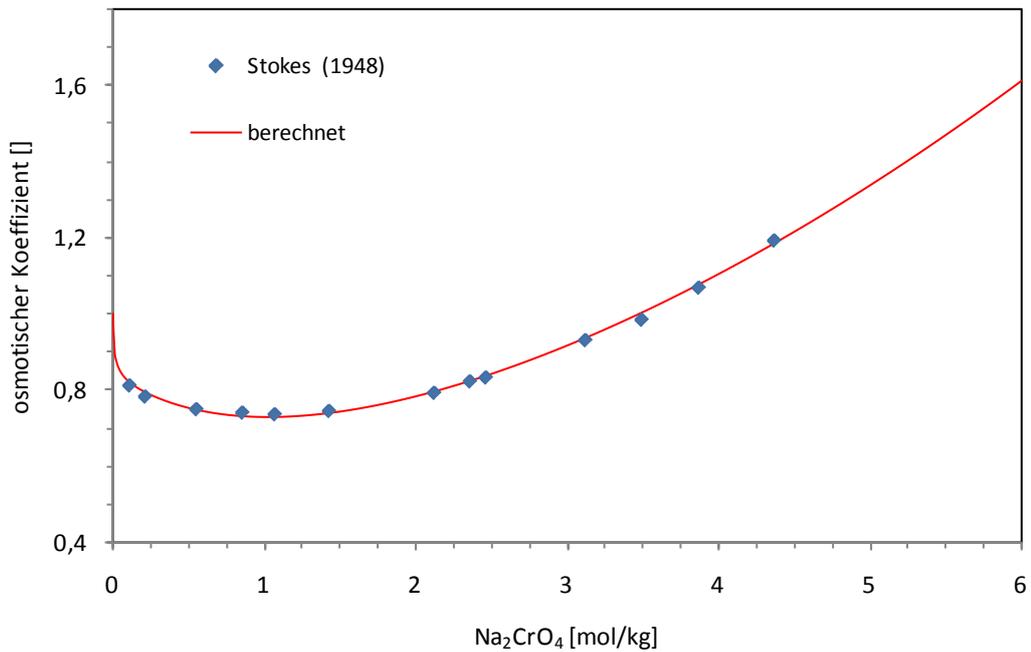


**Abb. 3.1** Dissoziation der Chromsäure(VI) in verdünnten Chromatlösungen ( $c_{\text{CrO}_4} = 0,01 \text{ mol/kg}$ )

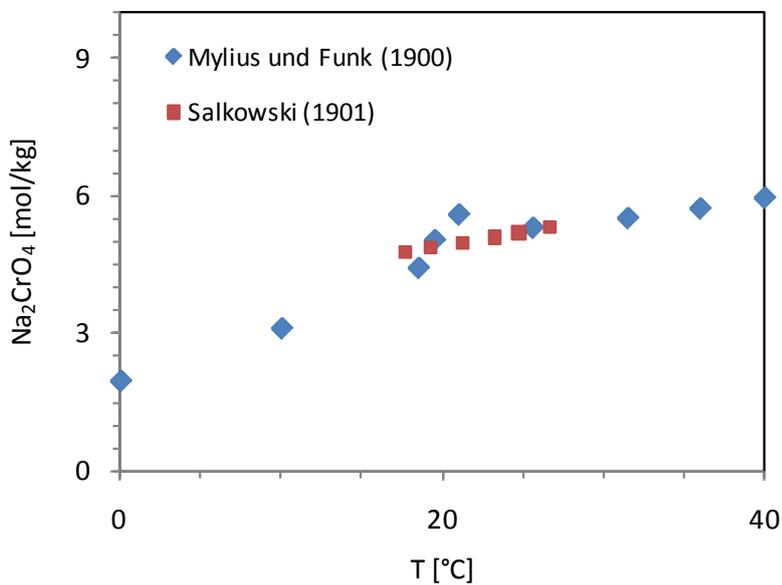
### 3.2 Das System $\text{Na}_2\text{CrO}_4\text{-H}_2\text{O}$

Zu diesem System existieren isopiestic Messungen von STOKES (1948). Unter Verwendung aller Messwerte dieser Quelle wurden Pitzer-Parameter bestimmt. Die so berechnete Aktivitätslinie gibt die isopiestic Messwerte gut wieder.

Die Löslichkeitskurve des Natriumchromats wurde von MYLIUS und FUNK (1900) von 0 °C bis 100 °C vermessen. Eine weitere Untersuchung der Hydratphasen stammt von SALKOWSKI (1901). Abb. 3.3 zeigt die Ergebnisse der beiden Studien. An dem un stetigen Verlauf der Kurve ist zu erkennen, dass zwischen 0 und 40 °C mehrere Hydratphasen existieren.



**Abb. 3.2** Experimentelle und berechnete osmotische Koeffizienten im System Na<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O bei 25 °C



**Abb. 3.3** Die Löslichkeitskurve des Systems Na-CrO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O

Gemäß MYLIUS und FUNK (1900) wird bei 0 bis 21 °C das Dekahydrat gefunden, bei 25,6 bis 65 °C wird das Tetrahydrat nachgewiesen. SALKOWSKI (1901) weist zum ersten Mal die Existenz des Hexahydrats nach. Der Umwandlungspunkt von Hexa- zu Tetrahydrat liegt zwi-

schen 26 und 27 °C. Eine spätere Studie von RICHARDS und KELLEY (1911) befasst sich mit der genauen Bestimmung der Umwandlungspunkte. Demzufolge ist das Dekahydrat bis 19,53 °C stabil. Das Hexahydrat existiert bis 25.9 °C. Bei höheren Temperaturen findet eine Umwandlung zum Tetrahydrat statt. Bei 25.0 °C ist also die stabilste Phase das  $\text{Na}_2\text{CrO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Abweichend dazu wird jedoch in einigen Referenzen auch das Tetrahydrat als Bodenkörper angegeben. Bei einer Konzentration von 5,207 mol/kg werden für das Hexahydrat eine mittlere Ionenaktivität  $\gamma_{\pm}$  von 0,4272 und eine Wasseraktivität  $a_w$  von 0,6761 berechnet, so dass sich für die Löslichkeitskonstante von  $\text{Na}_2\text{CrO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ergibt:

$$\log K (\text{Na}_2\text{CrO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) = 0,6236.$$

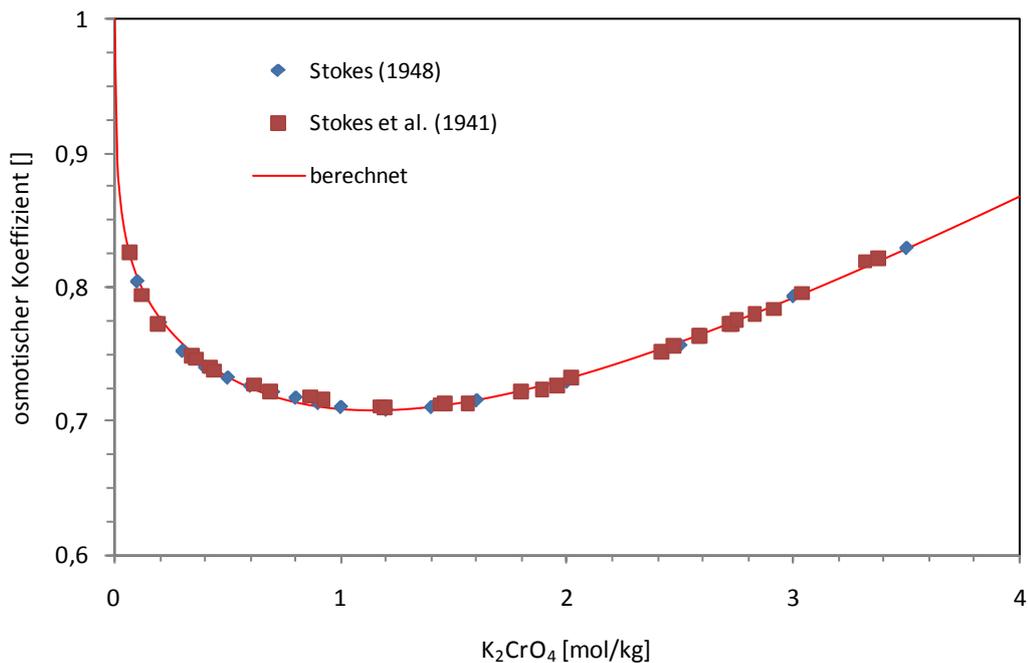
Für die Phase  $\text{Na}_2\text{CrO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  wird bei 25 °C und einer Konzentration von 5,236 mol/kg  $\gamma_{\pm} = 0,4315$  und  $a_w = 0,6732$  bestimmt. Damit ergibt sich für die Löslichkeitskonstante folgender Wert

$$\log K (\text{Na}_2\text{CrO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}) = 0,9763.$$

**Tab. 3.1** Löslichkeit von  $\text{Na}_2\text{CrO}_4$  in Wasser bei 25 °C

<b><math>\text{Na}_2\text{CrO}_4</math></b> <b>[Gew.-%]</b>	<b><math>\text{Na}_2\text{CrO}_4</math></b> <b>[mol/kg]</b>	<b>angegebener Bodenkörper</b>	<b>Quelle</b>
45,59	5,173	$\text{Na}_2\text{CrO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	RICCI und WELTMAN (1942)
45,76	5,209	$\text{Na}_2\text{CrO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	TAKEUCHI (1915)
45,76	5,209	$\text{Na}_2\text{CrO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	MAKAROV (1938)
45,81	5,218	$\text{Na}_2\text{CrO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	SALKOWSKI (1901)
45,85	5,228	$\text{Na}_2\text{CrO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	CADBURY (1945)
<u>45,75 ±0,09</u>	<u>5,207 ±0,018</u>		<u>Mittelwert</u>
45,76	5,209	$\text{Na}_2\text{CrO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	PINAEVSKAYA et al. (1961)
46,02	5,263	$\text{Na}_2\text{CrO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	DRUŽININ et al. (1969)
49,79	6,122	$\text{Na}_2\text{CrO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	MYLIUS und FUNK (1900)
<u>45,89 ±0,26</u>	<u>5,236 ±0,055</u>		<u>Mittelwert</u>

Kursive Werte wurden nicht berücksichtigt.



**Abb. 3.4** Experimentelle und berechnete osmotische Koeffizienten im System K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O bei 25 °C

### 3.3 Das System K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O

Für Kaliumchromatlösungen liegen isopiestic Messungen von STOKES et al. (1941) und STOKES (1948) vor, die den gesamten Konzentrationsbereich abdecken. Die Pitzer-Parameter wurden unter Berücksichtigung aller Messwerte bestimmt. Die so berechnete Aktivitätskurve ist in guter Übereinstimmung mit allen Messwerten.

Tab. 3.2 gibt einen Überblick über die Untersuchungen zur Löslichkeit des Kaliumchromats. Von HARTFORD (1949), ALLUARD (1864), NORDENSKJÖLD (1869) und KOPPEL und BLUMENTHAL (1907) wurde die Temperaturabhängigkeit der Löslichkeit bestimmt. Hier liegen keine Messwerte für 25 °C vor. Die in der Tabelle angegebenen Werte wurden durch Näherungsfunktionen bestimmt.

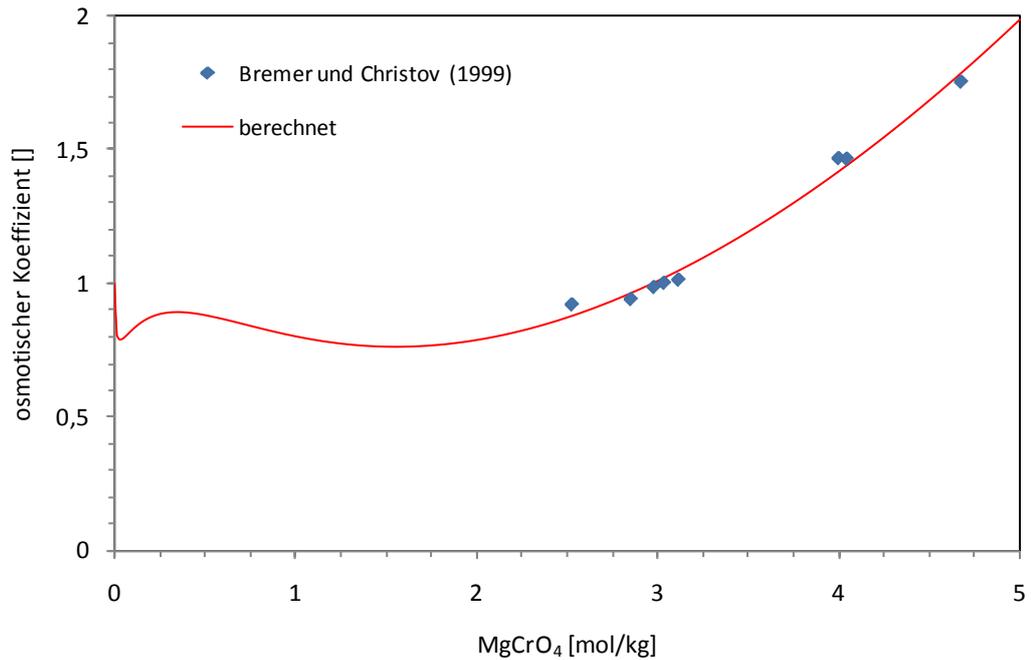
**Tab. 3.2** Löslichkeit von  $K_2CrO_4$  in Wasser bei 25 °C

$K_2CrO_4$ [Gew.-%]	$K_2CrO_4$ [mol/kg]	Quelle
39,01	3,293	ALLUARD (1864)
39,23	3,324	KOPPEL und BLUMENTHAL (1907)
39,25	3,328	AMADORI und GIAMICIAN (1912)
39,30	3,334	FLÖTTMANN (1928)
39,41	3,350	HARTFORD (1949)
39,50	3,362	CHRISTOV et al. (2002)
39,67	3,386	LINKE (1954)
39,70	3,390	STEBENEVA (1979)
39,78	3,401	NORDENSKJÖLD (1869)
<u>39,43 ±0,17</u>	<u>3,352 ±0,024</u>	<u>Mittelwert</u>

Die Löslichkeit beträgt damit 3,352 mol/kg. Bei dieser Konzentration wird für 25 °C mit  $\gamma_{\pm} = 0,1960$  eine Löslichkeitskonstante von  $\log K = 0,0543$  bestimmt.

### 3.4 Das System $MgCrO_4-H_2O$

Isopiestic Messungen liegen von BREMER und CHRISTOV (1999) für hohe Konzentrationen vor. Die Pitzer-Parameter wurden unter Berücksichtigung aller Messwerte aus dieser Quelle bestimmt. Die so berechnete Aktivitätskurve zeigt eine gute Übereinstimmung mit den isopiestic Messwerten. Jedoch ist für Konzentrationen kleiner als 2,5 mol/kg  $MgCrO_4$  aufgrund nicht vorhandener experimenteller Vergleichswerte unklar, ob die berechnete Kurve mit den tatsächlichen Eigenschaften von  $MgCrO_4$ -Lösungen übereinstimmt. Zu beachten ist auch, dass die Eigenhydrolyse von Chromat bei  $MgCrO_4$ -Konzentrationen eine Übersättigung an Brucit hervorruft, die sich nachteilig auf experimentelle Messungen auswirken kann.



**Abb. 3.5** Experimentelle und berechnete osmotische Koeffizienten im System  $\text{MgCrO}_4\text{-H}_2\text{O}$  bei 25 °C

**Tab. 3.3** Löslichkeit von  $\text{MgCrO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  in Wasser bei 25 °C

<b>MgCrO<sub>4</sub> [Gew.-%]</b>	<b>MgCrO<sub>4</sub> [mol/kg]</b>	<b>Quelle</b>
35,17	3,867	DRUŽININ et al. (1969)
35,39	3,904	HILL et al. (1940)
<u>35,28 ± 0,22</u>	<u>3,885 ± 0,037</u>	<u>Mittelwert</u>

Für die Phase  $\text{MgCrO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  wird mit einer Konzentration von 3,885 mol/kg bei 25 °C  $\gamma_{\pm} = 0,3471$  und  $a_w = 0,8263$  berechnet. Damit ergibt sich eine Löslichkeitskonstante von

$$\log K = -0,15471.$$

### 3.5 Das System $\text{CaCrO}_4\text{-H}_2\text{O}$

Zur thermodynamischen Aktivität von  $\text{CaCrO}_4$ -Lösungen liegen keine Daten vor. Wegen seiner verhältnismäßig geringen Löslichkeit ist die Ableitung von Ionenwechselwirkungskoeffizienten erschwert. Es wurden daher verschiedene Ansätze getestet, um Wechselwirkungswirkungsparameter teilweise oder vollständig von anderen Ionenpaaren zu übernehmen.

Im ersten Ansatz wurden die Parameter  $b(0)$  und  $b(1)$  von  $\text{CaSO}_4$  übernommen (HARVIE et al. 1984). Zu berücksichtigen ist dabei aber, dass Calcium mit Chromat einen neutralen Komplex  $[\text{CaCrO}_4]^0$  bildet. Die Assoziierungskonstante bestimmten PERKINS und PALMER (2000) zu



Hieraus lässt sich nach Pitzer(1991) der Wert für den Ionenwechselwirkungsparameter  $\beta^{(2)}$  gemäß der Beziehung

$$\beta^{(2)} = -K/2$$

ermitteln. Er beträgt dann

$$\beta^{(2)}(\text{Ca}, \text{CrO}_4) = -294$$

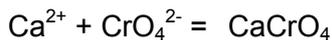
Es zeigte sich aber, dass die hiermit berechneten Löslichkeiten im System  $\text{Na-Ca-CrO}_4$  bei hohen  $\text{Na}_2\text{CrO}_4$ -Konzentrationen systematisch viel zu niedrig ausfielen. In einem zweiten Ansatz wurde der Komplex  $[\text{CaCrO}_4]^0$  explizit berücksichtigt und auf die Verwendung des Parameters  $\beta^{(2)}_{\text{Ca,CrO}_4}$  verzichtet. Die hiermit berechneten  $\text{CaCrO}_4$ -Löslichkeiten stimmten dann bei kleinen  $\text{Na}_2\text{CrO}_4$ -Konzentrationen besser mit den gefundenen Werten überein, waren aber bei höheren  $\text{Na}_2\text{CrO}_4$ -Konzentrationen zu hoch.

Letztendlich wurde eine Überlegung von FELMY et al. (1992) aufgegriffen. Sie entwickelten ein Modell zur Beschreibung der Löslichkeit des analogen  $\text{CaMoO}_4$  in  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$ -Lösungen und fanden, dass eine Modellierung der gefundenen Löslichkeiten sehr zufriedenstellend möglich ist, wenn für  $\text{CaMoO}_4$  das vollständige Modell für  $\text{CaSO}_4$  übernommen wird. Es zeigte sich, dass diese Annahme auch für das System  $\text{Na}_2\text{CrO}_4\text{-CaCrO}_4\text{-H}_2\text{O}$  zutrifft.

Das von GE et al. (2007) abgeleitete Pitzer-Modell für  $\text{CaCrO}_4$ -Lösungen haben wir nicht weiter verfolgt. Als Datenquelle zur Ableitung der binären Parameter wird die Arbeit von WANG und LI (2004) genannt, in der aber nur die Löslichkeit von  $\text{CaCrO}_4$  in  $\text{Na}_2\text{CrO}_4$ -Lösungen untersucht wurde, Daten zu einfachen  $\text{CaCrO}_4$ -Lösungen also nicht erhoben wurden.

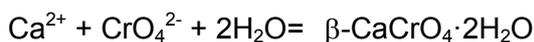
Dem Calciumchromat kommt gemäß MYLIUS und VON WROCHEM (1900) in der Reihe der Erdalkalichromate eine ähnliche Stellung zu, wie dem Gips bei den Erdalkalisulfaten, der ebenfalls isomorph ist. Allerdings tritt leicht eine deutliche Übersättigung auf, so dass es

möglich ist (im Gegensatz zu Gips) Lösungen mit einem Gehalt von 25 Gew.-%  $\text{CaCrO}_4$  herzustellen. Aus diesen fällt das Calciumchromat in Form des Dihydrats als gelbe, monokline Kristalle ( $\alpha$ -Form) aus, die bei Alterung in eine rhombische Form ( $\beta$ -Form) übergehen. In Abhängigkeit von den Bedingungen entstehen noch weitere Formen, die sich in ihrer Löslichkeit deutlich unterscheiden, die jedoch nur teilweise sich ineinander umwandeln. Das Anhydrit (Mineralname Chromatit) entsteht bei Einsatz heißer, konzentrierter Reaktionslösungen oder beim Glühen der Hydrate. Die in der folgenden Tab. 3.4 angegebenen Löslichkeiten wurden durch Interpolation der temperaturabhängigen Löslichkeiten nach MYLIUS und VON WROCHEM (1900) berechnet. Für Chromatit ( $\text{CaCrO}_4$ ) liegen insgesamt drei Untersuchungen vor. Die Werte von MYLIUS und VON WROCHEM sowie von WANG und LI (2004) stimmen gut überein (Tab. 3.4). Der Wert von PINAEVSKAJA et al. (1961) liegt deutlich darüber und wird bei der Mittelwertbildung nicht berücksichtigt. Dieser ergibt sich dann  $0,136 \pm 0,005$  mol/kg. Bei dieser Konzentration beträgt der berechnete Aktivitätskoeffizient für gelöstes  $\text{CaCrO}_4$  0,057 und damit die Löslichkeitskonstant für die Reaktion



$$\log K = -3,49$$

Der Mittelwert für die Löslichkeit von  $\beta\text{-CaCrO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  beträgt 0,75 mol/kg (Tab. 3.5). Bei dieser Konzentration berechnet sich die Löslichkeitskonstante für die Reaktion



$$\text{Zu } \log K = -2,80$$

Dieser Wert ist vorläufig als reiner Modellwert zu betrachten, da die Anwendbarkeit des Aktivitätsmodells bei hohen  $\text{CaCrO}_4$ -Konzentration mangels geeigneter experimenteller Daten zurzeit nicht prüfbar ist.

**Tab. 3.4** Löslichkeit von  $\text{CaCrO}_4$ -Phasen bei 25 °C von MYLIUS und VON WROCHEM (1900)

Phase	[Gew.-%]	[mol/ kg]
$\alpha\text{-CaCrO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	14,03	1,0457
$\beta\text{-CaCrO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	10,40	0,7437
$\text{CaCrO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	9,10	0,6414
$\text{CaCrO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$	4,07	0,2718
$\text{CaCrO}_4$ (Chromatit)	2,14	0,1401

**Tab. 3.5** Löslichkeit von  $\beta\text{-CaCrO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  bei 25 °C

$\text{CaCrO}_4$ [Gew.-%]	$\text{CaCrO}_4$ [mol/ kg]	Quelle
10,40	0,7437	MYLIUS und WROCHEM (1900)
10,53	0,7541	SLOBODCHIKOV (1972)
10,47 ±0,07	0,750 ±0,005	Mittelwert

**Tab. 3.6** Löslichkeit von  $\text{CaCrO}_4$  (Chromatit) bei 25 °C

$\text{CaCrO}_4$ [mol/ kg]	Quelle
0,1401	MYLIUS und WROCHEM (1900)
<i>0,1764</i>	PINAEVSKAJA et al. (1961)
0,1313	WANG und LI (2004)
<u>0,136 ±0,005</u>	<u>Mittelwert (ohne kursive Werte)</u>

### 3.6 Das System $\text{Na}_2\text{CrO}_4\text{-K}_2\text{CrO}_4\text{-H}_2\text{O}$

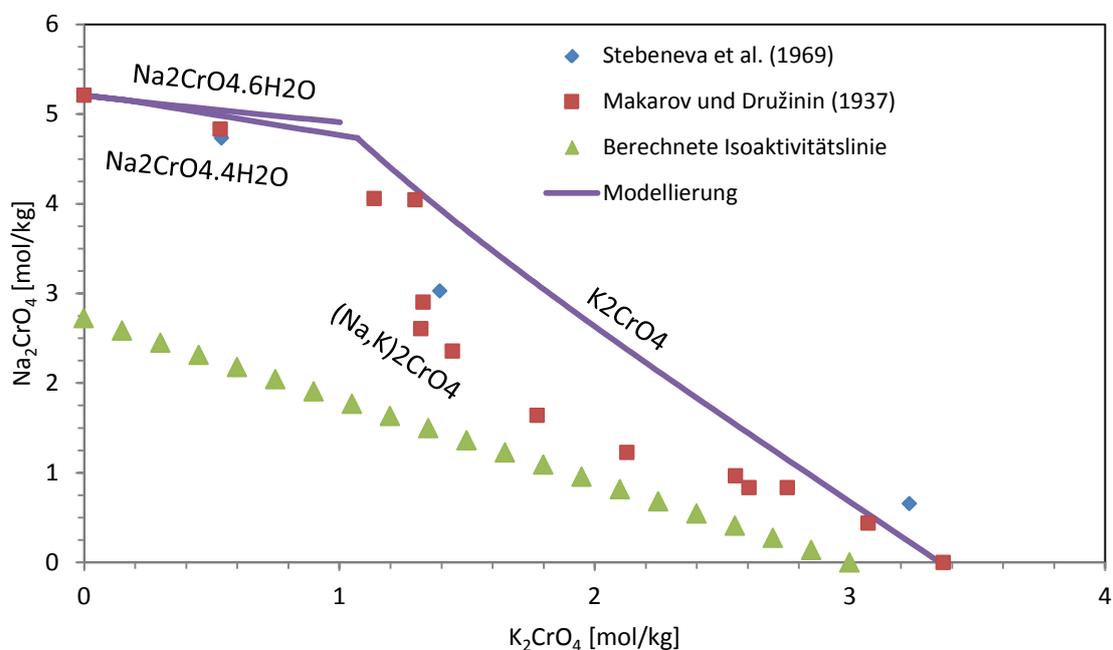
Zu dem System  $\text{Na}_2\text{CrO}_4\text{-K}_2\text{CrO}_4\text{-H}_2\text{O}$  liegen Löslichkeitsmessungen von MAKAROV und DRUŽININ (1937) vor. Des Weiteren sind Messungen von STEBENEVA (1969) vorhanden, die das System Natriumchromat-Kaliumchromat-Magnesiumchromat-Wasser untersuchten und dabei auch einige ternäre Punkte einbezogen.

Die Veröffentlichungen stimmen darin überein, dass in diesem System als Bodenkörper in weiten Teilen eine feste Lösung aus wasserfreiem  $(\text{Na,K})_2\text{CrO}_4$  vorliegt. Nach MAKAROV und

DRUŽININ (1937) ist die Bandbreite der Zusammensetzung recht eng und überschreitet nicht die Grenzen von  $(\text{Na}_{0,24-0,33}\text{K}_{0,76-0,67})_2\text{CrO}_4$ . Lediglich bei den jeweils konzentriertesten Mischlösungen treten noch reine  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  bzw.  $\text{Na}_2\text{CrO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  auf. Da auf Grundlage dieser beiden Punkte eine zuverlässige Auswertung schwer möglich ist, wurden zusätzliche synthetische Datenpunkte durch Berechnung einer idealen (linearen) Isoaktivitätslinie nach Zdanovskij erzeugt. Auf dieser Grundlage wurde ein Mischungsparameter

$$\Psi_{\text{Na,K,CrO}_4} = 0,00329$$

erhalten. Mit Hilfe dieses Parameters wurden die Löslichkeitskurven für  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  und  $\text{Na}_2\text{CrO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  wie auch  $\text{Na}_2\text{CrO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Sie stimmen in den Randbereichen des Lösungssystems gut mit den beobachteten Messwerten überein.

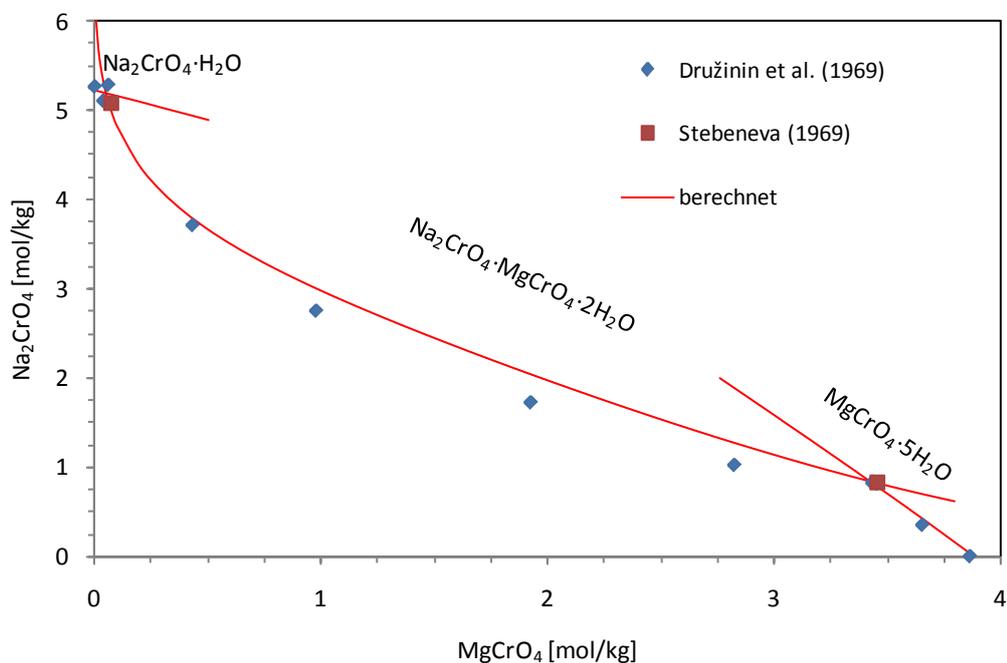


**Abb. 3.6** Phasengleichgewicht im System  $\text{Na}_2\text{CrO}_4$ - $\text{K}_2\text{CrO}_4$ - $\text{H}_2\text{O}$  bei 25 °C

### 3.7 Das System $\text{Na}_2\text{CrO}_4$ - $\text{MgCrO}_4$ - $\text{H}_2\text{O}$

Zu diesem System liegen zwei Messwerte von STEBENEVA (1969) vor, die das System Natriumchromat-Kaliumchromat-Magnesiumchromat untersucht hat. Im quaternären Gemisch wird von STEBENEVA (1969) die Phase  $\text{K}_2\text{CrO}_4\text{MgCrO}_4\text{Na}_2\text{CrO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  beobachtet. Des Weiteren sind einige ternäre Punkte des Systems  $\text{Na}_2\text{CrO}_4$ - $\text{MgCrO}_4$  vorhanden. Bei beiden Kon-

zentrationen liegt ein Doppelsalz von Natrium- und Magnesiumchromat ( $\text{Na}_2\text{CrO}_4\cdot\text{MgCrO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) vor.



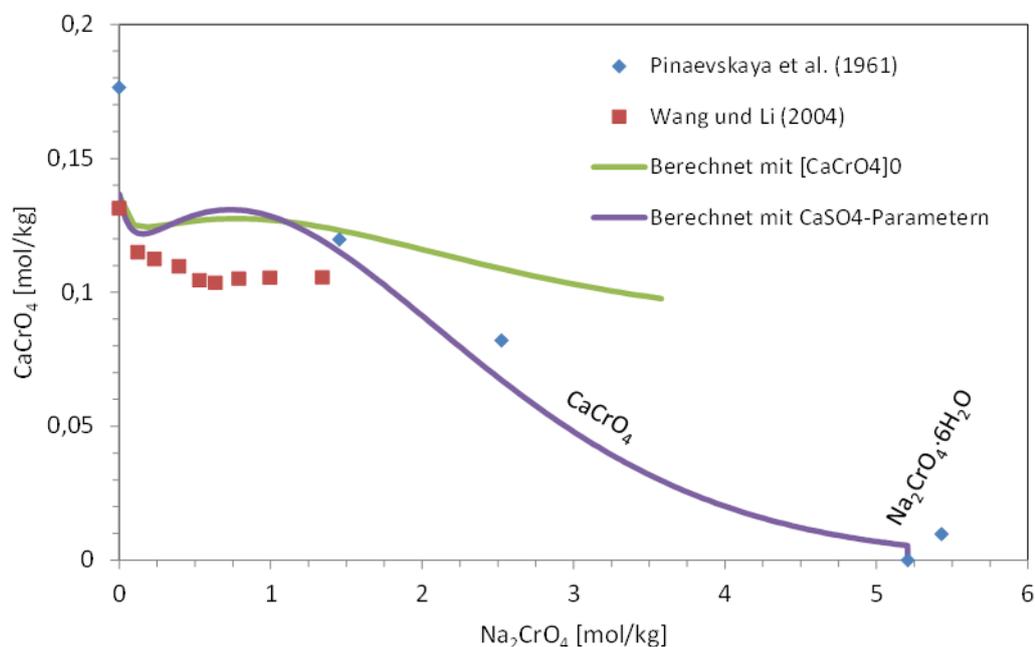
**Abb. 3.7** Phasengleichgewicht im System  $\text{Na}_2\text{CrO}_4\text{-MgCrO}_4\text{-H}_2\text{O}$  bei 25 °C

Eine ausführlichere Untersuchung ist von DRUŽININ et al (1969) vorhanden. Demnach liegt bis zu einer Konzentration von 0,06 mol/kg  $\text{MgCrO}_4$   $\text{Na}_2\text{CrO}_4\cdot 4\text{H}_2\text{O}$  als Bodenkörper vor. Bei höheren Konzentrationen bildet sich das Doppelsalz  $\text{Na}_2\text{CrO}_4\cdot\text{MgCrO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Ab 3,5 mol/kg  $\text{MgCrO}_4$  entsteht  $\text{MgCrO}_4\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ . Die Ionenwechselwirkungskoeffizienten wurden auf Grundlage der Messpunkte mit einfachen Salzen als Gleichgewichtsbodenkörper berechnet. Hiermit ergab sich dann für die Löslichkeitskonstante des Doppelsalzes  $\text{Na}_2\text{CrO}_4\cdot\text{MgCrO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  eine Löslichkeitskonstante von  $\log K = 0,1 \pm 0,2$ .

### 3.8 Das System $\text{Na}_2\text{CrO}_4\text{-CaCrO}_4\text{-H}_2\text{O}$

Zu diesem System wurden Untersuchungen von PINAEVSKAJA et al. (1961) vorgenommen. Gemäß den Autoren liegt bei einer  $\text{CaCrO}_4$ -Konzentration von 0,0096 mol/kg und 4,376 mol/kg Natriumchromat ein Festphasengemisch von Calciumchromat und Natriumchromat vor. Weitere Messungen, jedoch nur bei kleineren  $\text{Na}_2\text{CrO}_4$ -Konzentrationen führten WANG und LI (2004) vor. Die Ergebnisse der beiden Veröffentlichungen weichen bei kleinen  $\text{Na}_2\text{CrO}_4$ -Konzentrationen stark voneinander ab. Die Modellierung dieses Systems erfolgte

ohne Annahme zusätzlicher Wechselwirkungsparameter. Die gefundenen Messwerte werden in ihrem Verlauf zufriedenstellend wiedergegeben.



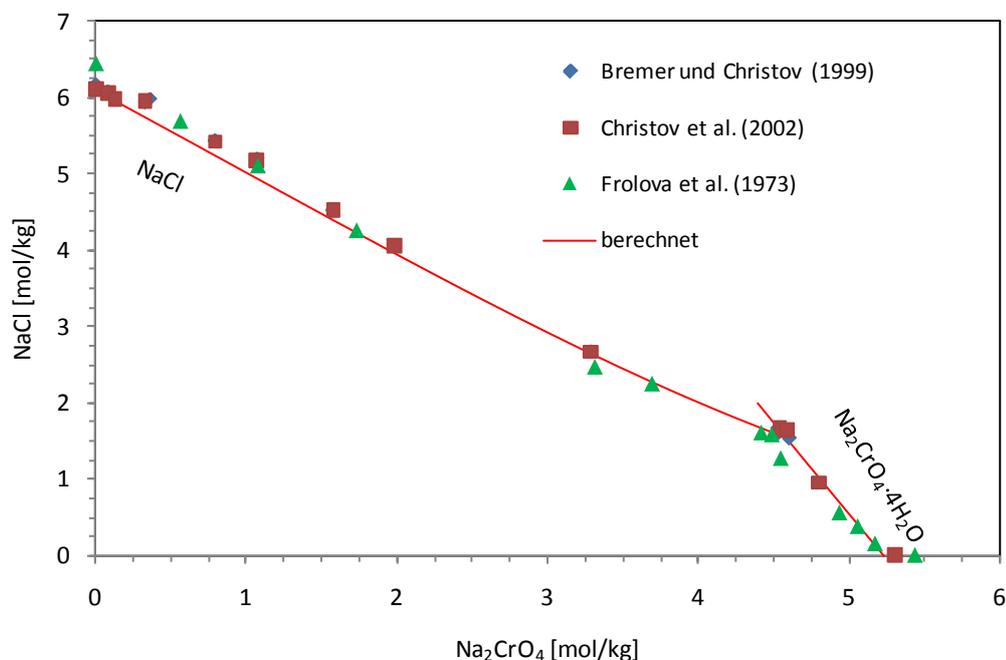
**Abb. 3.8** Phasengleichgewicht im System  $\text{Na}_2\text{CrO}_4\text{-CaCrO}_4\text{-H}_2\text{O}$  bei 25 °C

### 3.9 Das System $\text{Na}_2\text{CrO}_4\text{-NaCl-H}_2\text{O}$

Das System wurde von FROLOVA et al. (1973), BREMER und CHRISTOV (1999) und CHRISTOV et al. (2002) untersucht. Unterhalb einer Chromat-Konzentration von 3,28 mol/kg einschließlich, liegt gemäß BREMER und CHRISTOV (1999) als feste Phase Natriumchlorid vor. Bei etwa 4,52 – 4,60 mol/kg tritt als Festphase ein Gemisch von Natriumchromat und Natriumchlorid auf. Da weiterhin nur die natriumchlorid-freie, gesättigte Chromat-Lösung (5,30 mol/kg) vermessen wurde, ist unklar, ob im Bereich zwischen 4,60 und 5,30 mol/kg die Festphase des Chromats durch das reine Natriumchromat oder eine Mischphase wie am invarianten Punkt gebildet wird. Auch von CHRISTOV et al. (2002) liegen zu diesem System Löslichkeitsdaten vor. Bis auf die Beschreibung der Natriumchromat-Phase, die nach CHRISTOV et al. (2002) vier Hydratwasser bindet und nach BREMER und CHRISTOV (1999) keins, stimmen die Daten gut überein.

Bei der Bestimmung der ternären Pitzer-Parameter wurden alle Messwerte berücksichtigt. Die so berechneten Löslichkeitskurven stimmen gut mit den Messwerten überein. Beim Nat-

riumchromat ist zu beobachten, dass die berechnete Löslichkeitskurve mit  $\text{Na}_2\text{CrO}_4$  als Bodenkörper besser zu den experimentellen passt als diejenige, die mit  $\text{Na}_2\text{CrO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  als Bodenkörper modelliert wurde. Dieses Verhalten unterstützt die Analyse der Bodenkörper von BREMER und CHRISTOV (1999).

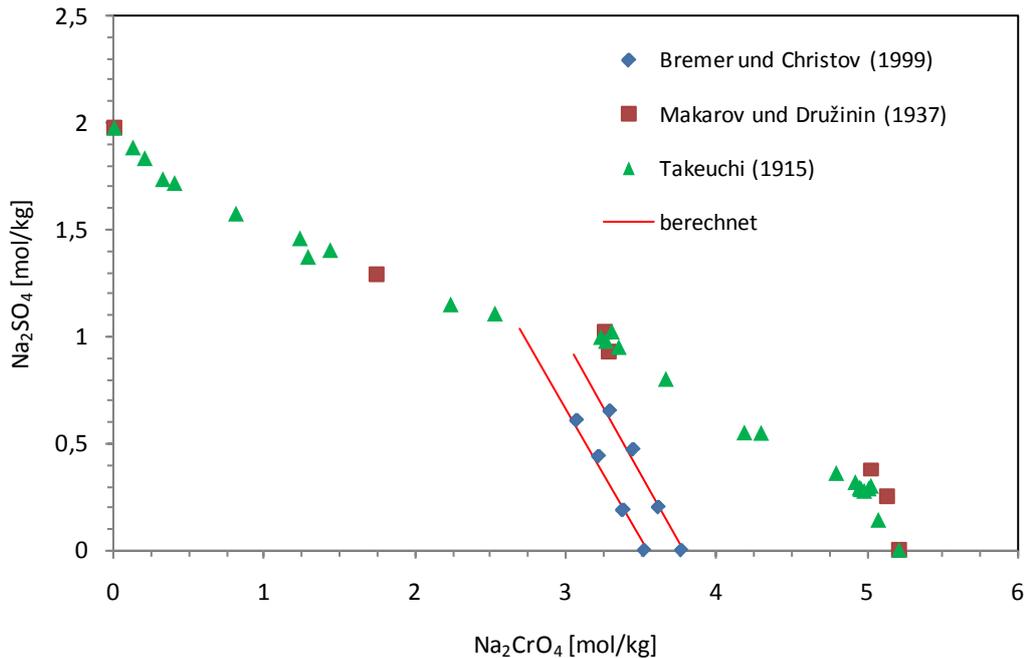


**Abb. 3.9** Phasengleichgewicht im System  $\text{NaCl-Na}_2\text{CrO}_4\text{-H}_2\text{O}$  bei 25 °C

### 3.10 Das System $\text{Na}_2\text{CrO}_4\text{-Na}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$

Das System wurde von TAKEUCHI (1915) untersucht. An allen Punkten, an denen nicht die reinen Komponenten vorliegen, werden Mischphasen gemäß  $x\text{Na}_2\text{CrO}_4(1-x)\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  gefunden, deren Zusammensetzung ausführlich erforscht wurde. An den binären Punkten wird jeweils das Natriumchromat-Hexahydrat bzw. das Natriumsulfat-Dekahydrat beobachtet. Eine zweite Arbeit, die sich mit Löslichkeitsversuchen zu diesem System befasst, liegt von MAKAROV und DRUŽININ (1937) vor. Auch hier werden nur Mischphasen gefunden.

Des Weiteren existieren isopiestic Messungen von BREMER und CHRISTOV (1999). Diese wurden vollständig verwendet zur Bestimmung der ternären Pitzer-Parameter. Die so berechneten Isoaktivitätskurven stimmen gut mit den experimentellen Daten überein.

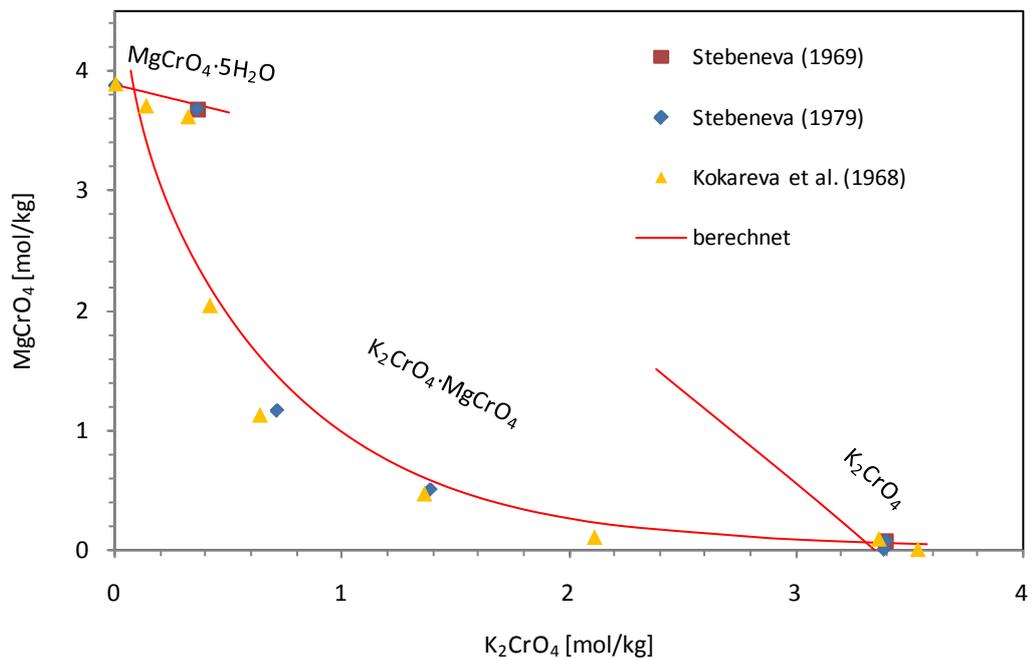


**Abb. 3.10** Phasengleichgewicht im System Na-CrO<sub>4</sub>-SO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O bei 25 °C

### 3.11 Das System K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>-MgCrO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O

Zu dem System wurden Löslichkeitskurven von STEBENEVA (1969), STEBENEVA (1979) und KOKAREVA et al. (1968) aufgenommen. Bei 0,36 mol/kg K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> und 3,398 mol/kg MgCrO<sub>4</sub> liegt als feste Phase jeweils ein Gemisch von reinem Kaliumchromat bzw. reinem Magnesiumchromat und einem Doppelsalz (K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>·MgCrO<sub>4</sub>) vor. Das Doppelsalz tritt auch bei den dazwischenliegenden Punkten auf. Die bei den binären Punkten vorliegenden Festphasen K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> und MgCrO<sub>4</sub> sind bezüglich des Kristallwassers nicht weiter spezifiziert.

Zur Bestimmung der ternären Pitzer-Parameter wurden alle Messdaten mit einbezogen. Die so berechneten Löslichkeitskurven sind in guter Übereinstimmung mit den Messwerten. Es ist zu erkennen, dass der Bereich, in dem reines K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> als Phase existiert, sehr schmal ist. Nach STEBENEVA (1979) und KOKAREVA et al. (1968) ist der Bereich, in dem MgCrO<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O als Bodenkörper vorliegt ebenfalls sehr schmal. Schon bei einer Zugabe von 0,3 mol/kg K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> bildet sich das Anhydrit. Die berechnete Löslichkeitskurve stimmt jedoch mit den experimentellen Werten für beide Bodenkörper überein.

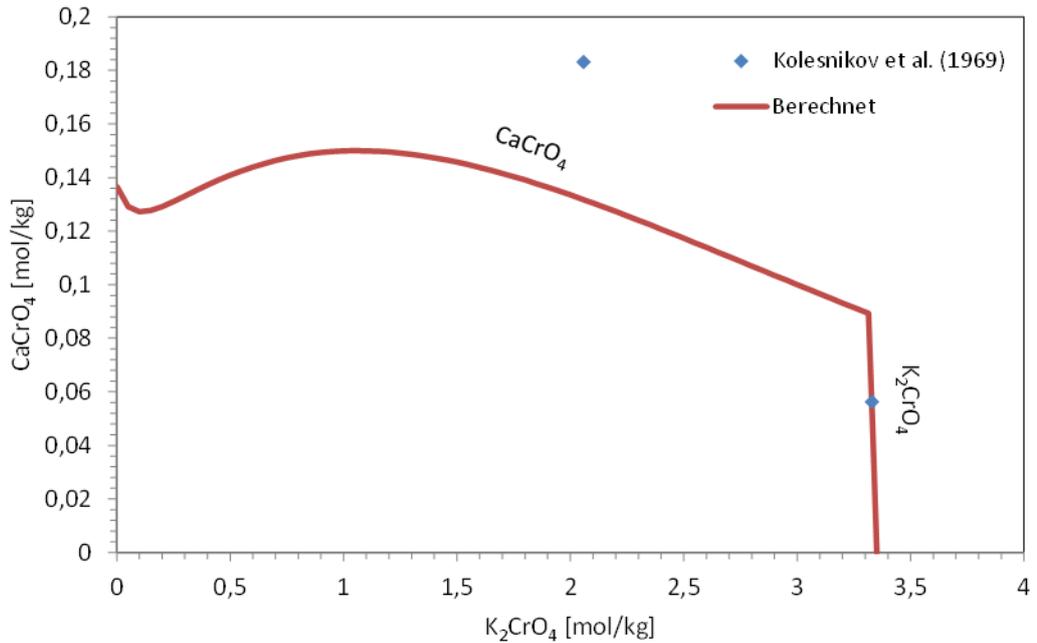


**Abb. 3.11** Das Phasengleichgewicht im System K-Mg-CrO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O bei 25 °C

Mit den ternären Parametern lässt sich die Löslichkeitskonstante des Doppelsalzes K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>·MgCrO<sub>4</sub> bestimmen. Es wird  $\log K = -2,2 \pm 0,2$  erhalten. Für hohe Konzentrationen des Kaliumchromats wird eine gute Übereinstimmung zwischen berechnetem und experimentellem Phasenübergang erhalten. Der Schnittpunkt mit dem Phasenübergang zum MgCrO<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O jedoch kann nicht wiedergegeben werden.

### 3.12 Das System K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>-CaCrO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O

Zwar liegt von KOLESNIKOV et al. (1969) eine Untersuchung zum System Calciumchlorid-Kaliumchromat-Kaliumchlorid-Calciumchromat vor, jedoch gibt es nur wenige Messpunkte des ternären Systems.



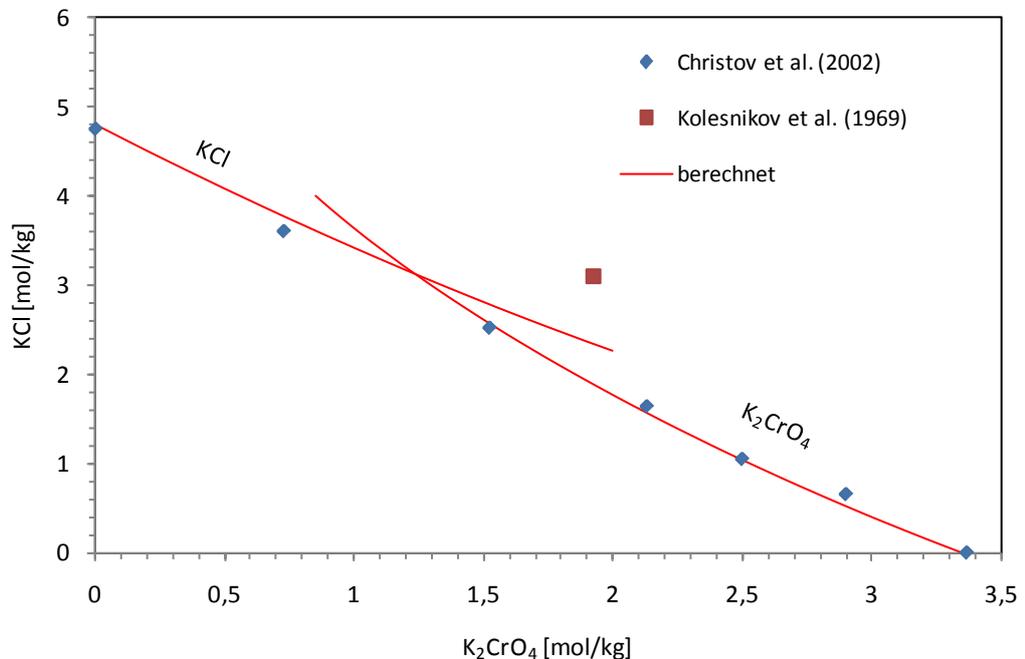
**Abb. 3.12** Phasengleichgewicht im System K-Ca-CrO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O bei 25 °C

Bei 2,06 mol/kg Kaliumchromat wird als Festphase Calciumchromat und eine nicht weiter definierte Mischphase aus Kalium- und Calciumchromat beobachtet. Letztere wird auch bei 3,33 mol/kg Kaliumchromat beobachtet, dann jedoch im Gemisch mit Kaliumchromat als Bodenkörper. Wegen der geringen Zahl verwertbarer experimenteller Punkt wurde auf die Bestimmung des Wechselwirkungsparameters  $\Psi_{K,Ca,SO_4}$  verzichtet. Es sei aber angemerkt, dass der analoge Parameter  $\Psi_{K,Ca,SO_4}$  im Modell von Harvie et al. (1984) ebenfalls Null ist. Die berechneten Löslichkeitskurven geben den experimentellen Verlauf annähernd wieder. Beim Tripelpunkt liegt die berechnete Löslichkeit von CaCrO<sub>4</sub> um etwa 50 % zu hoch.

### 3.13 Das System K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>-KCl-H<sub>2</sub>O

Das System wurde von CHRISTOV et al. (2002) und HERZ und HIEBENTHAL (1929) untersucht. In der zweiten Veröffentlichung stehen Konzentrationen nur in mol/l ohne Dichteangaben zur Verfügung. Die Messungen können deshalb nicht für die Bestimmung von Pitzer-Parametern genutzt werden. Nach CHRISTOV et al. (2002) liegt bei einer Kaliumchromat-Konzentration von 0,762 mol/kg und darunter als feste Phase Kaliumchlorid vor, ab 1,52 mol/kg wird als feste Phase Kaliumchromat beobachtet.

Der Messwert von KOLESNIKOV et al. (1969) bei 1,93 mol/kg Kaliumchromat und 3,10 mol/kg Kaliumchlorid weicht deutlich von den Werten von CHRISTOV et al. (2002) ab. Deshalb wurde dieser Wert nicht bei der weiteren Auswertung berücksichtigt.



**Abb. 3.13** Phasengleichgewicht im System  $K_2CrO_4$ -KCl- $H_2O$  bei 25 °C

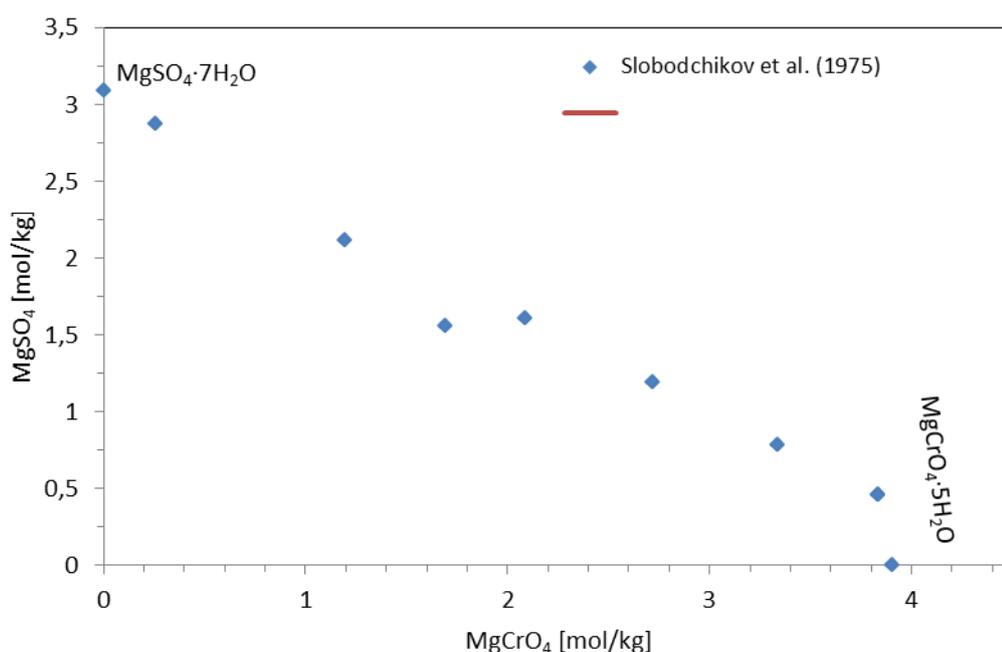
Die mit den ermittelten Pitzer-Parametern berechneten Löslichkeitskurven sind in guter Übereinstimmung mit den experimentellen Daten.

### 3.14 Das System $K_2CrO_4$ - $K_2SO_4$ - $H_2O$

Die Löslichkeitskurve des Systems wurde von ŠIŠKIN und LIPOVSKAJA (1956) untersucht. Die Zusammensetzung der Festphasen ist nicht angegeben. Deshalb sind die Daten für eine weitere Auswertung ungeeignet. Außerdem liegen Messungen von AMADORI und CIAMICIAN (1912) und MAKAROV und DRUŽININ (1937) vor (Abb. 3.15). In beiden Veröffentlichungen wird von kontinuierlichen Mischphasen als Bodenkörper ausgegangen, so dass eine Modellierung der Phasengrenze nicht durchgeführt werden kann. Es fällt jedoch auf, dass bei MAKAROV und DRUŽININ (1937) zwei Messpunkte bei hohen  $K_2SO_4$ -Konzentrationen aufgeführt werden, deren dazugehöriger Bodenkörper zu mehr als 99 Mol% aus Kaliumsulfat besteht. Es ist daher anzunehmen, dass hier tatsächlich keine feste Lösung, sondern Arkanit vorlag. ŠIŠKIN und LIPOVSKAJA (1956) beschäftigten sich eingehend mit den unterschiedlichen Versuchser-

gebnissen und fanden, dass die Zusammensetzung der Bodenkörper stark von der Art der Ausgangsprodukte abhängt. Wird eine Gleichgewichtslösung vorgegeben und mit  $K_2SO_4$  versetzt, so besteht der Bodenkörper nach 5 bis 20 Tagen weiterhin fast ausschließlich aus  $K_2SO_4$ . Abhängig von  $K_2CrO_4$ -Konzentration kristallisiert er sich langsam in eine feste Lösung um.

Solange aber  $K_2SO_4$  als Phase weiter vorliegt, wird die Löslichkeit weiterhin von dieser Phase bestimmt, nicht von der festen Lösung. Bei der Modellierung wurden keine zusätzlichen Ionenwechselwirkungskoeffizienten berücksichtigt. Dennoch läuft die berechnete Kurve sehr gut durch die experimentellen Punkte, besonders diejenigen von MAKAROV und DRUŽININ (1937). Angesichts dieses Befundes bestätigen sich die Aussagen von ŠIŠKIN und LIPOVSKAJA (1956). Es ist daher anzunehmen, dass bei allen bisherigen Versuchen noch kein Gleichgewicht erreicht wurde.



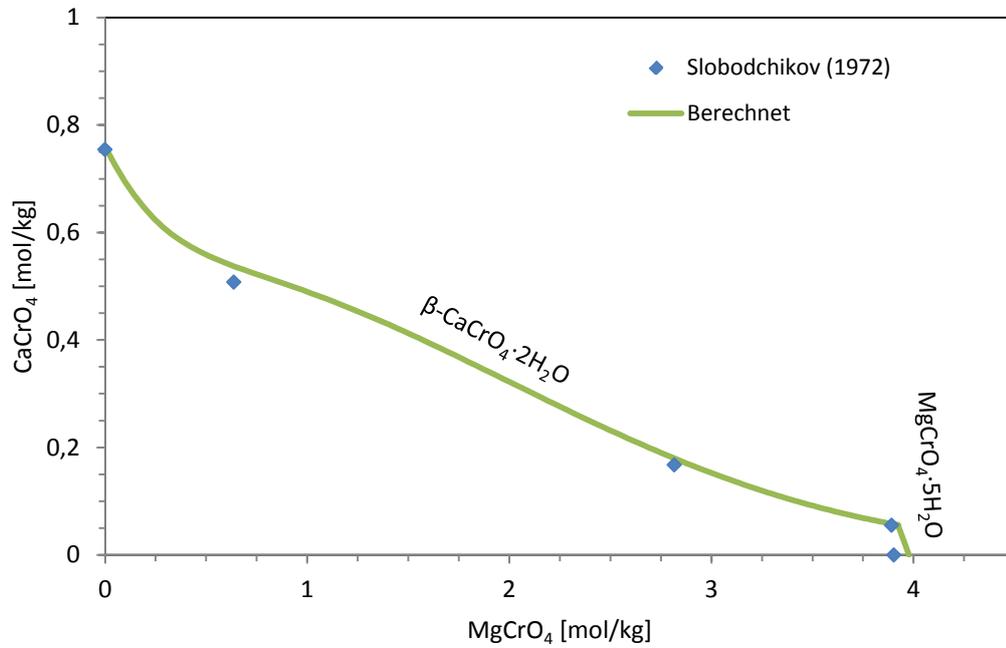
**Abb. 3.14** Phasengleichgewicht im System K-CrO<sub>4</sub>-SO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O bei 25 °C

### 3.15 Das System MgCrO<sub>4</sub>-CaCrO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O

Zu diesem System liegen einige Löslichkeitsdaten von SLOBODCHIKOV (1972) vor. Es treten nur die beiden einfachen Verbindungen  $\beta$ -CaCrO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O und MgCrO<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O auf. Aus den Messdaten wurde der Wechselwirkungskoeffizient

$$\Psi_{\text{Ca,Mg,CrO}_4} = 0,06568$$

abgeleitet. Setzt man diesen Wert voraus, stimmt die Modellierung sehr gut mit den gefundenen Löslichkeiten überein (Abb. 3.15).



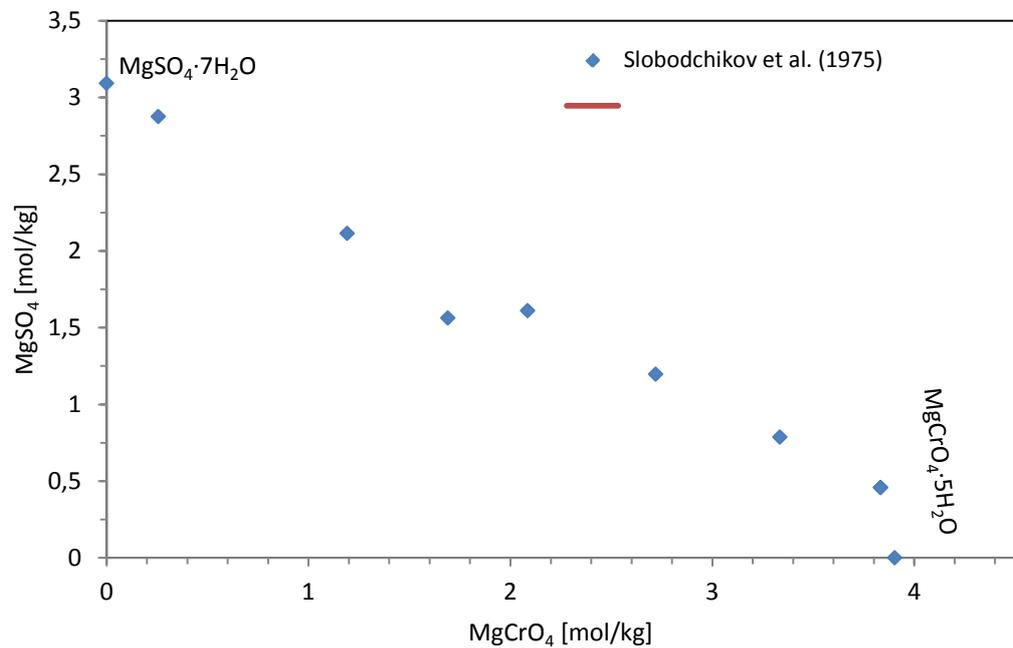
**Abb. 3.15** Phasengleichgewicht im System Mg-Ca-CrO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O bei 25 °C

### 3.16 Das System MgCrO<sub>4</sub>-MgSO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O

Dieses System wurde von SLOBODCHIKOV et al. (1975) mittels Löslichkeitsversuchen erforscht. Reines Magnesiumsulfat existiert nur, wenn kein Magnesiumchromat zu der Lösung gegeben wird. Schon bei geringen Zugaben des Chromats bilden sich Mischkristalle. Reines Magnesiumchromat als Bodenkörper entsteht erst bei Konzentrationen von 3,8 mol/kg. Von den experimentellen Daten könnte nur ein Wert zur Bestimmung der ternären Parameter genutzt werden. Das ist für eine zuverlässige Parametrisierung zu wenig. Stattdessen wurde das Lösungssystem ohne neue Parameter modelliert. Hiermit wird der Gesamtverlauf der Lösungskurven gut wiedergegeben, besonders aber die Änderung der Löslichkeit von Epsomit bei hohen MgSO<sub>4</sub>-Konzentrationen.

### 3.17 Das System $\text{CaCrO}_4\text{-CaCl}_2\text{-H}_2\text{O}$

Zwar liegt von KOLESNIKOV et al. (1969) eine Untersuchung zum System Calciumchlorid-Kaliumchromat-Kaliumchlorid-Calciumchromat vor, jedoch gibt es nur wenige Messpunkte, die ternär sind. Gemäß dieser Quelle liegt bei 7,3246 mol/kg Calciumchlorid und 0,00027 mol/kg Calciumchromat ein Gemisch von Calciumchromat und Calciumchlorid-Hexahydrat vor. Bei dieser  $\text{CaCl}_2$ -Konzentration ist das Modell von HARVIE et al. (1984) für Ca nicht mehr anwendbar, so dass keine Auswertung erfolgen kann.



**Abb. 3.16** Phasengleichgewicht im System  $\text{Mg-CrO}_4\text{-SO}_4\text{-H}_2\text{O}$  bei 25 °C

### 3.18 Übersicht

Die folgenden Tabellen fassen alle im Zuge dieser Arbeit erhaltenen thermodynamischen Parameter und Konstanten zum Chromat zusammen.

**Tab. 3.7** Binäre Ionenwechselwirkungskoeffizienten von Chromat

Ionenpaar	$\beta^{(0)}$	$\alpha^{(1)}$	$\beta^{(1)}$	$\alpha^{(2)}$	$\beta^{(2)}$	$C_\gamma$
$\text{Na}^+ - \text{CrO}_4^{2-}$	0,061016	2	1,6593			0,0034762
$\text{K}^+ - \text{CrO}_4^{2-}$	0,072652	2	1,2740			
$\text{Mg}^{2+} - \text{CrO}_4^{2-}$	0,10485	1,4	9,2091			0,014761
$\text{Ca}^{2+} - \text{CrO}_4^{2-}$	0,20000	1,4	3,1973	12	-54,2400	0

**Tab. 3.8** Ternäre Ionenwechselwirkungskoeffizienten von Chromat

Ionenpaar	$\Psi$	$\theta$
$\text{CrO}_4^{2-} - \text{Cl}^-$		0,080506
$\text{Na}^+ - \text{CrO}_4^{2-} - \text{Cl}^-$	-0,0084224	
$\text{K}^+ - \text{CrO}_4^{2-} - \text{Cl}^-$	0,023463	
$\text{Na}^+ - \text{K}^+ - \text{CrO}_4^{2-}$	0,00329	
$\text{Na}^+ - \text{Ca}^{2+} - \text{CrO}_4^{2-}$	0	
$\text{K}^+ - \text{Ca}^{2+} - \text{CrO}_4^{2-}$	0	
$\text{Mg}^{2+} - \text{Ca}^{2+} - \text{CrO}_4^{2-}$	0,06568	
$\text{K}^+ - \text{Mg}^{2+} - \text{CrO}_4^{2-}$	-0,0018924	
$\text{Mg}^{2+} - \text{CrO}_4^{2-} - \text{SO}_4$	0	
$\text{K}^+ - \text{CrO}_4^{2-} - \text{SO}_4$	0	
$\text{Na}^+ - \text{Mg}^{2+} - \text{CrO}_4^{2-}$	-0,023739	

**Tab. 3.9** Löslichkeitskonstanten chromathaltiger Verbindungen

Verbindung	Reaktion	log K
$\text{Na}_2\text{CrO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$\text{Na}_2\text{CrO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O} = 2\text{Na}^+ + \text{CrO}_4^{2-} + 6\text{H}_2\text{O}$	0,62357
$\text{Na}_2\text{CrO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	$\text{Na}_2\text{CrO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O} = 2\text{Na}^+ + \text{CrO}_4^{2-} + 4\text{H}_2\text{O}$	0,97634
$\text{K}_2\text{CrO}_4$	$\text{K}_2\text{CrO}_4 = 2\text{K}^+ + \text{CrO}_4^{2-}$	0,054304
$\text{MgCrO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	$\text{MgCrO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} = \text{Mg}^{2+} + \text{CrO}_4^{2-} + 5\text{H}_2\text{O}$	-0,173
$\text{MgCrO}_4$	$\text{MgCrO}_4 = \text{Mg}^{2+} + \text{CrO}_4^{2-}$	0,27343
$\text{CaCrO}_4$ (Chromatit)	$\text{CaCrO}_4 = \text{Ca}^{2+} + \text{CrO}_4^{2-}$	-3,49
$\beta\text{-CaCrO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{CaCrO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} = \text{Ca}^{2+} + \text{CrO}_4^{2-} + 2\text{H}_2\text{O}$	-2,80
$\text{K}_2\text{CrO}_4 \cdot \text{MgCrO}_4$	$\text{K}_2\text{CrO}_4 \cdot \text{MgCrO}_4 = 2\text{K}^+ + \text{Mg}^{2+} + 2\text{CrO}_4^{2-}$	-2,2 ± 0,2
$\text{Na}_2\text{CrO}_4 \cdot \text{MgCrO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{Na}_2\text{CrO}_4 \cdot \text{MgCrO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} = 2\text{Na}^+ + \text{Mg}^{2+} + 2\text{CrO}_4^{2-} + 2\text{H}_2\text{O}$	0,1 ± 0,2

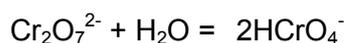
**Tab. 3.10** Hydrolysegleichgewichte von Chromatspezies

Verbindung	Reaktion	log K
$\text{HCrO}_4^-$	$\text{H}^+ + \text{CrO}_4^{2-} = \text{HCrO}_4^-$	6,97
$\text{H}_2\text{CrO}_4(\text{aq})$	$2\text{H}^+ + \text{CrO}_4^{2-} = \text{H}_2\text{CrO}_4$	6,50
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$	$2\text{CrO}_4^{2-} + 2\text{H}^+ = \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + \text{H}_2\text{O}$	14,62

## 4 Thermodynamisches Modell für Dichromate

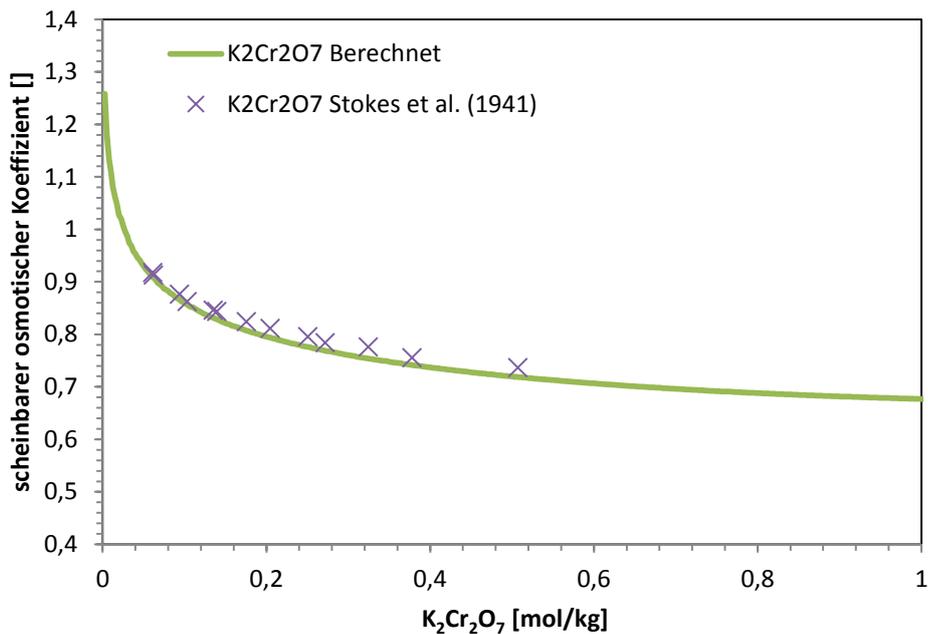
### 4.1 Das System $K_2Cr_2O_7-H_2O$

Isopiestiche Daten sind von STOKES et al. (1941) vorhanden. Des Weiteren wird die Wasseraktivität einer gesättigten  $K_2Cr_2O_7$ -Lösung bei STOKES und ROBINSON (1949) angegeben. Dieser Wert mit der in dieser Arbeit bestimmten Löslichkeit so wie die Daten von STOKES et al. (1941) werden in die weitere Auswertung einbezogen. Die so berechnete Aktivitätslinie stimmt für niedrige Konzentrationen nicht mit den experimentellen Daten überein. Erst bei Konzentrationen nahe der Sättigung ist eine Annäherung zu beobachten. Schon STOKES et al. (1941) bemerkten, dass die bestimmten osmotischen Koeffizienten im Vergleich zu anderen 1 – 2 Salzen zu hoch ausfallen. Tatsächlich tendieren sie bei kleinen Konzentrationen zu Werten über Eins. Sie nahmen daher an, dass ein Teil des Dichromats gemäß



in Hydrogenchromat zerfällt, so dass die Teilchenkonzentration tatsächlich höher ist. Um das Ausmaß der Hydrolyse abzuschätzen, nahmen sie an, dass sich die Dampfdruckerniedrigung aufgrund nicht hydrolysierten  $K_2Cr_2O_7$  durch eine gleich konzentrierte  $K_2SO_4$ -Lösung beschreiben lässt und die Dampfdruckerniedrigung durch  $KHCrO_4$  durch eine KCl-Lösung.

Wir greifen diesen Ansatz auf und setzen die Wechselwirkungskoeffizienten von  $K_2CrO_7$  auf die Werte für  $K_2SO_4$  aus HARVIE et al. (1984) fest. Für  $KHCrO_4$  übernehmen wir die Werte von  $KHSO_4$  aus der gleichen Quelle. Mit Hilfe der Gleichgewichtskonstanten von CRUYWAGEN et al. (1998) wurde dann die Wasseraktivität der Kaliumdichromat-Lösungen berechnet und daraus der scheinbare osmotische Koeffizient, der sich ergäbe, wenn es zu keiner Hydrolyse käme. Die Übereinstimmung zwischen gemessenen und berechneten Werten ist sehr gut und zeigt die Plausibilität der angenommenen Modells (Abb. 4.1).



**Abb. 4.1** Experimentelle und berechnete osmotische Koeffizienten im System  $K_2Cr_2O_7-H_2O$  bei 25 °C

Die Werte zur Löslichkeit von Kaliumdichromat sind in Tab. 4.1 zusammengefasst. Bei einer Konzentration von 0,51 mol/kg wird eine Wasseraktivität von  $a_w = 0,9796$  bestimmt. Damit ergibt für die Phase  $K_2Cr_2O_7 \cdot 2H_2O$  bei 25 °C eine Löslichkeitskonstante von  $\log K = -2,07$ . In ternären Löslichkeitsdaten von ROBERTSON (1924) und BOGOJAVLENSKIJ (1952) tritt  $K_2Cr_2O_7$  als Bodenkörper. Es weist dort die gleiche Löslichkeit wie  $K_2Cr_2O_7 \cdot 2H_2O$  auf (0,51) mol/kg. Es ergibt sich dann eine Löslichkeitskonstante  $\log K = -2,05$  bestimmt.

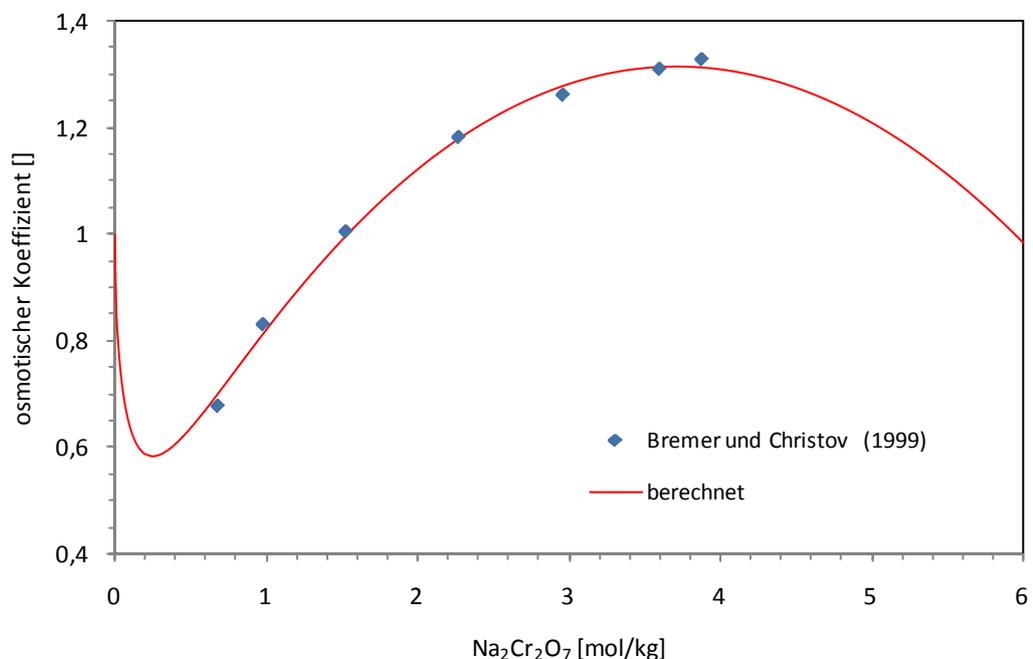
**Tab. 4.1** Löslichkeit von  $K_2Cr_2O_7 \cdot 2H_2O$  in Wasser bei 25 °C

$K_2Cr_2O_7$ [Gew.-%]	$K_2Cr_2O_7$ [mol/kg]	Quelle
12,98	0,507	NOONAN (1948)
13,00	0,508	ZHURAVLEV und KUDRYASHOV (1964)
13,08	0,512	BOGOJAVLENSKIJ (1952)
13,10	0,512	ROBERTSON (1924)
13,85	0,547	HARTFORD (1949)
14,77	0,589	RAKOVSKI und BABAEVA (1931)
15,50	0,624	KREMERS (1854)
<u>13,04 ± 0,06</u>	<u>0,510 ± 0,003</u>	<u>Mittelwert</u>

Kursive Werte wurden nicht berücksichtigt

## 4.2 Das System $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7\text{-H}_2\text{O}$

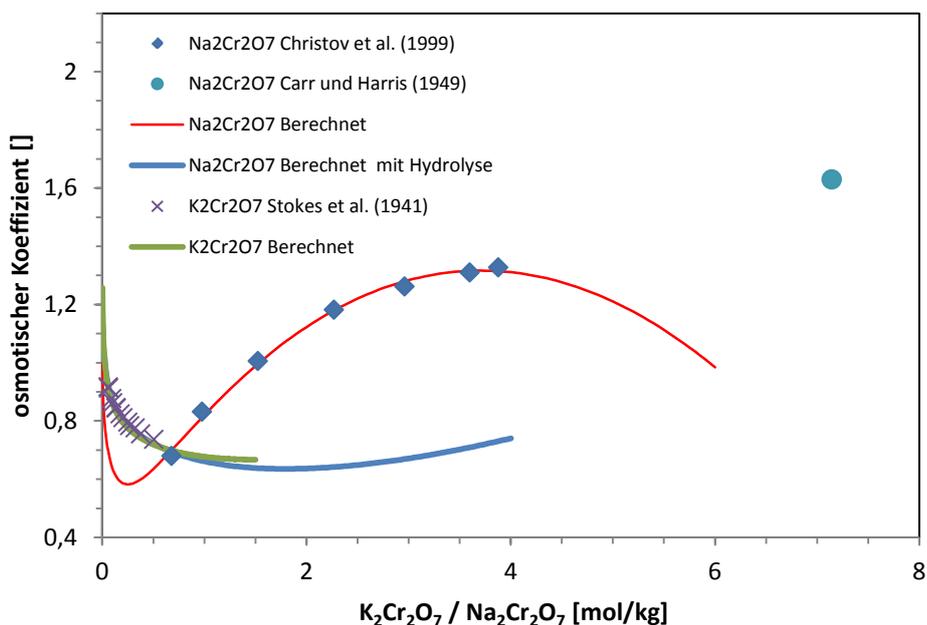
Von CHRISTOV et al. (1999) stehen isopiestic Daten für den Konzentrationsbereich von 0,68 -3,88 mol/kg zur Verfügung. Alle Messwerte werden für die Bestimmung der Pitzer-Parameter verwendet. Die so berechnete Aktivitätslinie ist in guter Übereinstimmung mit den experimentellen Werten (Abb. 4.2). Jedoch bleibt offen, ob die Rechnungen auch bei den Randkonzentrationen eine gute Vorhersage treffen. Ein Vergleich mit den Daten für Kaliumdichromat-Lösungen zeigt, dass die Osmotischen Koeffizienten von Natriumdichromat-Lösungen nicht mit diesen konsistent sind. Zumindest bei Konzentration unter 1 mol/kg sind die Wasseraktivitäten und osmotischen Koeffizienten für analoge Natrium- und Kaliumsalze sehr ähnlich (z.B.  $\text{NaCl}/\text{KCl}$ ;  $\text{Na}_2\text{SO}_4/\text{K}_2\text{SO}_4$ ).



**Abb. 4.2** Experimentelle und berechnete osmotische Koeffizienten im System  $\text{Na-Cr}_2\text{O}_7\text{-H}_2\text{O}$  bei 25 °C

Der gänzlich unterschiedliche Verlauf bei den Dichromaten ist nicht ohne weiteres erklärlich. Es war für  $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  auch nicht möglich, ein einfaches Hydrolysemodell entsprechend  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  anzuwenden. Die berechneten Werte weichen sowohl im Verlauf als auch in der Höhe sehr stark von den experimentellen Werten ab (Abb. 4.3). Es ist daher davon auszugehen, dass die bisherigen Messungen an Natriumdichromat-Lösungen systematische Fehler aufweisen. Die weitere Auswertung der ternären Messsysteme erfolgt zwar unter Ver-

wendung des anfangs erstellten Parametersatzes, bei dem keine Hydrolyse berücksichtigt wurde, die Anwendbarkeit ist aber auf die Reproduktion der ternären Messdaten beschränkt. Es wird nicht empfohlen, sie für Modellierungen in komplexeren Lösungen zu verwenden.



**Abb. 4.3** Vergleich der osmotischen Koeffizienten von  $Na_2Cr_2O_7$ - und  $K_2Cr_2O_7$ -Lösungen

Gemäß HARTFORD (1941) sind die Ergebnisse früherer Untersuchungen zur Löslichkeit fragwürdig, da die Fabrikation reinen Natriumdichromats ein Problem darstellte. Aus der Temperaturabhängigkeit der Löslichkeit gemäß HARTFORD (1949) findet man eine Natriumdichromat-Löslichkeit von 74,02 Gew.-% (~9,5 mol/kg). Nach HARTFORD (1941) sind es aber nur 65,01 Gew.-% (~7.1 mol/kg). Die meisten anderen Arbeiten nennen Werte um 65 Gew.-% (CHRISTOV et al., 1999). Die publizierten Natriumdichromat-Löslichkeiten sind in der folgenden Tabelle wiedergegeben. Als Mittelwert ergibt sich unter Ausschluss der Löslichkeit von HARTFORD (1949) 65,2 Gew.-% oder 7,15 mol/kg.

Bei dieser Konzentration wird mit  $\gamma_{\pm} = 0,1483$  und  $a_w = 0,8017$  für die Phase  $Na_2Cr_2O_7 \cdot 2H_2O$  eine Löslichkeitskonstante von  $\log K = 0,486$  bestimmt.

**Tab. 4.2** Löslichkeit von  $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  in Wasser bei 25 °C

$\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	$\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	Quelle
[Gew.-%]	[mol/kg]	
65,01	7,092	HARTFORD (1941)
65,05	7,106	CHRISTOV et al. (1999)
65,06	7,108	RAKOVSKIJ und NIKITINA (1931)
65,10	7,120	SOKHRANOVA et al. (1973)
65,20	7,152	GERASIMOV (1931)
65,32	7,190	MYLIUS und FUNK (1900)
65,50	7,247	ROBERTSON (1924)
74,02	9,563	HARTFORD (1949)
<u>65,2 ± 0,1</u>	<u>7,15 ± 0,04</u>	<u>Mittelwert</u>
Kursive Werte wurden nicht berücksichtigt		

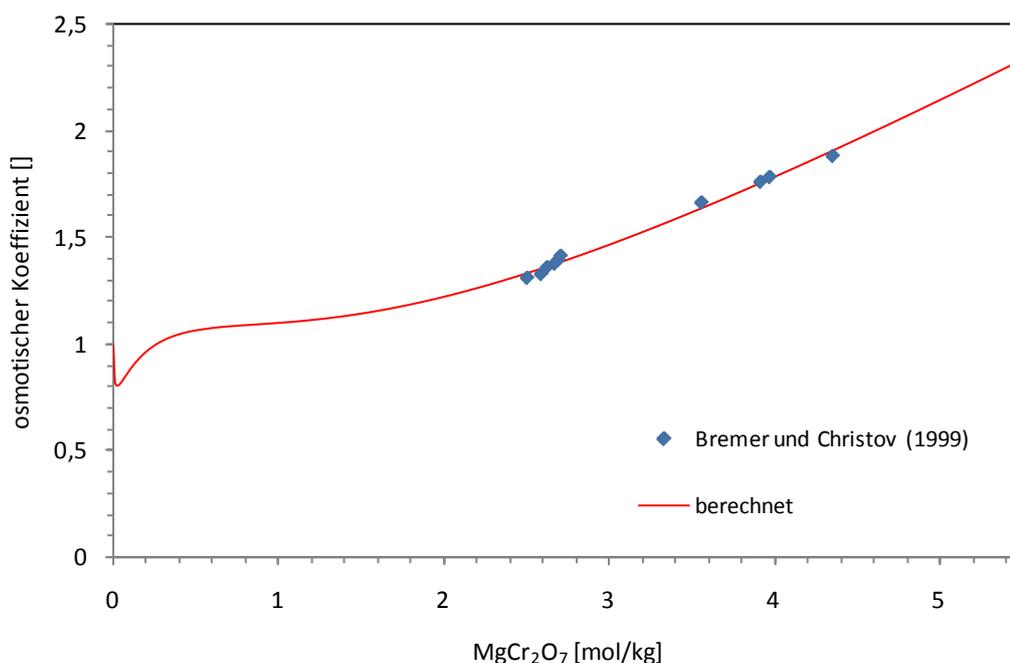
In ternären Löslichkeitsdaten von ROBERTSON (1924) wird ein Bodenkörper  $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$  gefunden. Dieser hat bei 25 °C eine Löslichkeit von 7,1205 mol/kg. Unter diesen Bedingungen wird eine mittlere Aktivität von  $\gamma_{\pm} = 0,1501$  und eine Wasseraktivität von  $a_w = 0,7990$  bestimmt. Damit beträgt die Löslichkeitskonstante  $\log K = 0,592$ . In derselben Quelle wird auch der Bodenkörper  $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  beschrieben. Dieser hat bei 25 °C und einer Konzentration von 7,247 mol/kg,  $\gamma_{\pm} = 0,1410$  und damit eine Löslichkeitskonstante von  $\log K = 0,630$ . Da die Ionenwechselwirkungskoeffizienten auf der Basis von Messung in Lösungen mit maximal 4 mol/kg bestimmt worden sind, ist die Validität dieses Ergebnisses nicht prüfbar.

### 4.3 Das System $\text{MgCr}_2\text{O}_7\text{-H}_2\text{O}$

Zu dem System Magnesium-Dichromat-Wasser liegen isopiestic Messungen von BREMER und CHRISTOV (1999) vor. Die Messwerte werden vollständig zur Auswertung der Pitzer-Parameter verwendet. Die so erhaltene Aktivitätslinie stimmt gut mit den experimentellen Daten überein. Eine Aussage über niedrige Konzentrationsbereiche kann jedoch nicht getroffen werden.

Die Löslichkeit des Systems  $\text{Mg-Cr}_2\text{O}_7\text{-H}_2\text{O}$  wurde von HARTFORD (1946) und COSTA und HARTFORD (1958) untersucht. In der erstgenannten Studie wurde als Bodenkörper bei 25 °C das Pentahydrat vermutet. In der späteren Veröffentlichung wird dieses jedoch korrigiert.

Magnesiumdichromat bindet bei 25 °C sechs Moleküle Hydratwasser. Dieses wird auch von SOKHRANOVA et al. (1973) bestätigt. Mit einer Konzentration von 5,59 mol/kg wird bei 25 °C eine mittlere Ionenaktivität von  $\gamma_{\pm} = 3,599$  und eine Wasseraktivität von  $a_w = 0,6206$  berechnet. Damit ergibt sich für die Phase  $\text{MgCr}_2\text{O}_7 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  eine Löslichkeitskonstante von  $\log K = 1,36$ .



**Abb. 4.4** Experimentelle und berechnete osmotische Koeffizienten im System  $\text{MgCr}_2\text{O}_7\text{-H}_2\text{O}$  bei 25 °C

**Tab. 4.3** Löslichkeit von  $\text{MgCr}_2\text{O}_7$  in Wasser bei 25 °C

<b>MgCr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> [Gew.-%]</b>	<b>MgCr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> [mol/kg]</b>	<b>Bodenkörper</b>	<b>Quelle</b>
47,31	3,737	$\text{MgCr}_2\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	HARTFORD (1946)
57,64	5,663	$\text{MgCr}_2\text{O}_7 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	COSTA und HARTFORD (1958)
57,00	5,517	$\text{MgCr}_2\text{O}_7 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	SOKHRANOVA et al. (1973)
<u>57,3 ± 0,6</u>	<u>5,59 ± 0,15</u>		<u>Mittelwert</u>

Kursive Werte wurden nicht berücksichtigt

#### 4.4 Das System $\text{CaCr}_2\text{O}_7\text{-H}_2\text{O}$

In der folgenden Tabelle sind die in der Literatur gefundenen Löslichkeiten von Calciumdichromat angegeben. Da isopiestic oder potentiometrische Messungen nicht vorliegen, ist es nicht möglich, für  $\text{CaCr}_2\text{O}_7$  ein Modell zur Berechnung von Ionenaktivitätskoeffizienten zu entwickeln.

**Tab. 4.4** Löslichkeit von  $\text{CaCr}_2\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  in Wasser bei 25 °C

$\text{CaCr}_2\text{O}_7$ [Gew.-%]	$\text{CaCr}_2\text{O}_7$ [mol/kg]	Quelle
58,43	5,489	HARTFORD et al. (1950)
58,92	5,602	TARASENKOV und KONOPKINA (1954)
59,00	5,620	KONOPKINA (1958)
<u>59,0 ± 0,1</u>	<u>5,61 ± 0,02</u>	<u>Mittelwert</u>

Kursive Werte wurden nicht berücksichtigt

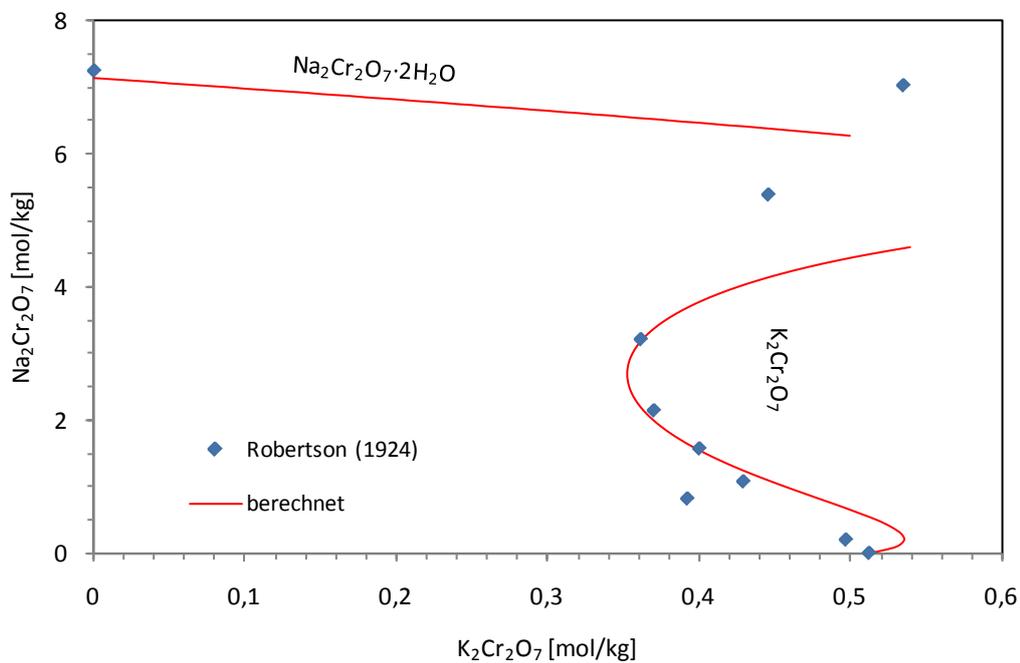
#### 4.5 Das System $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7\text{-K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7\text{-H}_2\text{O}$

Die Löslichkeitskurve des Systems  $\text{Na-K-Cr}_2\text{O}_7\text{-H}_2\text{O}$  wurde von ROBERTSON (1924) untersucht. Im ternären System treten nur die beiden binären Phasen  $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  auf, die bei einer Natriumdichromat-Konzentration von 7,704 mol/kg und einer Kaliumdichromat-Konzentration von 0,5353 mol/kg im Gleichgewicht nebeneinander vorliegen. Bei der Bestimmung der ternären Parameter können nur wenige Messwerte von ROBERTSON (1924) verwendet werden. Dabei werden die Löslichkeitsdaten des Gemisches mit den höchsten  $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  Konzentration und ein abweichender Wert mit besonders niedriger  $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  Konzentration vernachlässigt. Die berechneten Löslichkeitskurven geben die experimentellen Werte nur befriedigend wieder (Abb. 4.5).

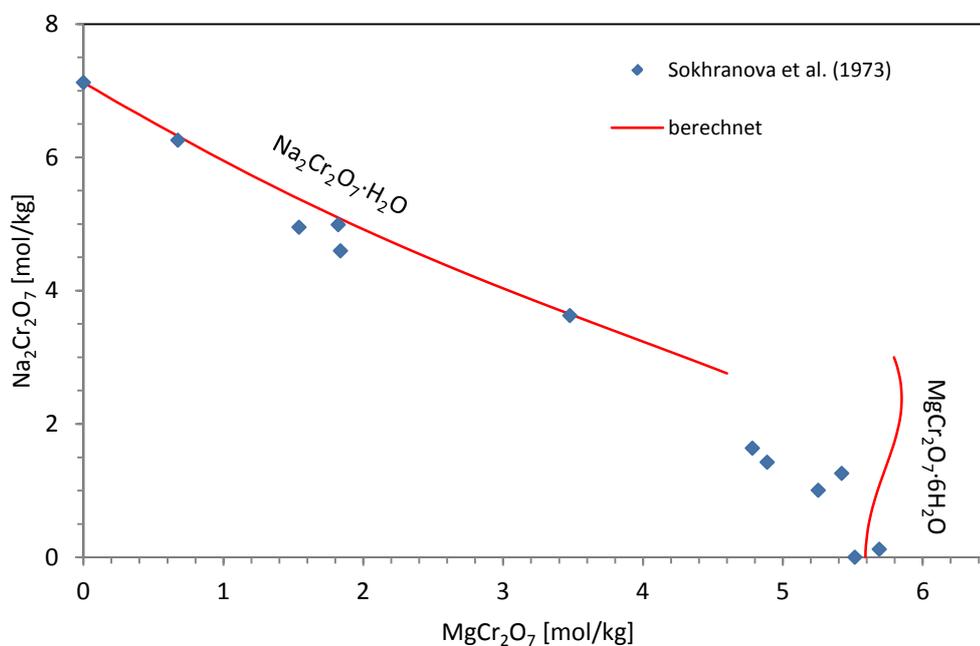
#### 4.6 Das System $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7\text{-MgCr}_2\text{O}_7\text{-H}_2\text{O}$

Das System  $\text{Na-Mg-Cr}_2\text{O}_7\text{-H}_2\text{O}$  wurde von SOKHRANOVA et al. (1973) untersucht. Bei einer Natriumdichromat-Konzentration von 1,25 mol/kg und einer Magnesiumdichromat-Konzentration von 5,4 mol/kg) liegen Magnesiumdichromat und Natriumdichromat nebeneinander vor. Bei der Bestimmung der ternären Pitzer-Parameter werden fünf Messwerte, die von den übrigen abweichen, nicht berücksichtigt. Die so berechnete Löslichkeitskurve gibt

die Messwerte, die den Phasenübergang zum  $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$  betreffen, wieder. Der Übergang zum  $\text{MgCr}_2\text{O}_7 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  hingegen wird nicht befriedigend wiedergegeben.



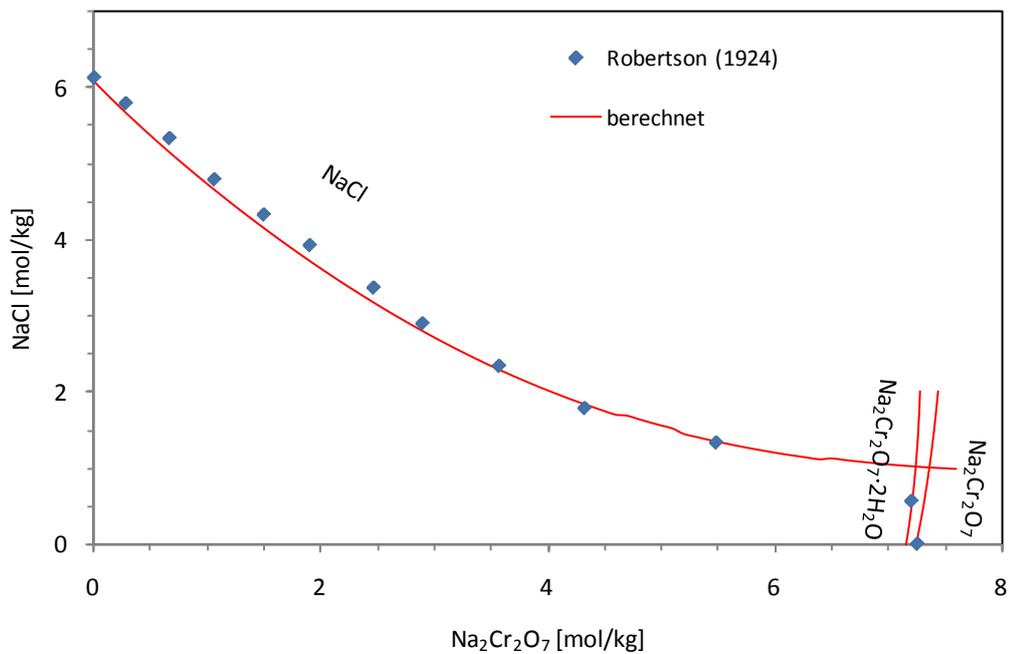
**Abb. 4.5** Phasengleichgewicht im System  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ - $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  - $\text{H}_2\text{O}$  bei  $25\text{ °C}$



**Abb. 4.6** Phasengleichgewicht im System  $\text{Na}$ - $\text{Mg}$ - $\text{Cr}_2\text{O}_7$ - $\text{H}_2\text{O}$  bei  $25\text{ °C}$

#### 4.7 Das System $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7\text{-NaCl-H}_2\text{O}$

Das System  $\text{Na-Cr}_2\text{O}_7\text{-Cl-H}_2\text{O}$  wurde von ROBERTSON (1924) untersucht. Bei einer Natriumdichromat-Konzentration von 7,2 mol/kg liegt ein Festphasengemisch von Natriumdichromat und Natriumchlorid vor. Unterhalb dieser Konzentration wird nur Natriumchlorid als Festphase beobachtet, oberhalb das Natriumdichromat-Dihydrat. Schließlich wird bei gesättigter Natriumdichromat-Lösung das Natriumdichromat-Anhydrit als Festphase gebildet. Bis auf den invarianten Punkt werden alle Werte bei der Bestimmung der ternären Pitzer-Parameter mit einbezogen. Die so berechnete Löslichkeitskurve für den Übergang zum Halit stimmt sehr gut mit den Messwerten überein. Im Bereich, in dem  $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  gebildet wird, bestätigt auch die Modellierung, dass es sich um zwei verschiedene Hydratphasen handelt.

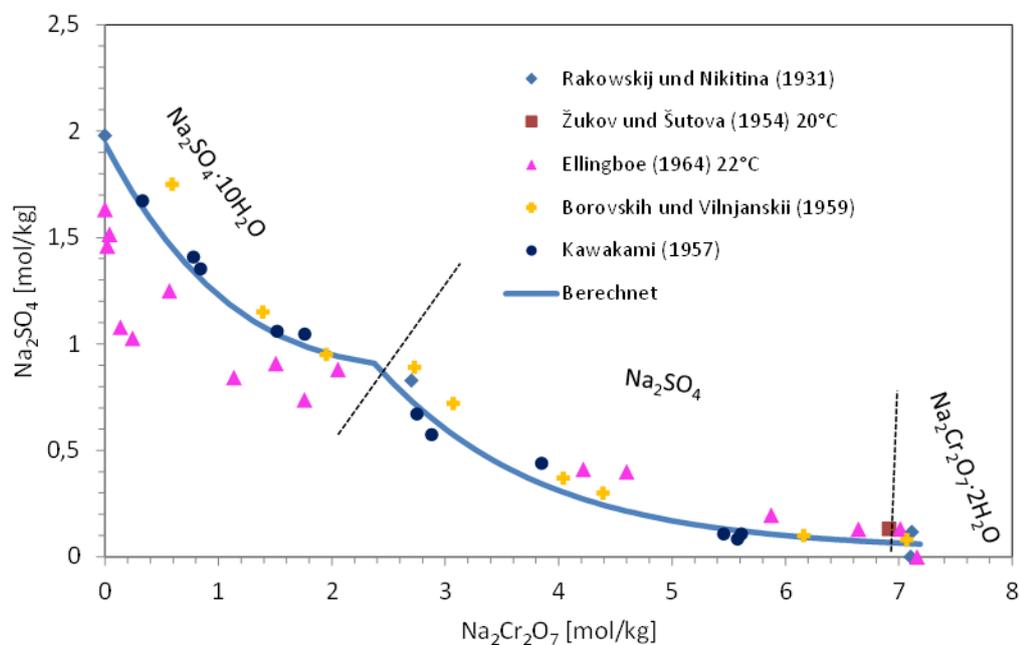


**Abb. 4.7** Phasengleichgewicht im System  $\text{Na-Cr}_2\text{O}_7\text{-Cl-H}_2\text{O}$  bei 25 °C

#### 4.8 Das System $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7\text{-Na}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$

Das System  $\text{Na-Cr}_2\text{O}_7\text{-SO}_4\text{-H}_2\text{O}$  wurde von RAKOVSKIJ und NIKITINA (1931), BOROVSKIH und VILNJANSKII (1959)<sup>1</sup> und KAWAKAMI (1957) bei 25 °C untersucht. Weitere Messungen von ŽUKOV und ŠUTOVA (1954) bei 20 °C und von ELLINGBOE (1964) bei 22 °C können wegen des großen Temperatureinflusses auf die Löslichkeit der Natriumsulfate nicht berücksichtigt werden. Bis zu einer Natriumdichromat-Konzentration von etwa 2 mol/kg tritt Mirabilit, darüber Thenardit als stabiler Bodenkörper auf.

Die Berechnung der Löslichkeitskurven für Mirabilit und Thenardit stimmen bis zu höchsten Natriumdichromatkonzentrationen sehr gut mit den experimentellen Ergebnissen überein.

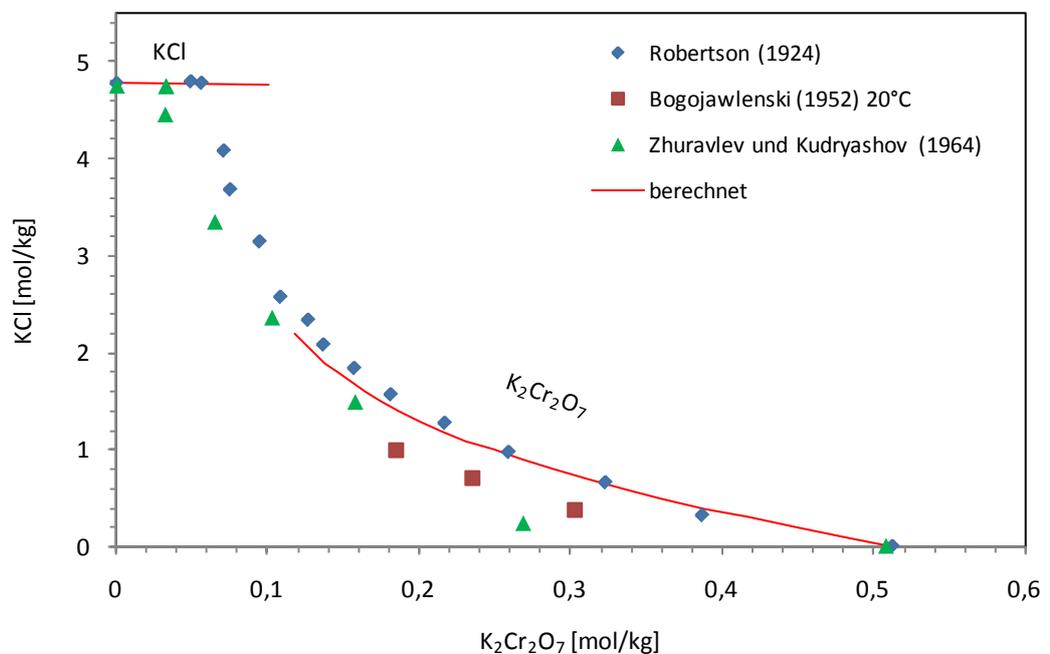


**Abb. 4.8** Phasengleichgewicht im System  $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7\text{-Na}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$  bei 25 °C

<sup>1</sup> Originalquelle war nicht verfügbar. Die Arbeit wird in CHRISTOV (2001) erwähnt. Dort findet sich auch eine graphische Darstellung, aus der die die Daten rekonstruiert wurden. Zudem sind in CHRISTOV (2001) zwei Datenpunkte in einer Tabelle erwähnt. Sie stimmen sehr gut mit den rekonstruierten Daten überein.

#### 4.9 Das System $K_2Cr_2O_7$ -KCl- $H_2O$

Dieses System wurde bei 25 °C von ROBERTSON (1924), HERZ und HIEBENTHAL (1929) und ZHURAVLEV und KUDRYASHOV (1964) untersucht. Der von BOGOJAVLENSKIJ (1952) gefundene ähnliche, parallele Verlauf der Löslichkeitswerte bei 20 °C zur erstgenannten Messung bestätigt die von ROBERTSON (1924) gefundenen Daten. Daher werden diese Daten vollständig zur Bestimmung von Pitzer-Parametern verwendet. Von ZHURAVLEV und KUDRYASHOV (1964) werden drei Werte, deren Abweichung zu den Ergebnissen von ROBERTSON (1924) am größten ist, nicht berücksichtigt. Bei HERZ und HIEBENTHAL (1929) erfolgen Konzentrationsangaben in mol/l ohne eine Angabe der Dichte, so dass diese Daten nicht zur Bestimmung der ternären Parameter geeignet sind.

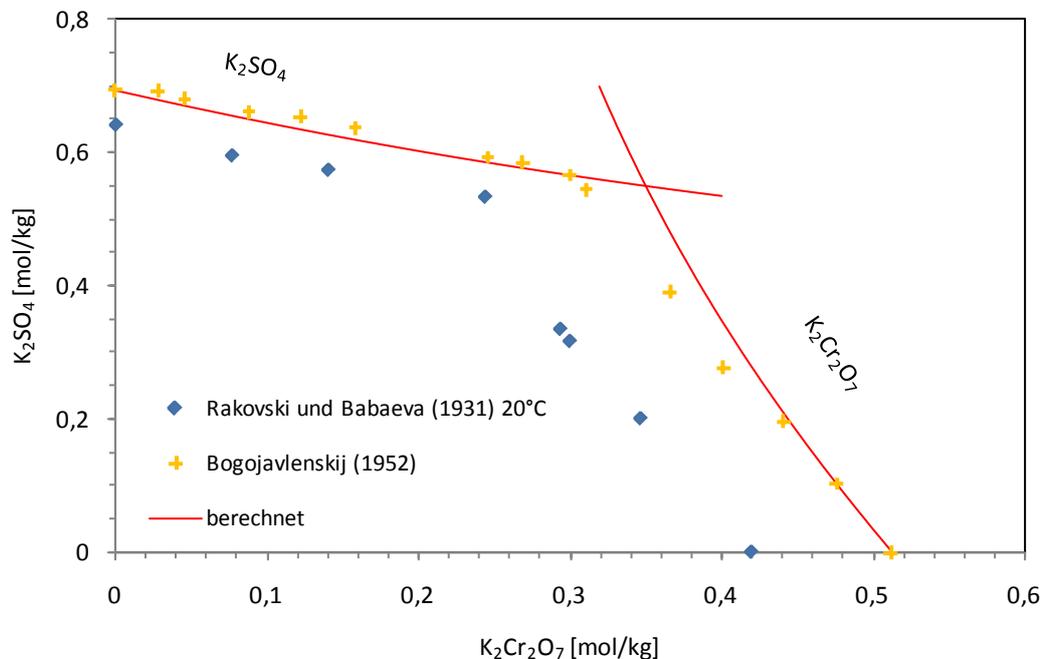


**Abb. 4.9** Phasengleichgewicht im System  $K$ - $Cr_2O_7$ - $Cl$ - $H_2O$  bei 25 °C

ROBERTSON (1924) findet bei einer Kaliumdichromat-Konzentration von 0,056 mol/kg und einer KCl Konzentration von 4,79 mol/kg ein Phasengemisch von KCl und Kaliumdichromat. Unterhalb von 0,05 mol/kg wird KCl, oberhalb von 0,07 mol/kg wird Kaliumdichromat als feste Phase beobachtet. Die berechnete Löslichkeitskurve gibt die experimentellen Daten gut wieder.

#### 4.10 Das System $K_2Cr_2O_7$ - $K_2SO_4$ - $H_2O$

Das System wurde von RAKOVSKIJ und BABAEVA (1931) bei 20 °C und von BOGOJAVLENSKIJ (1952) bei 25 °C untersucht.



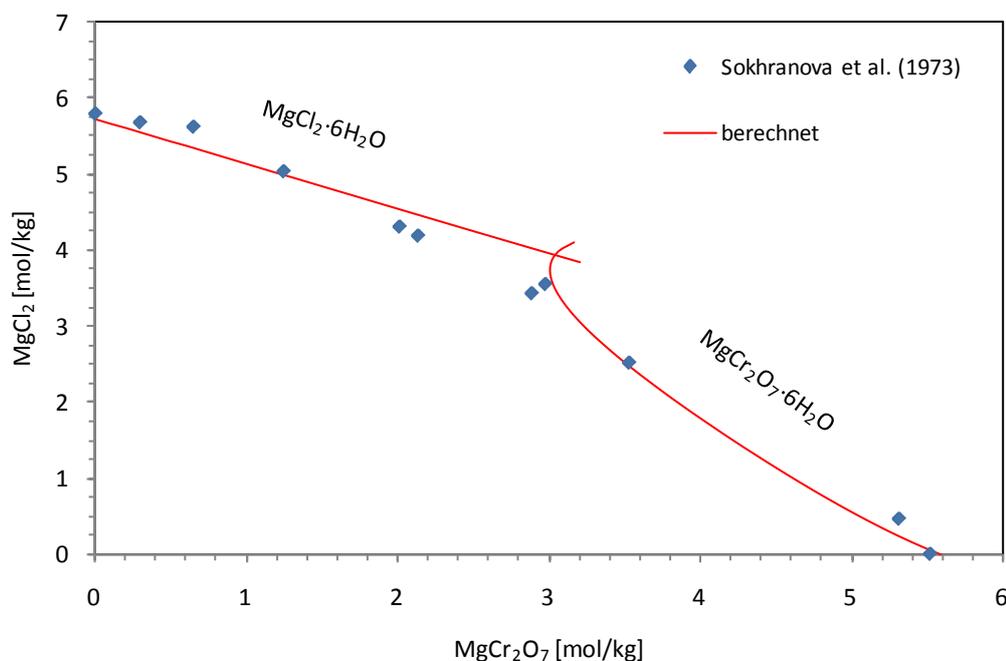
**Abb. 4.10** Phasengleichgewicht im System  $K_2Cr_2O_7$ - $K_2SO_4$ - $H_2O$  bei 20 und 25 °C

Bei 25 °C wird für Kaliumdichromat-Konzentrationen von 0,27 bzw. 0,30 mol/kg ein Kaliumdichromat -Kaliumsulfat- Gemisch gefunden. Bis 0,246 mol/kg tritt als feste Phase Kaliumsulfat auf, oberhalb einer Kaliumdichromat-Konzentration von 0,31 mol/kg bildet Kaliumdichromat die feste Phase. Es werden für die Parameterbestimmung alle Daten benutzt bis auf einen invarianten Punkt. Die so berechnete Löslichkeitskurve für das Arcanit als Bodenkörper ist in guter Übereinstimmung mit den experimentellen Daten. Beim Phasenübergang zum Kaliumdichromat ist die Übereinstimmung zwischen Experiment und Modellierung geringer, vermutlich aufgrund der fehlerhaften binären Parameter zum System  $K_2Cr_2O_7$ - $H_2O$ .

#### 4.11 Das System $MgCr_2O_7$ - $MgCl_2$ - $H_2O$

Das System wurde von SOKHRANOVA et al. (1973) untersucht. Bei einer Magnesiumdichromat-Konzentration von 2,9738 mol/kg (und  $[MgCl_2] = 3,559$  mol/kg) fällt ein Gemisch von Magnesiumdichromat und Magnesiumchlorid aus, bei darunter vermessenen Proben nur

Magnesiumdichromat, ansonsten Magnesiumchlorid. Zwei von den anderen abweichende Messwerte sowie der invariante Punkt werden nicht für die weitere Auswertung verwendet. Die so berechneten Löslichkeitskurven geben die experimentellen Daten nur befriedigend wieder.



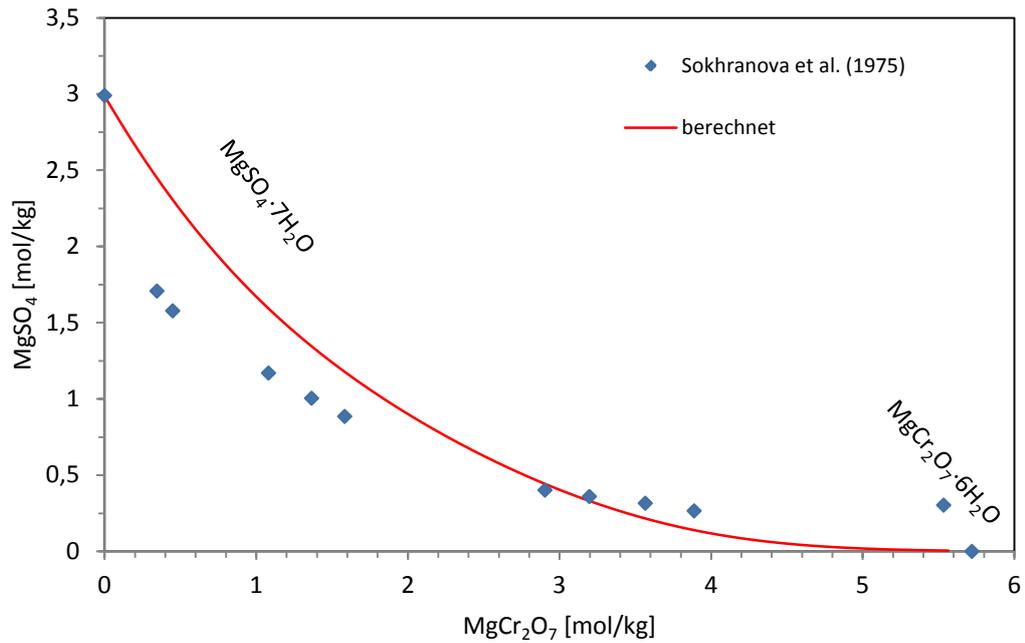
**Abb. 4.11** Phasengleichgewicht im System Mg-Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>-Cl-H<sub>2</sub>O bei 25 °C

#### 4.12 Das System MgCr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>-MgSO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O

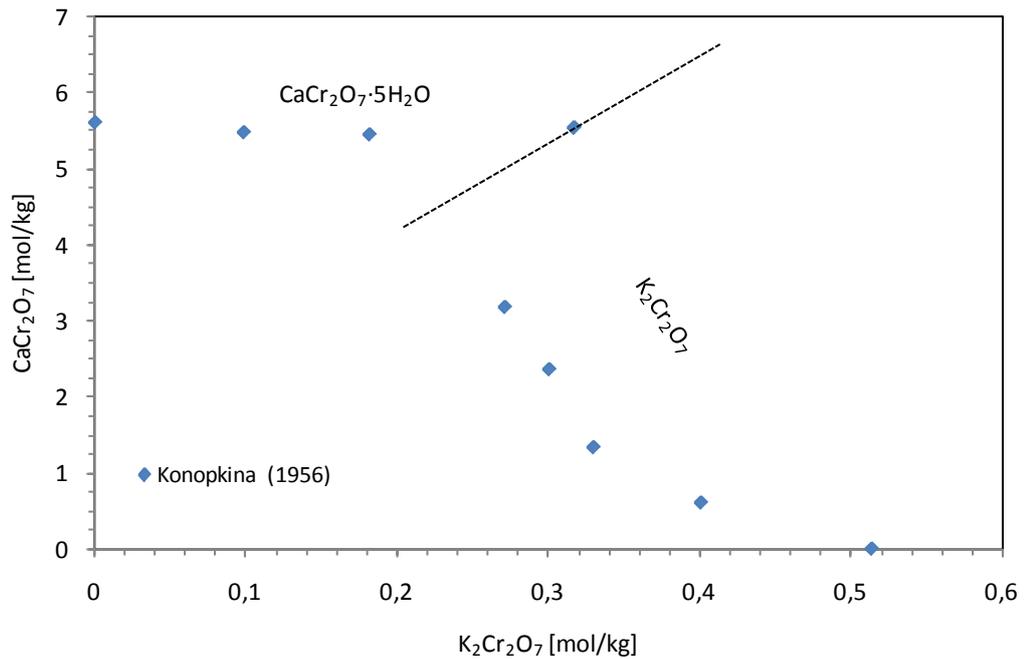
Zu diesem System liegen Löslichkeitsdaten von SOKHRANOVA et al. (1975) vor. Im System treten nur die beiden binären Festphasen MgSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O und MgCr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>·6H<sub>2</sub>O auf, die bei 0,30 mol/kg MgSO<sub>4</sub> und 5,53 mol/kg MgCr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> im Gleichgewicht stehen. Die modellierten Epsomit-Löslichkeiten liegen unter MgCr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>-Konzentrationen von 2 mol/kg über den experimentellen Werten. Es ist zu vermuten, dass die Messwerte von SOKHRANOVA et al. (1975) in diesem Bereich zu niedrig liegen. Sie fanden, dass schon Konzentration von 0,3 mol/kg MgCr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> ausreicht, um die Löslichkeit von MgSO<sub>4</sub> von knapp 3 auf 1,7 mol/kg zu senken. Der Tripelpunkt lässt sich mit der Modellierung nicht beschreiben. Die berechneten Konzentrationen sind viel zu niedrig. Daher sollten die berechneten Wechselwirkungsparameter nicht oberhalb einer MgCr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>-Konzentration von 4 mol/kg genutzt werden.

#### 4.13 Das System $\text{CaCr}_2\text{O}_7\text{-K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7\text{-H}_2\text{O}$

Zu diesem System liegen Löslichkeitsdaten von KONOPKINA (1956) vor. Sie zeigen, dass nur die beiden einfachen Salze  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  und  $\text{CaCr}_2\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  auftreten. Die Messdaten können jedoch nicht zur Berechnung der ternären Parameter genutzt werden, da binäre Parameter für  $\text{CaCr}_2\text{O}_7$  fehlen.



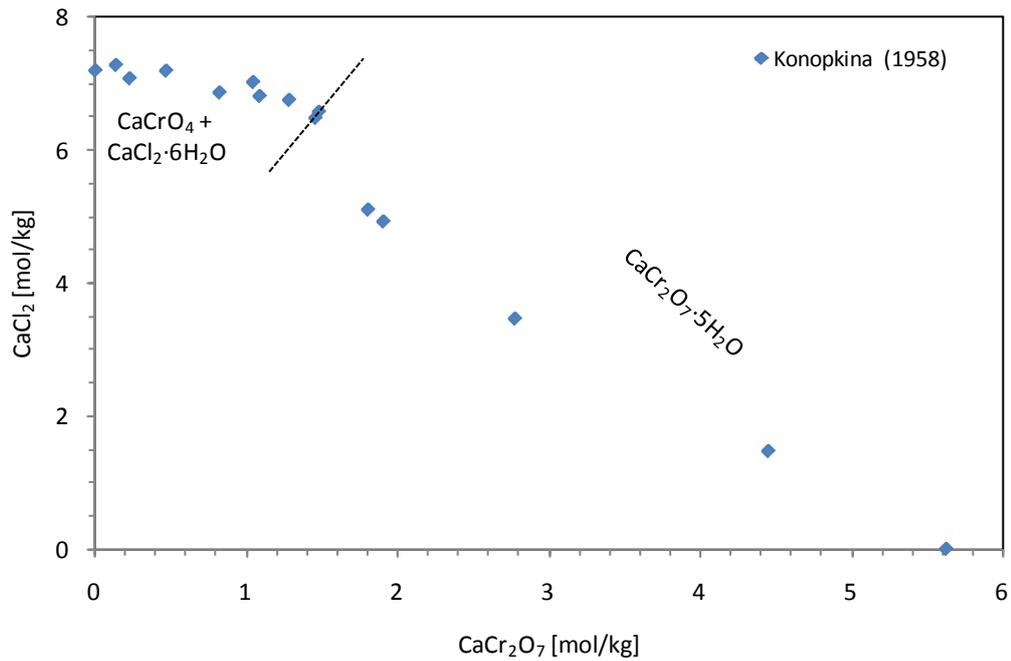
**Abb. 4.12** Phasengleichgewicht im System  $\text{Mg-Cr}_2\text{O}_7\text{-SO}_4\text{-H}_2\text{O}$  bei 25 °C



**Abb. 4.13** Phasengleichgewicht im System Ca-K-Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>-H<sub>2</sub>O bei 25 °C

#### 4.14 Das System CaCr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>-CaCl<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O

Das System wurde von KONOPKINA (1958) untersucht. Bei CaCr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>-Konzentrationen über 1,5 mol/kg tritt die Verbindung CaCr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>·5H<sub>2</sub>O als stabile Phase auf. Liegt die CaCr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> niedriger und nähert man sich hohen CaCl<sub>2</sub>-Konzentrationen, wird als Bodenkörper CaCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O gefunden. Dieses ist stets mit CaCrO<sub>4</sub> verunreinigt, die Hydrolyse von Dichromat zu Chromat reicht also aus, um schwer lösliches CaCrO<sub>4</sub> zu fällen. Dieses weist in einer Lösung mit 7,32 mol/kg Calciumchlorid eine Löslichkeit von nur 0,00027 mol/kg auf (KOLESNIKOV et al. 1969). Eine Auswertung der Messdaten ist wegen der fehlenden binären Parameter für CaCr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> nicht möglich.



**Abb. 4.14** Phasengleichgewicht im System CaCr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>-CaCl<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O bei 25 °C

#### 4.15 Übersicht

Die folgenden Tabellen fassen alle im Zuge dieser Arbeit erhaltenen thermodynamischen Parameter und Konstanten zum Dichromat zusammen.

**Tab. 4.5** Binäre Ionenwechselwirkungskoeffizienten von Dichromat

Ionenpaar	$\beta^{(0)}$	$\alpha^{(1)}$	$\beta^{(1)}$	$C_\gamma$
Na <sup>+</sup> - Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> <sup>2-</sup>	0,34695	2	-3,3373	-0,011665
K <sup>+</sup> - Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> <sup>2-</sup>	-0,014433	2	2,6097	
Mg <sup>+</sup> - Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> <sup>2-</sup>	0,43056	1,4	9,7659	

**Tab. 4.6** Ternäre Ionenwechselwirkungskoeffizienten von Dichromat

Ionenpaar	$\Psi$	$\theta$
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} - \text{Cl}^-$		0,0188
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} - \text{SO}_4^{2-}$		-0,2067
$\text{Na}^+ - \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} - \text{Cl}^-$	0,0129	
$\text{Na}^+ - \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} - \text{SO}_4^{2-}$	0,0621	
$\text{Na}^+ - \text{Mg}^{2+} - \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$	-0,0317	
$\text{K}^+ - \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} - \text{Cl}^-$	-0,0030	
$\text{K}^+ - \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} - \text{SO}_4^{2-}$	0,2564	
$\text{Mg}^{2+} - \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} - \text{Cl}^-$	-0,0115	
$\text{Mg}^{2+} - \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} - \text{SO}_4^{2-}$	0,2356	

**Tab. 4.7** Löslichkeitskonstante dichromathaltiger Verbindungen

Verbindung	Reaktion	log K
$\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O} = 2\text{Na}^+ + \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 2\text{H}_2\text{O}$	0,486
$\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O} = 2\text{Na}^+ + \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + \text{H}_2\text{O}$	0,592
$\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	$\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 = 2\text{Na}^+ + \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$	0,630
$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O} = 2\text{K}^+ + \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 2\text{H}_2\text{O}$	-1,65
$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 = 2\text{K}^+ + \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$	-1,63
$\text{MgCr}_2\text{O}_7 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$\text{MgCr}_2\text{O}_7 \cdot 6\text{H}_2\text{O} = \text{Mg}^{2+} + \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 6\text{H}_2\text{O}$	1,36



## 5 Thermodynamisches Modell für Mangan(II)

### 5.1 Das System $\text{MnCl}_2\text{-H}_2\text{O}$

Zu diesem System liegen isopiestic Messungen bei 25 °C von STOKES (1948), ROBINSON und STOKES (1940), DOWNES (1973) und RARD (1984) vor. Weiterhin wurden von HASS und JELINEK (1932) potentiometrische Messungen unternommen. Da sie sich auf eine Messzelle mit Übergang beziehen, wurden sie nicht berücksichtigt. Weitere isopiestic Daten wurden im Zuge unserer Messungen des ternären Systems  $\text{MnCl}_2\text{-CaCl}_2\text{-H}_2\text{O}$  gewonnen.

Die Datenreihen stimmen insgesamt sehr gut überein. Lediglich der bei höchster Mangankonzentration publizierte Wert in STOKES (1948) weicht stark von den anderen Daten ab und wird verworfen.

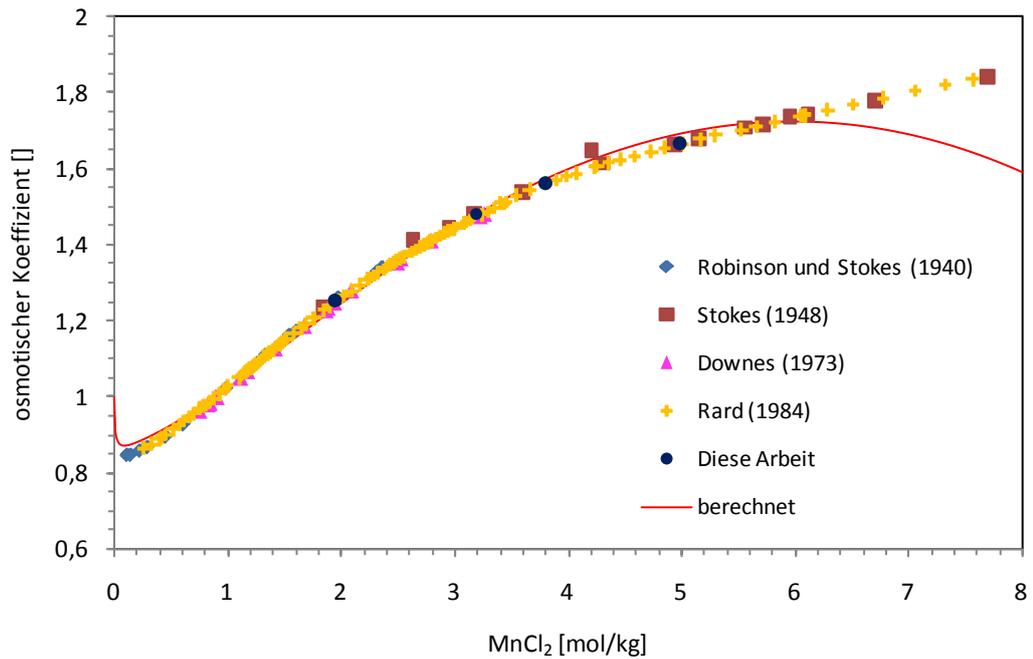
Auf dieser Datengrundlage wurden folgende Ionenwechselwirkungsparameter optimiert:

$$\beta_{\text{Mn,Cl}}^{(0)} = 0,31123$$

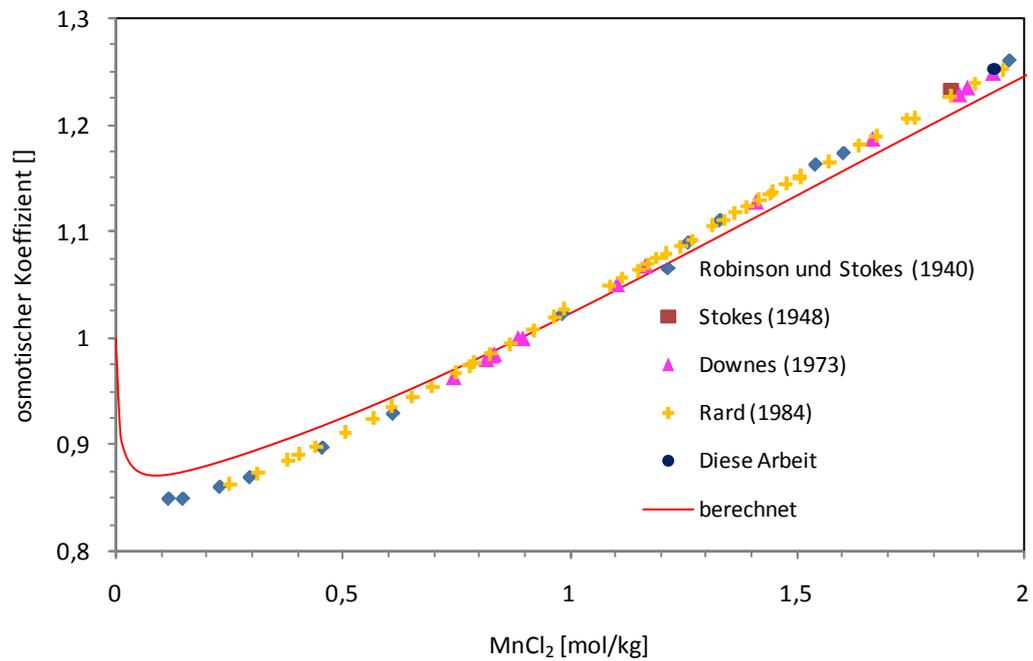
$$\beta_{\text{Mn,Cl}}^{(1)} = 2,0063 \alpha_1=2$$

$$C = -0,006358$$

Mit Hilfe dieser Parameter lassen sich die experimentellen osmotischen Koeffizienten im Konzentrationsbereich von 0 bis 6 mol/kg  $\text{MnCl}_2$  gut bis sehr gut nachvollziehen. Bei höheren Konzentrationen kommt es zu größeren Abweichungen. Hier ist das Modell nicht sicher anwendbar (Abb. 5.1). Bei genauerem Hinsehen fällt auf, dass kleinere systematische Abweichungen bereits ab 4 mol/kg auftreten (ähnlich wie bei  $\text{CaCl}_2$ ). Zudem verläuft die berechnete Kurve bei kleinen Konzentrationen unter 1 mol/kg etwas zu hoch (maximale Abweichung in  $\phi$ : 0,03, Abb. 5.2).



**Abb. 5.1** Experimentelle und berechnete osmotische Koeffizienten von  $\text{MnCl}_2$ -Lösungen bei 25 °C



**Abb. 5.2** Experimentelle und berechnete osmotische Koeffizienten von  $\text{MnCl}_2$ -Lösungen bei 25 °C. Hier: Konzentrationsbereich 0 – 2 mol/kg

## Gesättigte Lösung

Bei 25 °C ist das Tetrahydrat ( $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) das thermodynamisch stabilste Manganchlorid. Entsprechend der Untersuchungen von BENRATH (1934a), DAWSON und WILLIAMS (1899) und ÉTARD (1891) geht die Verbindung bei 57,67 °C in das Dihydrat über. Daten zur Löslichkeit von  $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  sind in Tab. 5.1 zusammengefasst. Hierbei wurden die für ÉTARD (1891), Brandes (zitiert in SÜSS 1913) sowie DAWSON und WILLIAMS (1899) angegebenen Werte durch Interpolation der jeweiligen polythermen Datenreihen erhalten. Bis auf ÉTARD (1891) stimmen die Werte gut miteinander überein. Als Mittelwert ergibt sich  $6,146 \pm 0,029$  mol/kg. Dies entspricht bei einer berechneten Wasseraktivität von 0,5638 einer Löslichkeitskonstante von

$$\log K (\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}) = 2,893$$

**Tab. 5.1** Löslichkeit von  $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  in Wasser bei 25 °C

<b>MnCl<sub>2</sub></b> <b>[Gew.-%]</b>	<b>MnCl<sub>2</sub></b> <b>[mol/kg]</b>	<b>Quelle</b>
42,76	5,937	<i>ÉTARD (1891)</i>
43,30	6,067	BENRATH (1934a)
43,55	6,130	BASSETT und STRAIN (1952)
43,56	6,133	BALAREW und SPASSOV (1979)
43,56	6,133	DAWSON und WILLIAMS (1899)
43,59	6,140	PETROV und SHEVCHUK (1979b)
43,60	6,143	APELBLAT (1993)
43,67	6,160	PUTIVL'SKI et al. (1987)
43,72	6,173	BALAREW et al. (1979)
43,94	6,230	BRANDES in SÜSS (1913)
<u>43,61 ± 0,11</u>	<u>6,146 ± 0,029</u>	<u>Mittelwert</u>

Kursive Werte wurden nicht berücksichtigt

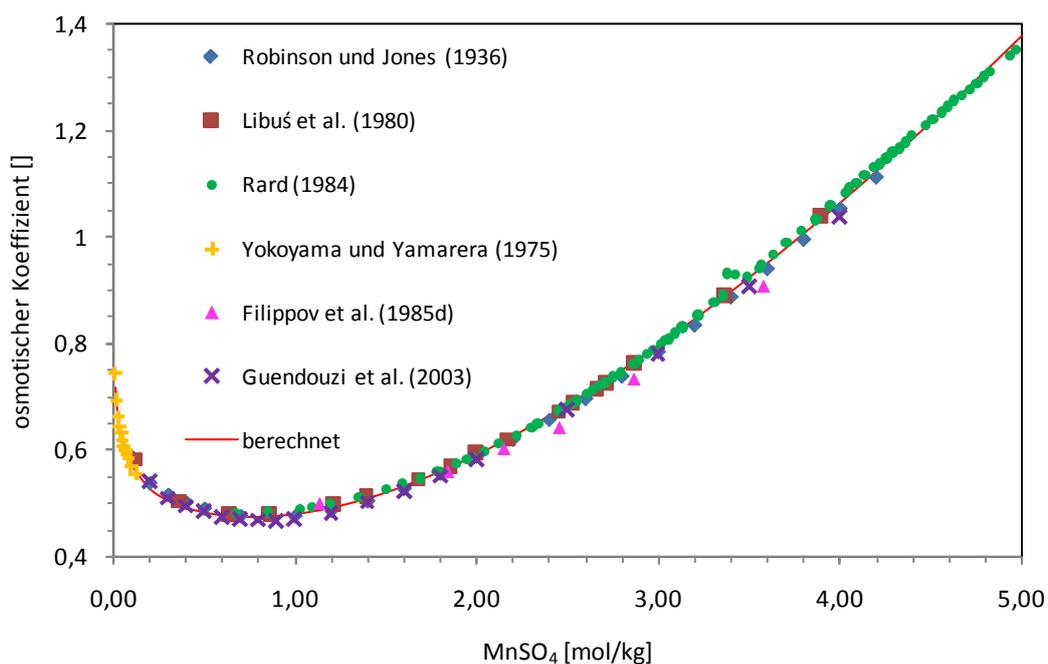
## 5.2 Das System $\text{MnSO}_4\text{-H}_2\text{O}$

Zu diesem System lagen bislang isopiestic Messungen von ROBINSON und JONES (1936), dieser aber nur in glatt interpolierten Werten, LIBUŠ et al. (1980), RARD (1984) sowie FILIPPOV et al. (1985d) vor. YOKOYAMA und YAMATERA (1975) hatten die Dampfdrücke von Mangansulfat-Lösungen mit einem Osmometer bestimmt, GUENDOUZI et al. (2003) mit einer hygrometrischen Methode. Die direkten Dampfdruckmessungen von BRUHN (1916) weichen stark hier-

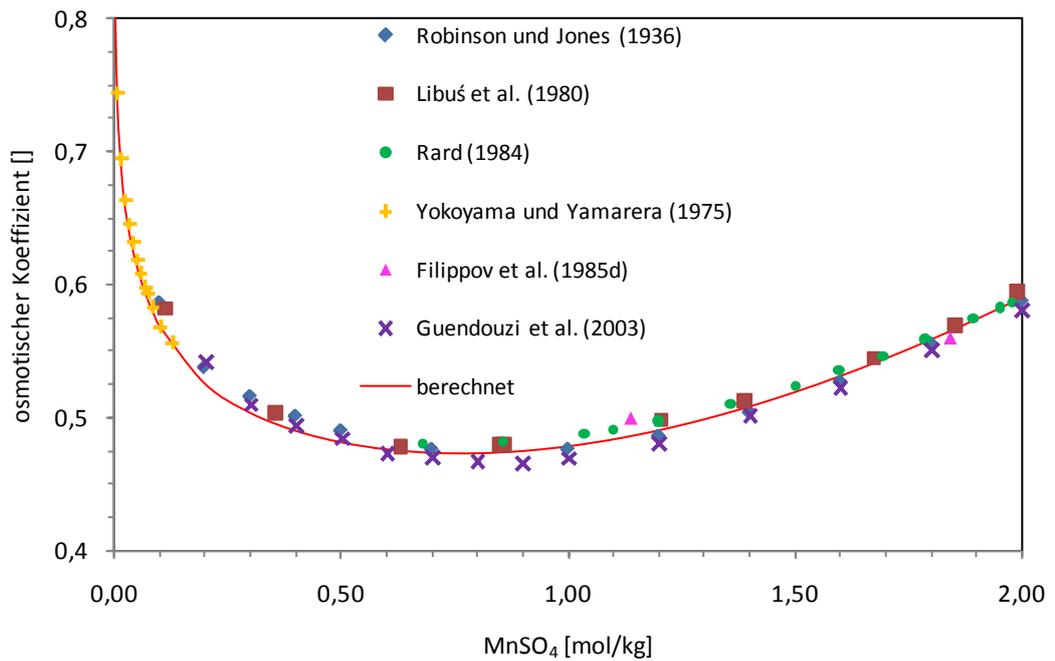
von ab und werden nicht berücksichtigt. Eine Messung des Dampfdruckes einer gesättigten Mangansulfat-Lösung (DIESNIS, 1935) konnte wegen fehlender Angaben zur Lösungskonzentration nicht berücksichtigt werden.

Die berücksichtigten Messreihen stimmen gut miteinander überein. Es fällt auf, dass die Reihen von ROBINSON und JONES (1936), FILIPPOV et al. (1985d) und GUENDOUZI et al. (2003) bei kleinen ( $< 2$  mol/kg) und höheren ( $> 3,5$  mol/kg) Konzentrationen etwa 0,02  $\phi$ -Einheiten unter den isopiestic Messungen von LIBUŠ et al. (1980) sowie RARD (1984) liegen. Da sich aber nicht entscheiden lässt, welche der Messungen verlässlicher sind, werden alle Daten zur Bestimmung der Ionenwechselwirkungen herangezogen.

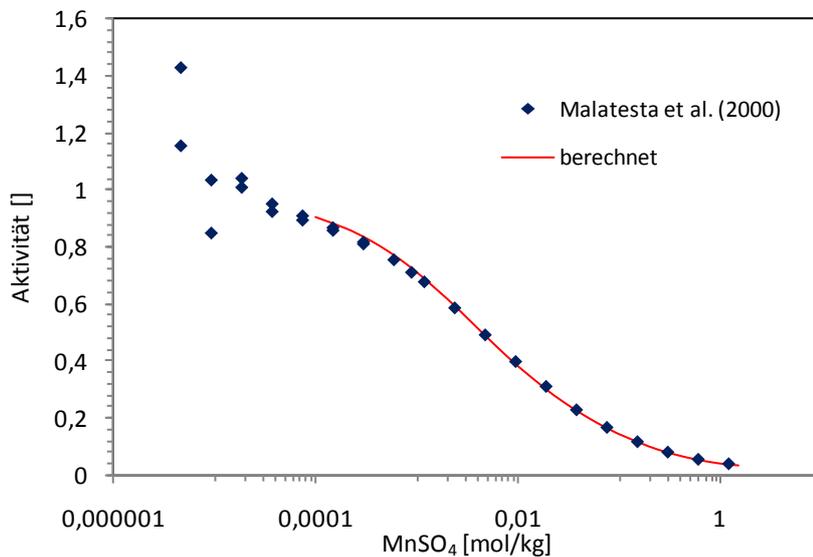
Potentiometrische Messungen liegen für sehr kleine Konzentrationen von MALATESTA et al. (2000) vor. Die Messungen bei Konzentration unter  $2 \cdot 10^{-5}$  mol/kg lieferten Aktivitätskoeffizienten von größer als Eins und wurden verworfen.



**Abb. 5.3** Experimentelle und berechnete osmotische Koeffizienten von MnSO<sub>4</sub>-Lösungen bei 25 °C. Hier: Konzentrationsbereich 0-5 mol/kg



**Abb. 5.4** Experimentelle und berechnete osmotische Koeffizienten von  $\text{MnSO}_4$ -Lösungen bei 25 °C. Hier: Konzentrationsbereich 0-2 mol/kg



**Abb. 5.5** Experimentelle und berechnete Aktivitätskoeffizienten von  $\text{MnSO}_4$ -Lösungen bei 25 °C

Auf dieser Datengrundlage wurden folgende Ionenwechselwirkungsparameter optimiert:

$$\beta_{\text{Mn,SO}_4}^{(0)} = 0,21822$$

$$\beta_{\text{Mn, SO}_4}^{(1)} = 2,77359 \quad \alpha_1 = 1,4$$

$$\beta_{\text{Mn, SO}_4}^{(2)} = -58,8293 \quad \alpha_1 = 12$$

$$C_{\text{Mn, SO}_4}^{\gamma} = 0,00362$$

Hiermit lassen sich die isopiesticen und potentiometrischen Daten sehr gut wiedergeben.

### **Gesättigte Lösungen**

Wie KREPELKA und REJHA (1933) zeigen konnten, ist es möglich bei 25 °C gesättigte Lösungen von drei verschiedenen Mangansulfaten zu erhalten:  $\text{MnSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{MnSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Ihre Löslichkeiten unterscheidet sich kaum, wie Tab. 5.2 zeigt. Der Umwandlungspunkt vom Penta- zum Monohydrat scheint bei etwa 24,5 °C zu liegen (TAYLOR, 1952). Das Tetrahydrat scheint ebenso wie das Dihydrat nur metastabil aufzutreten (KIRGINCEV et al., 1972). Das Heptahydrat bildet sich erst unterhalb von 8,6 °C.

### **5.3 Das System $\text{MnCl}_2\text{-NaCl-H}_2\text{O}$**

Dieses System wurde von DRUŽININ und GOROCHOVA (1961), FILIPPOV et al. (1983), KYAZIMOVA et al. (2004) sowie von ALISOĞLU (2004) untersucht. Bis auf einige wenige Werte von KYAZIMOVA et al. (2004) stimmen die Ergebnisse gut miteinander überein. Im System treten nur die beiden Randsalze NaCl und  $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  auf, die bei etwa 6,0 mol/kg  $\text{MnCl}_2$  nebeneinander vorliegen (Abb. 5.6).

Darüber hinaus liegen isopiestiche Daten von DOWNES (1973) vor. Die gemessenen äußeren Isoaktivitätslinien weisen eine leichte Wölbung nach außen auf, während die innenliegenden einen geraden Verlauf zeigen. Weiterhin liegen potentiometrische Messungen der mittleren Aktivitätskoeffizienten für NaCl in  $\text{MnCl}_2\text{-NaCl}$ -Mischlösungen von VENKATESWARLU und ANATHASWAMY (1988) vor.

**Tab. 5.2** Löslichkeiten und Löslichkeitskonstanten von  $\text{MnSO}_4$  in Wasser bei 25 °C

$\text{MnSO}_4$ [Gew.-%]	$\text{MnSO}_4$ [mol/kg]	Bodenkörper	Quelle
39,10	4,252	$\text{MnSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	CAVEN und JOHNSTON (1928)
39,29	4,286	$\text{MnSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	FILIPPOV und NOKHRIN (1985a)
39,30	4,288	$\text{MnSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	KARNAUKHOV et al. (1974)
39,41	4,308	$\text{MnSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	ROHMER (1939a)
39,50	4,324	$\text{MnSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	KREPELKA und REJHA (1933)
39,53	4,330	$\text{MnSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	COTTRELL (1900)
41,97	4,790	$\text{MnSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	LINEBARGER (1893)
<u>39,36 ± 0,13</u>	<u>4,298 ± 0,024</u>		<u>Mittelwert</u>
		<u>-1,615</u>	<u>log K</u>
39,32	4,291	$\text{MnSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	COTTRELL (1900)
39,43	4,311	$\text{MnSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	KREPELKA und REJHA (1933)
39,46	4,317	$\text{MnSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	RICHARDS und FRAPRIE (1901)
39,48	4,320	$\text{MnSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	ROHMER (1939a)
39,55	4,333	$\text{MnSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	FLÖTTMANN (1928)
39,61	4,344	$\text{MnSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	KARNAUKHOV et al. (1976)
44,02	5,207	$\text{MnSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	LINEBARGER (1893)
<u>39,48 ± 0,08</u>	<u>4,319 ± 0,015</u>		<u>Mittelwert</u>
		<u>-1,684</u>	<u>log K</u>
38,72	4,184	$\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	MU et al. (2006)
39,06	4,245	$\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	ROHMER (1939a)
39,17	4,265	$\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	KREPELKA und REJHA (1933)
<u>38,98 ± 0,27</u>	<u>4,231 ± 0,048</u>		<u>Mittelwert</u>
		<u>-1,410</u>	<u>log K</u>

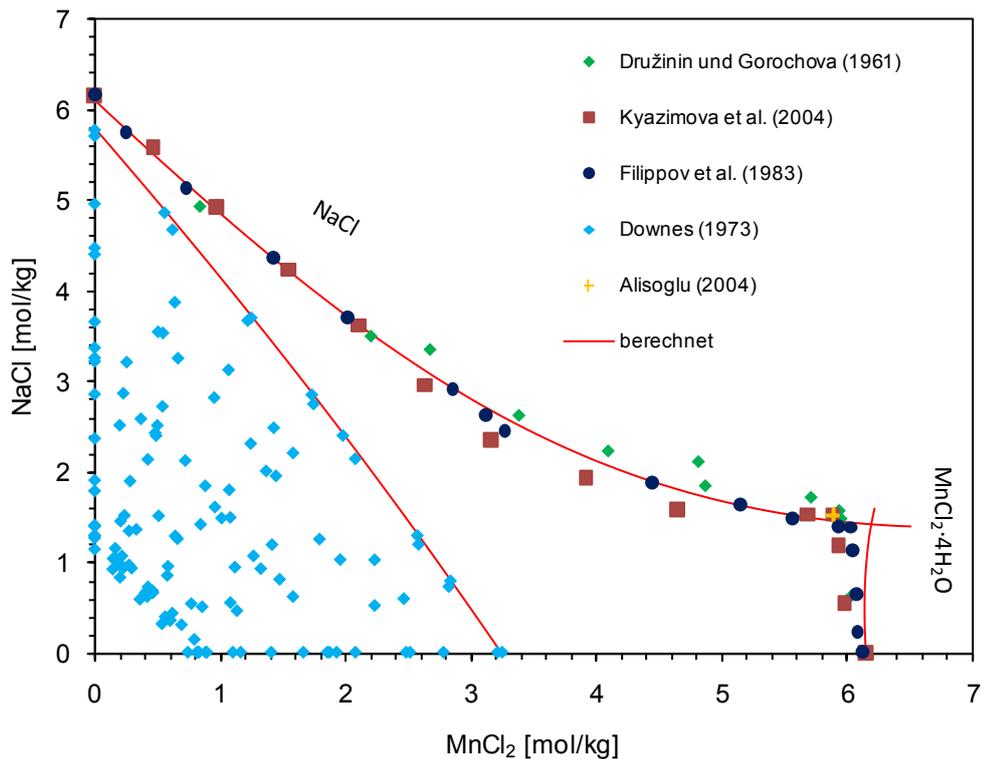
Kursive Werte wurden nicht berücksichtigt

Auf dieser Datengrundlage wurden folgende Ionenwechselwirkungskoeffizienten bestimmt:

$$\theta_{\text{Mn,Na}} = 0,04225$$

$$\Psi_{\text{Mn,Na,Cl}} = -0,01311$$

Hiermit lassen sich die Löslichkeitskurven und die Isoaktivitätslinien sehr gut wiedergeben.



**Abb. 5.6** Phasengleichgewicht im System  $\text{MnCl}_2\text{-NaCl-H}_2\text{O}$  bei 25 °C

#### 5.4 Das System $\text{MnCl}_2\text{-KCl-H}_2\text{O}$

Für dieses System lagen Untersuchungen der Phasengleichgewichte von PARILOVA und DRUŽININ (1968, 1969) sowie PETROV und SHEVCHUK (1979a) vor, wobei nur PARILOVA und DRUŽININ (1968, 1969) mehr als nur die invarianten Punkte angaben. Zum Vergleich lassen sich auch die Daten von SÜSS (1913) bei 28,4 °C heranziehen. Übereinstimmend wird neben KCl und  $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  vom Auftreten des Doppelsalzes  $\text{MnCl}_2 \cdot \text{KCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  berichtet (Tab. 5.3). SÜSS (1913) fand bei 28,4 °C zusätzlich  $\text{MnCl}_2 \cdot 2\text{KCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , für das es bei 25 °C bislang keinen Hinweis gibt.

Zur Lage der invarianten Punkte gehen die Angaben weit auseinander, besonders bezüglich des Koexistenzpunktes  $\text{KCl/MnCl}_2 \cdot \text{KCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ /gesättigte Lösung. Neben diesen Löslichkeitsuntersuchungen liegen einige isopiestic Messungen an „ $\text{K}_2\text{MnCl}_4$ “-Lösungen von ROBINSON und STOKES (1945) und potentiometrische Messungen von SARADA und ANATHASWAMY (1988) vor.

Die Optimierung der Ionenwechselwirkungskoeffizienten führt zu folgenden Ergebnissen:

$$\theta_{\text{Mn,K}} = -0,2494$$

$$\Psi_{\text{Mn,K,Cl}} = 0,008023$$

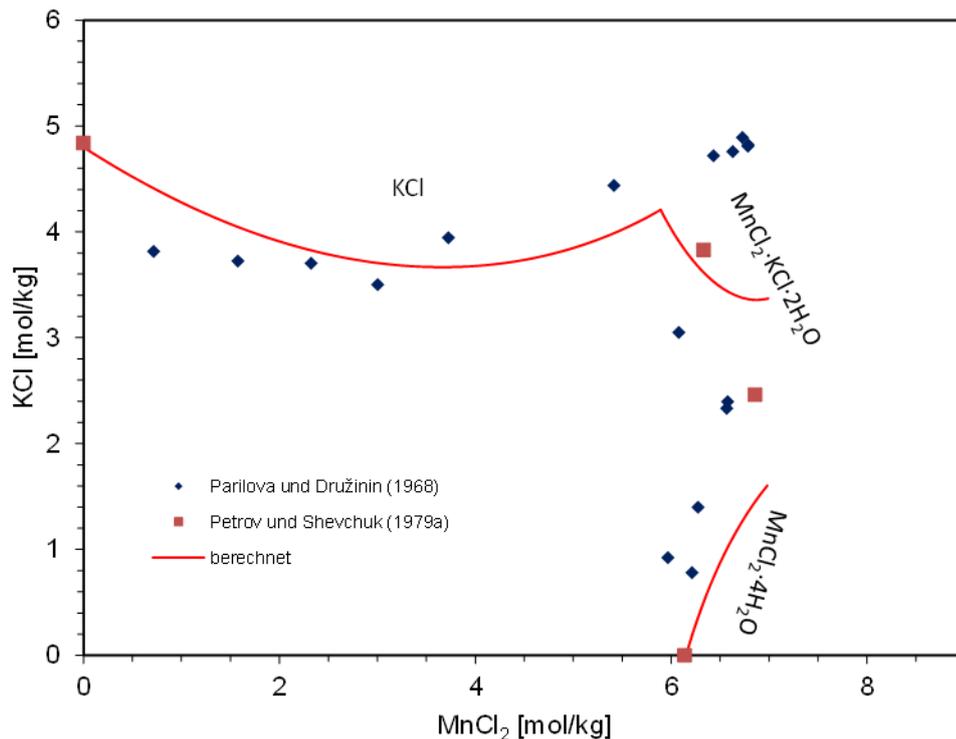
**Tab. 5.3** Invariante Punkte im System  $\text{MnCl}_2\text{-KCl-H}_2\text{O}$  bei 25 °C

Quelle	$\text{KCl} \leftrightarrow \text{MnCl}_2 \cdot \text{KCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$		$\text{MnCl}_2 \cdot \text{KCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	
	$\text{MnCl}_2$	KCl	$\text{MnCl}_2$	KCl
	[mol/kg]	[mol/kg]	[mol/kg]	[mol/kg]
PARILOVA und DRUŽININ (1969)	6,661	4,777	6,568	2,332
PETROV und SHEVCHUK (1979a)	6,333	3,830	6,857	2,459
SÜSS (1913) 28,4 °C	6,453*	3,885*	7,154	2,435

\* bei Süß tritt hier gleichzeitig auch  $\text{MnCl}_2 \cdot 2\text{KCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  auf

Hiermit lassen sich die streuenden Messdaten von PARILOVA und DRUŽININ (1968) nur befriedigend beschreiben. Während der Löslichkeitsast von Sylvin zumindest in Verlauf und Richtung richtig wiedergegeben wird, weicht die berechnete Kurve für  $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  deutlich ab. Es tritt sogar ein Bereich auf, in dem keine Phasensättigung berechnet werden kann. Es ist zu vermuten, dass bei hohen Manganchlorid-Konzentrationen eine Komplexbildung mit Chlorid oder sogar ein ternärer Komplex zwischen  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Cl}^-$  und  $\text{K}^+$  auftritt, der eine einfache Modellierung verhindert,

Hier wäre eine genauere Aufklärung über die Lage der invarianten Punkte hilfreich. Für das Doppelsalz  $\text{MnCl}_2 \cdot \text{KCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  wird  $\log K = 3,92 \pm 0,05$  bestimmt.



**Abb. 5.7** Phasengleichgewicht im System  $\text{MnCl}_2\text{-KCl-H}_2\text{O}$  bei 25 °C

## 5.5 Das System $\text{MnCl}_2\text{-MgCl}_2\text{-H}_2\text{O}$

Das Phasengleichgewicht in diesem System wurde von ZHELNIN und GORSHEIN (1971b) untersucht. Als Bodenkörper fanden sie neben  $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  drei Doppelsalze der Zusammensetzung  $2\text{MgCl}_2 \cdot \text{MnCl}_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{MgCl}_2 \cdot \text{MnCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{MgCl}_2 \cdot 2\text{MnCl}_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ . Angesichts der eng beieinander liegenden Übergangspunkte und der geringen Zahl der für die einzelnen Doppelsalze gefundenen Löslichkeitspunkte stellt sich die Frage, ob hier nicht in Wirklichkeit eine Reihe fester Lösungen der Zusammensetzung  $(\text{Mg},\text{Mn})\text{Cl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  und ggf. zusätzlich  $(\text{Mg},\text{Mn})\text{Cl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  vorliegt. Zur Ergänzung der Datengrunde wurde in unserem Labor eine Isoaktivitätskurve gemessen.

Auf dieser Datengrundlage wurden folgende Parameter optimiert:

$$\theta_{\text{Mn},\text{Mg}} = 0,3158$$

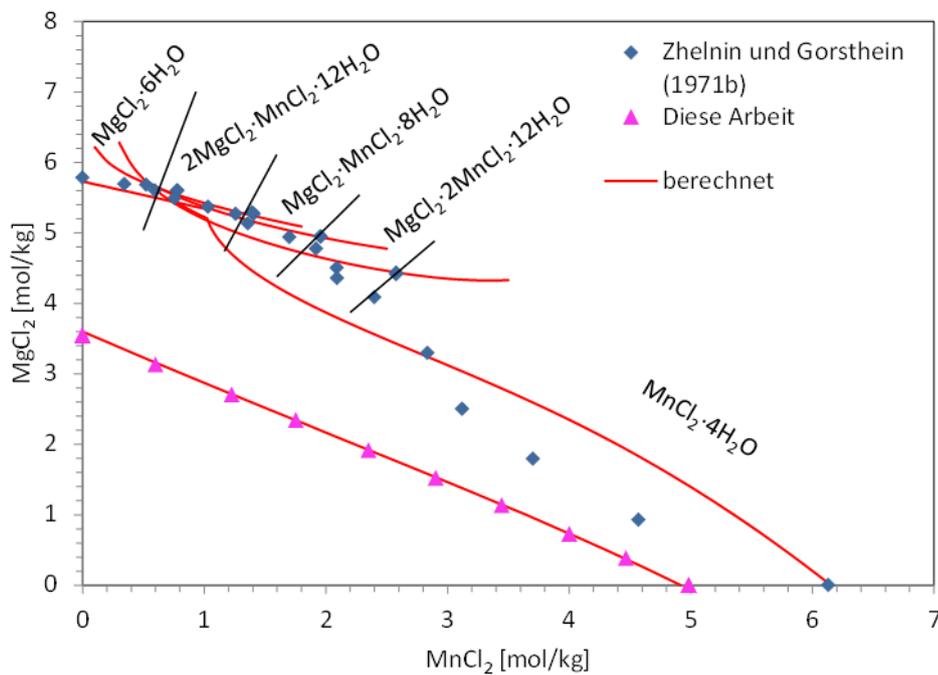
$$\Psi_{\text{Mn},\text{Mg},\text{Cl}} = -0,06202$$

Sie erlauben eine sehr gute Beschreibung der Isoaktivitätskurve und des Bischofit-Löslichkeitsastes. Die Löslichkeitskurve von  $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  wird aber nur unbefriedigend wiedergegeben. Für die drei Doppelsalze werden folgende Löslichkeitskonstanten bestimmt:

$$\log K (2\text{MgCl}_2 \cdot \text{MnCl}_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}) = 13,86 \pm 0,07$$

$$\log K (\text{MgCl}_2 \cdot \text{MnCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}) = 8,33 \pm 0,06$$

$$\log K (\text{MgCl}_2 \cdot 2\text{MnCl}_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}) = 11,1 \pm 0,1$$



**Abb. 5.8** Phasengleichgewicht im System  $\text{MnCl}_2\text{-MgCl}_2\text{-H}_2\text{O}$  bei 25 °C

## 5.6 Das System $\text{MnCl}_2\text{-CaCl}_2\text{-H}_2\text{O}$

Zu diesem System liegt eine Untersuchung von ZHELNIN und GORSHTAIN (1971a) vor. Neben den Randsalzen  $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  tritt im System zwischen einer  $\text{MnCl}_2$ -Konzentration von 0,826 und 2,787 mol/kg das Doppelsalz  $\text{CaCl}_2 \cdot \text{MnCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  auf. Um gerade auch ungesättigte Lösungen besser charakterisieren zu können, wurden in unserem Labor mehrere Isoaktivitätslinien aufgenommen.

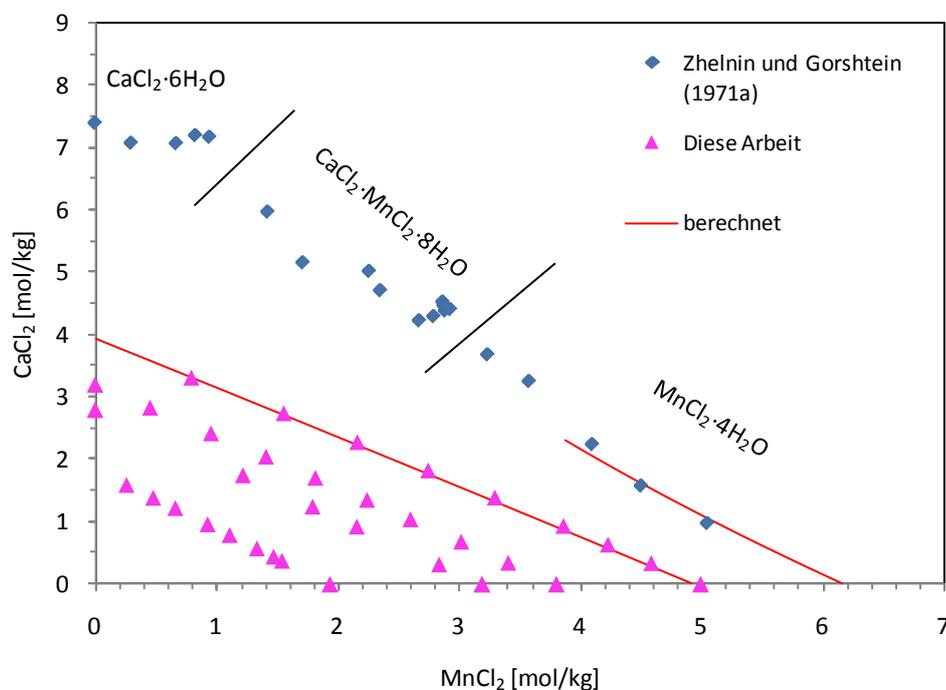
Zur Auswertung herangezogen wurden zunächst nur Daten zu Lösungen mit weniger als 4 mol/kg  $\text{CaCl}_2$ , der Grenze der Anwendbarkeit des Modells von HARVIE et al. (1984) für

CaCl<sub>2</sub>-Lösungen. Hiermit war es aber nicht möglich das korrespondierende System MnSO<sub>4</sub>-CaSO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O richtig zu beschreiben, so dass die Konzentrationsgrenze wie bei der Parameterbestimmung für Kobalt auf 2 mol/kg gesenkt wurde. Unter diesen Voraussetzungen wurde folgender Parametersatz erhalten:

$$\theta_{\text{Mn,Ca}} = -0,06360$$

$$\Psi_{\text{Mn,Ca,Cl}} = -0,004851$$

Hiermit lassen sich sowohl die Löslichkeitskurve von MnCl<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O im betrachteten Konzentrationsbereich als auch die Isoaktivitätskurven gut wiedergeben. Für das Doppelsalz CaCl<sub>2</sub>·MnCl<sub>2</sub>·8H<sub>2</sub>O wird log K = 7,4 ± 0,1 berechnet.



**Abb. 5.9** Phasengleichgewicht im System MnCl<sub>2</sub>-CaCl<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O bei 25 °C

## 5.7 Das System MnSO<sub>4</sub>-Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O

Dieses System wurde von CAVEN und JOHNSTON (1928), DRUŽININ und GOROCHOVA (1962), FILIPPOV et al. (1985d) sowie BENRATH (1929) untersucht. Die letztgenannte Quelle zeigt eine deutliche Abweichung zu den anderen und wird deshalb nicht zur Bestimmung der ternären Parametern genutzt. Im System tritt neben dem Randsalz Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>·10H<sub>2</sub>O die Doppel-

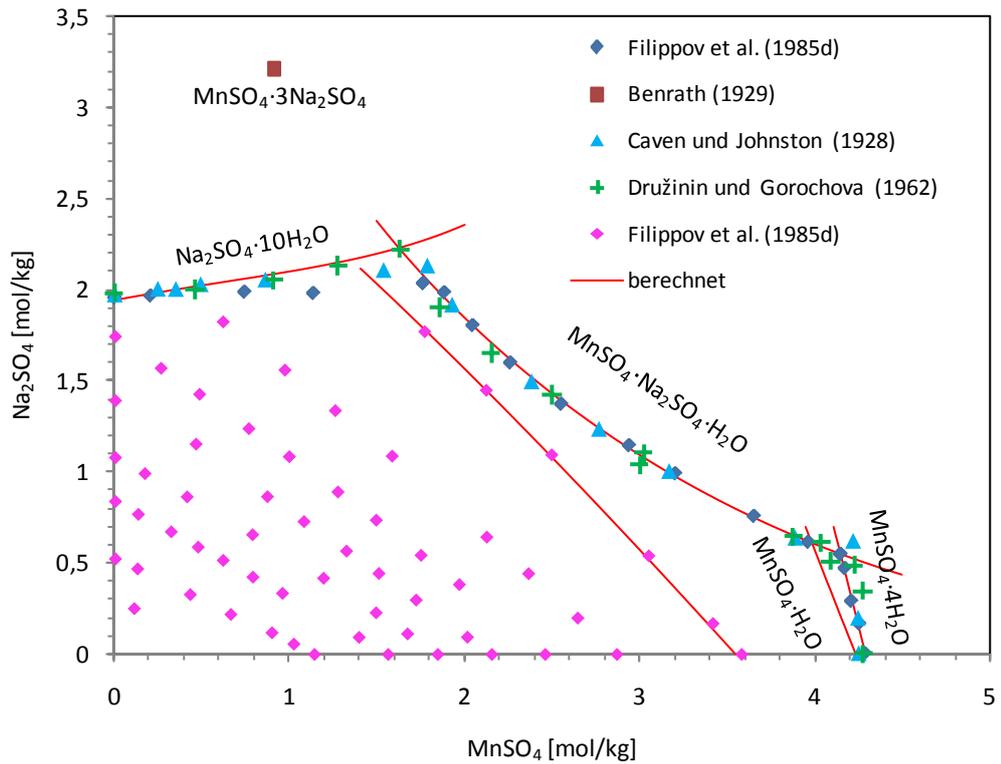
verbindung  $\text{MnSO}_4 \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  auf. Als zweites Randsalz fanden DRUŽININ und GOROCHOVA (1962)  $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , während CAVEN und JOHNSTON (1928) wie auch FILIPPOV et al. (1985d)  $\text{MnSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  angaben. Angesichts der sehr ähnlichen Löslichkeit dieser Verbindungen bei 25 °C sind beide Möglichkeiten plausibel. Die drei Arbeiten liefern bezüglich der gefundenen Sättigungskurven sehr ähnliche Ergebnisse, die gefundenen invarianten Punkte unterscheiden sich nur geringfügig. Weiterhin stehen für dieses System isopiestic Daten von FILIPPOV et al. (1985d) zur Verfügung.

Auf dieser Datengrundlage wurden folgende Parameter bestimmt:

$$\theta_{\text{Mn,Na}} = 0,04225$$

$$\Psi_{\text{Mn,Na,SO}_4} = -0,01597$$

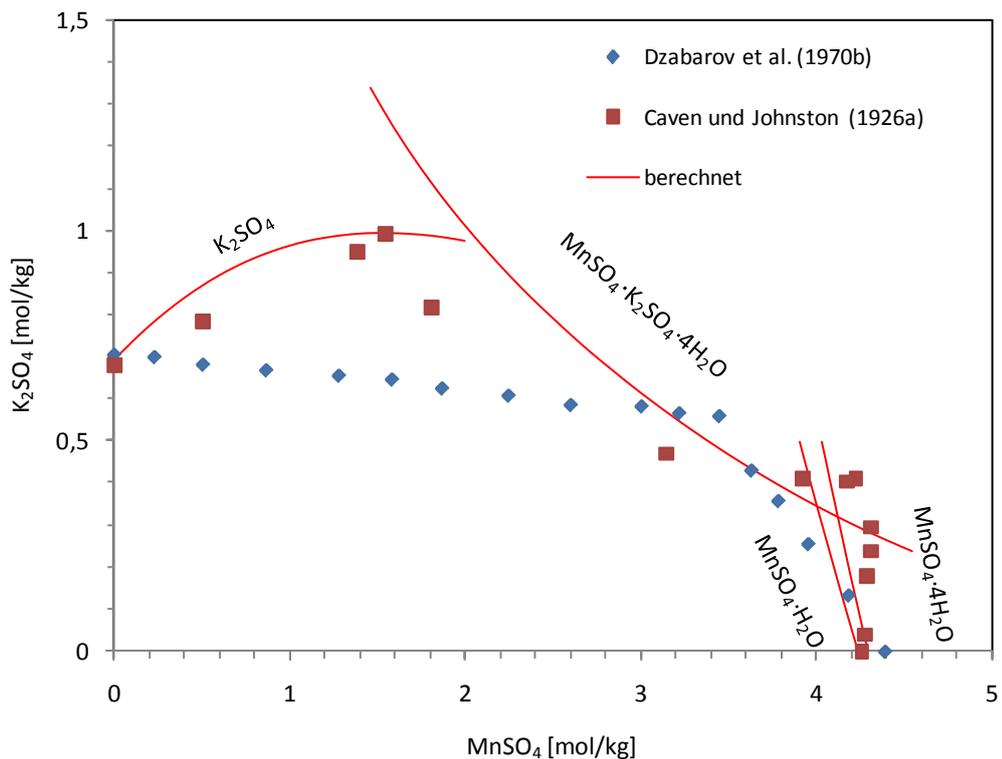
Hiermit lässt sich der Löslichkeitsast des  $\text{MnSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  sehr gut wiedergeben. Die hypothetische Löslichkeitskurve von  $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  liegt deutlich darunter und wird von zwei experimentellen Punkten, die im Gleichgewicht mit  $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  stehen sollten (DRUŽININ und GOROCHOVA 1962) annähernd erreicht. Wahrscheinlich haben auch DRUŽININ und GOROCHOVA (1962) bei kleineren  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ -Konzentrationen tatsächlich  $\text{MnSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  oder  $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  mit leichter löslichen Anteilen an  $\text{MnSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  in den Händen gehabt. Auf der anderen Seite des Diagramms weicht der Mirabilit-Ast mit steigender  $\text{MnSO}_4$ -Konzentration immer mehr von der experimentellen Kurve ab, mehr als 10 % Abweichung tritt jedoch nicht auf. Für das Doppelsalz  $\text{MnSO}_4 \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  wird eine Löslichkeitskonstante von  $\log K = -2,97 \pm 0,02$  bestimmt.



**Abb. 5.10** Phasengleichgewicht im System  $\text{MnSO}_4\text{-Na}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$  bei 25 °C

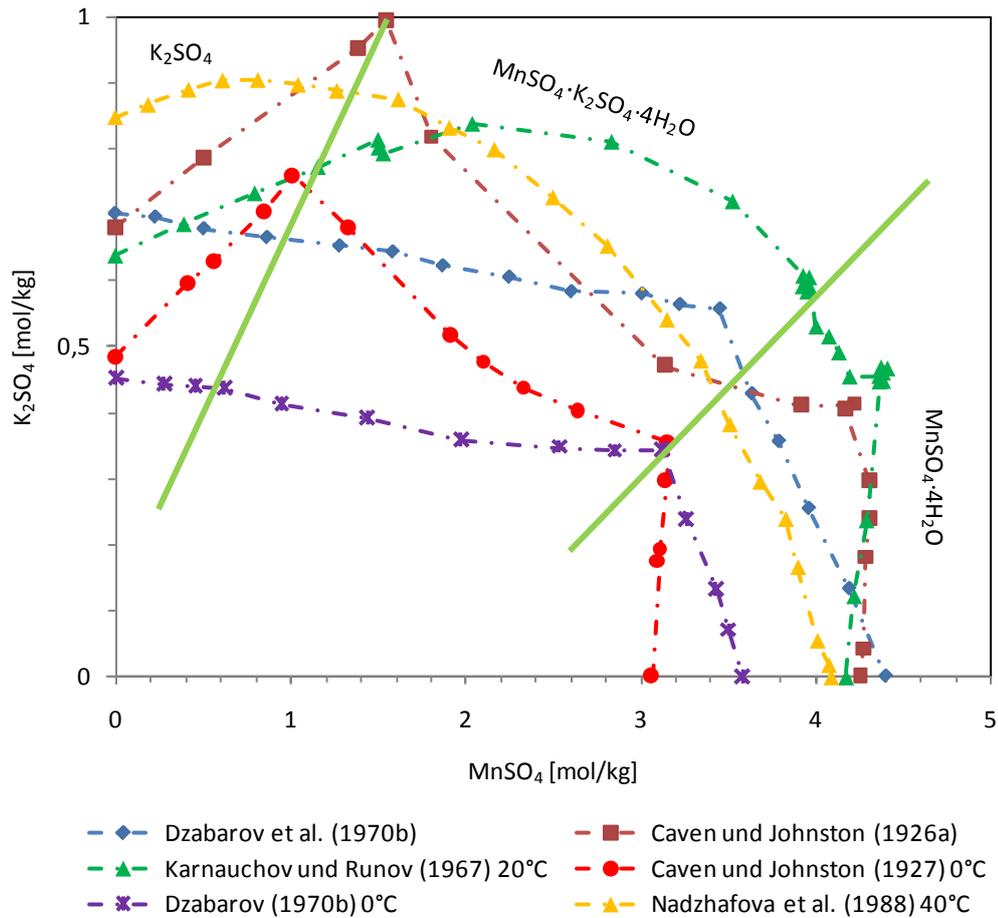
## 5.8 Das System $\text{MnSO}_4\text{-K}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$

Für dieses System lagen bei 25 °C Messreihen von DŽABAROV et al. (1970a,b) sowie von CAVEN und JOHNSTON (1926a) vor. Die Interpretation bereitete einige Schwierigkeiten, da die Formen der gefundenen Löslichkeitskurven einander völlig widersprachen. Zwar finden beide Arbeiten bei mittleren  $\text{MnSO}_4$ -Konzentrationen die Bildung eines Doppelsalzes  $\text{MnSO}_4\cdot\text{K}_2\text{SO}_4\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , jedoch herrscht Uneinigkeit darüber, ob die Löslichkeit des  $\text{K}_2\text{SO}_4$  mit zunehmender  $\text{MnSO}_4$ -Konzentration zunächst stark steigt oder leicht sinkt (Abb. 5.11).



**Abb. 5.11** Phasengleichgewicht im System  $\text{MnSO}_4\text{-K}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$  bei 25 °C

Interessanterweise liegen von beiden Autorengruppen auch Daten zur Löslichkeit bei 0° vor, weitere Hilfe könnten die Messungen von KARNAUCHOV und RUNOV (1967) bei 20 °C und von NADŽAFOVA et al. (1988) bei 40 °C geben. Die Messreihen von CAVEN und JOHNSTON (1927) wie auch von DŽABAROV et al. (1970a,b) geben bei beiden Temperaturen jeweils ein konsistentes Bild, d.h. die bei 25 °C gefundene Form findet sich auch mit jeweils kleineren Löslichkeiten bei 0 °C wieder, aber untereinander sind die Daten auch bei 0 °C nicht vergleichbar. Die Messungen von KARNAUCHOV und RUNOV (1967) bei 20 °C und von NADŽAFOVA et al. (1988) verwirren mehr als sie helfen, da sie jeweils eine neue zumal unstrukturierte Form der Löslichkeitskurven anbieten, die eine tiefergehende Ähnlichkeit zu CAVEN und JOHNSTON (1926a) oder zu DŽABAROV et al. (1970a,b) vermissen lassen. Das System wurde auch von BENRATH (1930) bei 30 °C untersucht. Er gab aber nur die Lage der invarianten Punkte an. Während der Koexistenzpunkt  $\text{K}_2\text{SO}_4/\text{MnSO}_4\cdot\text{K}_2\text{SO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$  in etwa mit CAVEN und JOHNSTON (1926a) übereinstimmt, liegt Benraths zweiter invarianter Punkt für  $\text{MnSO}_4\cdot\text{K}_2\text{SO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}/\text{Mn}$  dort, wo ihn auch DŽABAROV et al. (1970a,b) fanden.



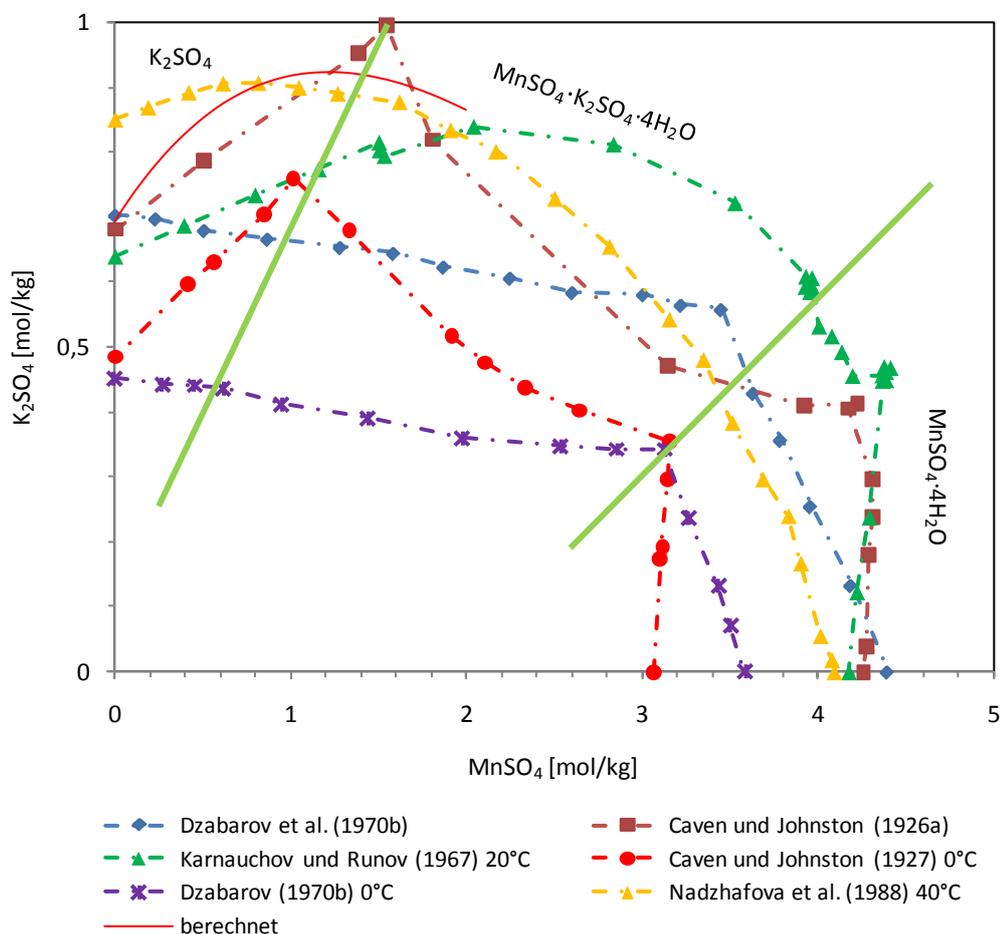
**Abb. 5.12** Phasengleichgewicht im System  $\text{MnSO}_4\text{-K}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$  bei 0 – 40 °C

Der Vergleich der Literaturdaten gibt also keine eindeutige Antwort über den „wahren Verlauf“ der Löslichkeitskurve. In einem ersten Schritt wurden deshalb all jene Daten von CAVEN und JOHNSTON (1926a) wie auch von DŽABAROV et al. (1970a,b) zur Parameterbestimmung herangezogen, die für Lösungen im Gleichgewicht mit den Randsalzen vorhanden waren. Das Ergebnis zeigt Abb. 5.13. Die Löslichkeit von  $\text{K}_2\text{SO}_4$  geht in  $\text{MnSO}_4$ -Lösungen eindeutig nach oben, ein Verhalten wie es auch in  $\text{CoSO}_4$ - oder  $\text{CuSO}_4$ -Lösungen gefunden wird. Obwohl beide Messreihen in die Parameterbestimmung einbezogen waren, ließen sich die Ergebnisse von DŽABAROV et al. (1970a,b) nicht reproduzieren. Wir gehen daher davon aus, dass der Untersuchung von CAVEN und JOHNSTON (1926a) größeres Vertrauen zukommt und verwenden für die endgültige Parameterbestimmung nur noch ihre Daten. Sie erhielten dann:

$$\theta_{\text{Mn,K}} = -0,2494$$

$$\Psi_{\text{Mn,K,SO}_4} = 0,07238$$

Hiermit ließen sich die Löslichkeitsäste von  $K_2SO_4$  wie auch von  $MnSO_4 \cdot 4H_2O$  gut wiedergeben (Abb. 5.11). Für das Doppelsalz  $MnSO_4 \cdot K_2SO_4 \cdot 4H_2O$  wird  $\log K = -4,2 \pm 0,3$  berechnet.



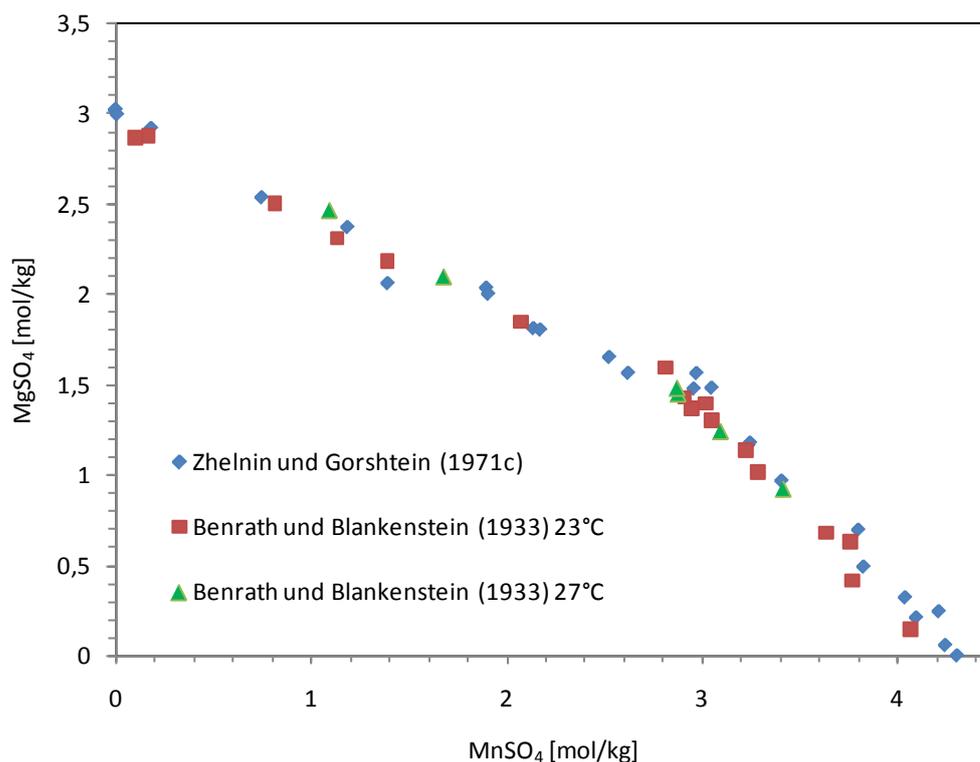
**Abb. 5.13** Phasengleichgewicht im System  $MnSO_4$ - $K_2SO_4$ - $H_2O$  bei 0 – 40 °C, erste Parameterbestimmung

## 5.9 Das System $MnSO_4$ - $MgSO_4$ - $H_2O$

Nach den Ergebnissen von ZHELNIN und GORSHTAIN (1971c) bilden Mangansulfat und Magnesiumsulfat bei 25 °C drei Reihen begrenzter Mischkristalle, mit den Zusammensetzungen:



Das System wurde auch von BENRATH und BLANKENSTEIN (1933) bei 23 und 27 °C untersucht, ihre Ergebnisse stimmen mit denen von ZHELNIN und GORSHTEIN (1971c) gut überein. Da thermodynamische Daten zu den Bodenkörpern fehlen, lassen sich diese Löslichkeitsmessungen nicht zur Bestimmung von Ionenwechselwirkungsparametern nutzen. Verwendbar sind hingegen die Dampfdruckbestimmungen von GUENDOZI et al. (2002), die mehrere Messreihen bei verschiedenen  $\text{MgSO}_4/\text{MnSO}_4$ -Verhältnissen vorlegten.



**Abb. 5.14** Phasengleichgewicht im System  $\text{MnSO}_4\text{-MgSO}_4\text{-H}_2\text{O}$  bei 25 °C

Auf dieser Datengrundlage wurden folgende Parameter bestimmt:

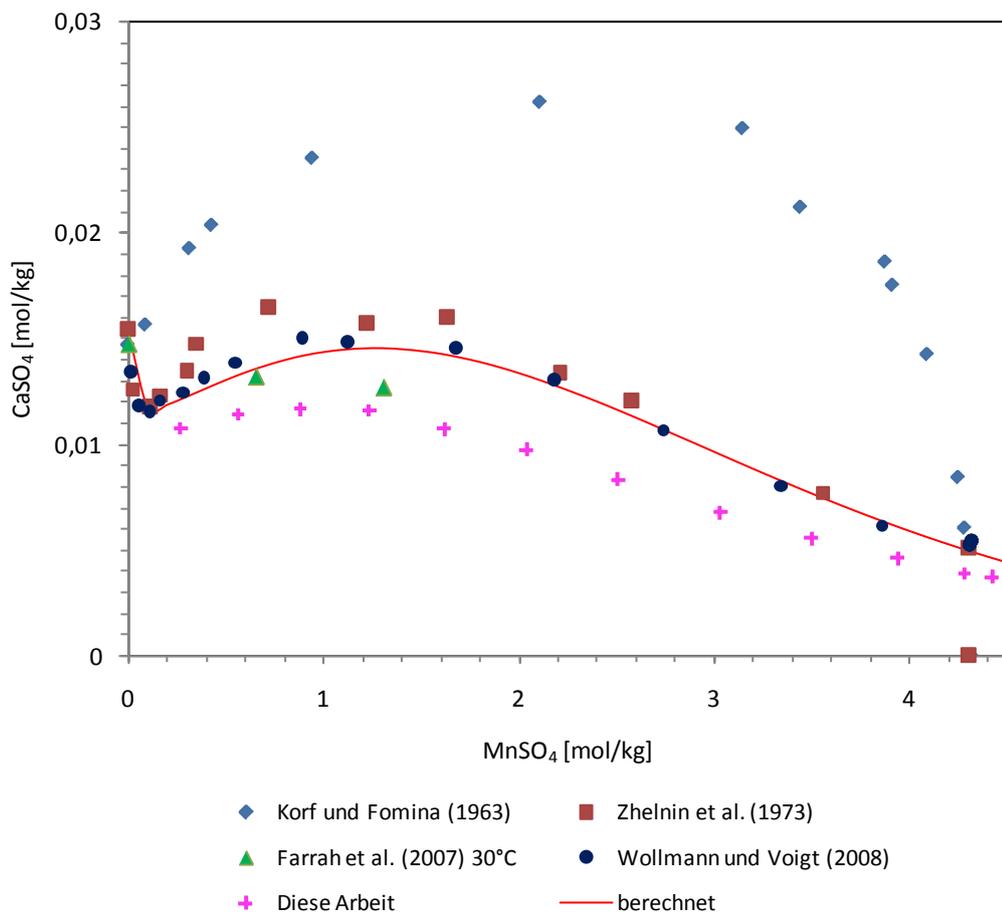
$$\theta_{\text{Mn,Mg}} = 0,3158$$

$$\Psi_{\text{Mn,Mg,SO}_4} = -0,1057$$

### 5.10 Das System $\text{MnSO}_4\text{-CaSO}_4\text{-H}_2\text{O}$

Dieses System wurde von KORF und FOMINA (1963), ZHELNIN et al. (1973), FARRAH et al. (2007) sowie von WOLLMANN und VOIGT (2008) untersucht. Einige ergänzende Messungen

wurden in unserem Labordurchgeführt. Als Bodenkörper tritt übereinstimmend Gips ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) auf. Im Vergleich der Datenreihen untereinander wie auch mit Messungen in analogen Systemen ( $\text{CoSO}_4$ ,  $\text{NiSO}_4$ ) wird deutlich, dass die Messungen von KORF und FOMINA (1963) deutlich zu hoch und die Messungen in unserem Labor zu niedrig ausfallen. Zur Parameterbestimmung werden daher nur die verbleibenden Datenreihen herangezogen.



**Abb. 5.15** Phasengleichgewicht im System  $\text{MnSO}_4\text{-CaSO}_4\text{-H}_2\text{O}$  bei 25 °C

Ausgehend von dieser Datenbasis ergeben sich folgende Ionenwechselwirkungskoeffizienten:

$$\theta_{\text{Mn,Ca}} = -0,06360$$

$$\Psi_{\text{Mn,Ca,SO}_4} = 0,01619$$

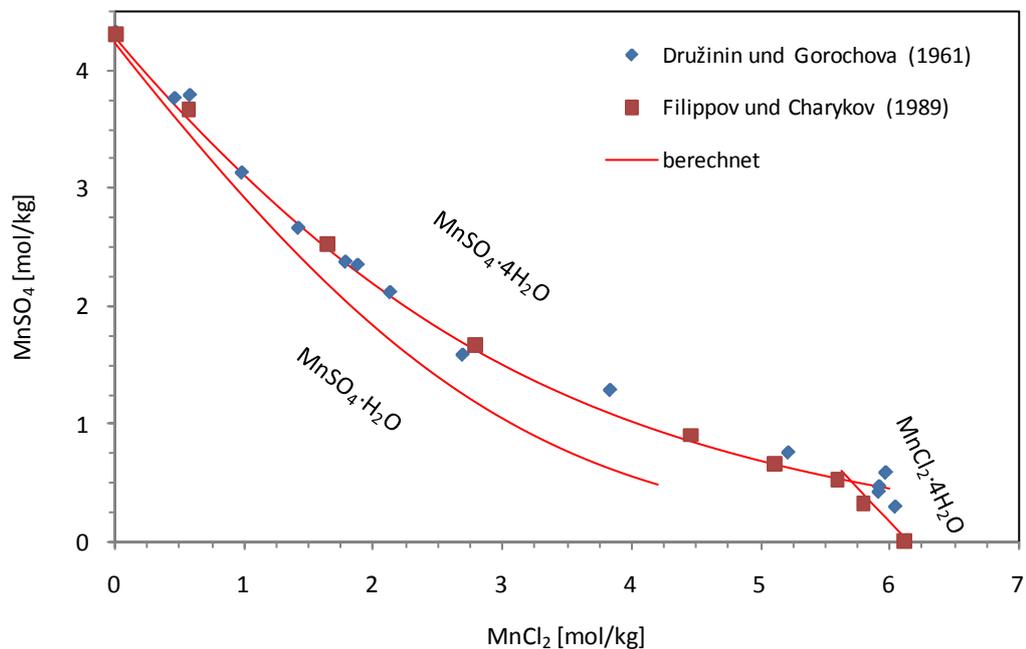
Hiermit werden die von ZHELNIN et al. (1973), FARRAH et al. (2007) sowie von WOLLMANN und VOIGT (2008) gefundenen Werte gut wiedergegeben.

## 5.11 Das System $\text{MnSO}_4\text{-MnCl}_2\text{-H}_2\text{O}$

Für dieses System liegen die beiden Löslichkeitsuntersuchungen von DRUŽININ und GOROCHOVA (1961) und FILIPPOV und CHARYKOV (1989) vor. Beide Arbeiten lieferten bezüglich der gefundenen Löslichkeiten weitgehend übereinstimmende Ergebnisse. DRUŽININ und GOROCHOVA (1961) gaben jedoch als löslichkeitsbestimmende Phase bei hohen Sulfat-Konzentrationen  $\text{MnSO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$  an, während FILIPPOV und CHARYKOV (1989)  $\text{MnSO}_4\cdot 4\text{H}_2\text{O}$  fanden. Die Parameterbestimmung erfolgte zunächst mit beiden Messreihen. Es wurde jedoch deutlich, dass die von DRUŽININ und GOROCHOVA (1961) angegebenen Messpunkte sich nicht durch an  $\text{MnSO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$  gesättigte Lösungen reproduzieren ließen. Sie wurden deshalb nicht weiter verwendet. Folgender Ionenwechselwirkungsparameter wurde ermittelt:

$$\Psi_{\text{Mn,Cl,SO}_4} = 0,01869$$

Hiermit ließen sich die Löslichkeitskurven für  $\text{MnCl}_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{MnSO}_4\cdot 4\text{H}_2\text{O}$  sehr gut wiedergeben. Es ist anzunehmen, dass DRUŽININ und GOROCHOVA (1961) möglicherweise Mangansulfat-Monohydrat als Bulk-Phase vorliegen hatten, aber ggf. noch mit leichter löslichen Anteilen an Tetrahydrat versetzt.



**Abb. 5.16** Phasengleichgewicht im System  $\text{MnCl}_2\text{-MnSO}_4\text{-H}_2\text{O}$  bei 25 °C

## 5.12 Übersicht

Die folgenden Tabellen fassen alle im Zuge dieser Arbeit erhaltenen thermodynamischen Parameter und Konstanten zu Kupfer(II) zusammen.

**Tab. 5.4** Binäre Ionenwechselwirkungskoeffizienten von Nickel

Ionenpaar	$\beta^{(0)}$	$\alpha^{(1)}$	$\beta^{(1)}$	$\alpha^{(2)}$	$\beta^{(2)}$	$C_\gamma$
$\text{Mn}^{2+} - \text{Cl}^-$	0,31123	2	2,0063			-0,006358
$\text{Mn}^{2+} - \text{SO}_4^{2-}$	0,21822	1,4	2,77359	12	-58,8293	0,00362

**Tab. 5.5** Ternäre Ionenwechselwirkungskoeffizienten von Kupfer(II)

Ionenpaar/ Ionentripel	$\Psi$	$\theta$
$\text{Mn}^{2+} - \text{Na}^+$		0,04225
$\text{Mn}^{2+} - \text{K}^+$		-0,2494
$\text{Mn}^{2+} - \text{Mg}^{2+}$		0,3158
$\text{Mn}^{2+} - \text{Ca}^{2+}$		-0,06360
$\text{Mn}^{2+} - \text{Na}^+ - \text{Cl}^-$	-0,01311	
$\text{Mn}^{2+} - \text{K}^+ - \text{Cl}^-$	0,008023	
$\text{Mn}^{2+} - \text{Mg}^{2+} - \text{Cl}^-$	-0,06202	
$\text{Mn}^{2+} - \text{Ca}^{2+} - \text{Cl}^-$	-0,004851	
$\text{Mn}^{2+} - \text{Na}^+ - \text{SO}_4^{2-}$	-0,01597	
$\text{Mn}^{2+} - \text{K}^+ - \text{SO}_4^{2-}$	0,07238	
$\text{Mn}^{2+} - \text{Mg}^{2+} - \text{SO}_4^{2-}$	-0,1057	
$\text{Mn}^{2+} - \text{Ca}^{2+} - \text{SO}_4^{2-}$	0,01619	
$\text{Mn}^{2+} - \text{Cl}^- - \text{SO}_4^{2-}$	0,01869	

**Tab. 5.6** Löslichkeitskonstanten kupferhaltiger Verbindungen

Verbindung	Reaktion	log K
MnCl <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O	MnCl <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O = Mn <sup>2+</sup> + 2Cl <sup>-</sup> + 4H <sub>2</sub> O	2,893
MnSO <sub>4</sub> ·5H <sub>2</sub> O	MnSO <sub>4</sub> ·5H <sub>2</sub> O = Mn <sup>2+</sup> + SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> + 5H <sub>2</sub> O	-1,684
MnSO <sub>4</sub> ·4H <sub>2</sub> O	MnSO <sub>4</sub> ·4H <sub>2</sub> O = Mn <sup>2+</sup> + SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> + 4H <sub>2</sub> O	-1,615
MnSO <sub>4</sub> ·H <sub>2</sub> O	MnSO <sub>4</sub> ·H <sub>2</sub> O = Mn <sup>2+</sup> + SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> + H <sub>2</sub> O	-1,410
MnCl <sub>2</sub> ·KCl·2H <sub>2</sub> O	MnCl <sub>2</sub> ·KCl·2H <sub>2</sub> O = Mn <sup>2+</sup> + K <sup>+</sup> + 3Cl <sup>-</sup> + 2H <sub>2</sub> O	3,92 ±0,05
MnCl <sub>2</sub> ·2MgCl <sub>2</sub> ·12H <sub>2</sub> O	MnCl <sub>2</sub> ·2MgCl <sub>2</sub> ·12H <sub>2</sub> O = Mn <sup>2+</sup> + 2 Mg <sup>2+</sup> + 6Cl <sup>-</sup> +12 H <sub>2</sub> O	13,86 ±0,07
MnCl <sub>2</sub> ·MgCl <sub>2</sub> ·8H <sub>2</sub> O	MnCl <sub>2</sub> ·MgCl <sub>2</sub> ·8H <sub>2</sub> O = Mn <sup>2+</sup> + Mg <sup>2+</sup> + 4Cl <sup>-</sup> +8 H <sub>2</sub> O	8,33 ±0,06
2MnCl <sub>2</sub> ·MgCl <sub>2</sub> ·12H <sub>2</sub> O	2MnCl <sub>2</sub> ·MgCl <sub>2</sub> ·12H <sub>2</sub> O = 2Mn <sup>2+</sup> + Mg <sup>2+</sup> + 6Cl <sup>-</sup> +12 H <sub>2</sub> O	11,1 ±0,1
MnCl <sub>2</sub> ·CaCl <sub>2</sub> ·8H <sub>2</sub> O	MnCl <sub>2</sub> ·CaCl <sub>2</sub> ·8H <sub>2</sub> O = Mn <sup>2+</sup> + Ca <sup>2+</sup> + 4Cl <sup>-</sup> +8 H <sub>2</sub> O	7,4 ±0,1
MnSO <sub>4</sub> ·Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O	MnSO <sub>4</sub> ·Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O = Mn <sup>2+</sup> +2SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> + 2 Na <sup>+</sup> + 2H <sub>2</sub> O	-2,97 ±0,02
MnSO <sub>4</sub> ·K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ·4H <sub>2</sub> O	MnSO <sub>4</sub> ·K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ·4H <sub>2</sub> O = Mn <sup>2+</sup> +2SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> + 2 K <sup>+</sup> + 4H <sub>2</sub> O	-4,2 ±0,3

## 6 Thermodynamisches Modell für Kobalt

### 6.1 Das binäre System $\text{CoCl}_2\text{-H}_2\text{O}$

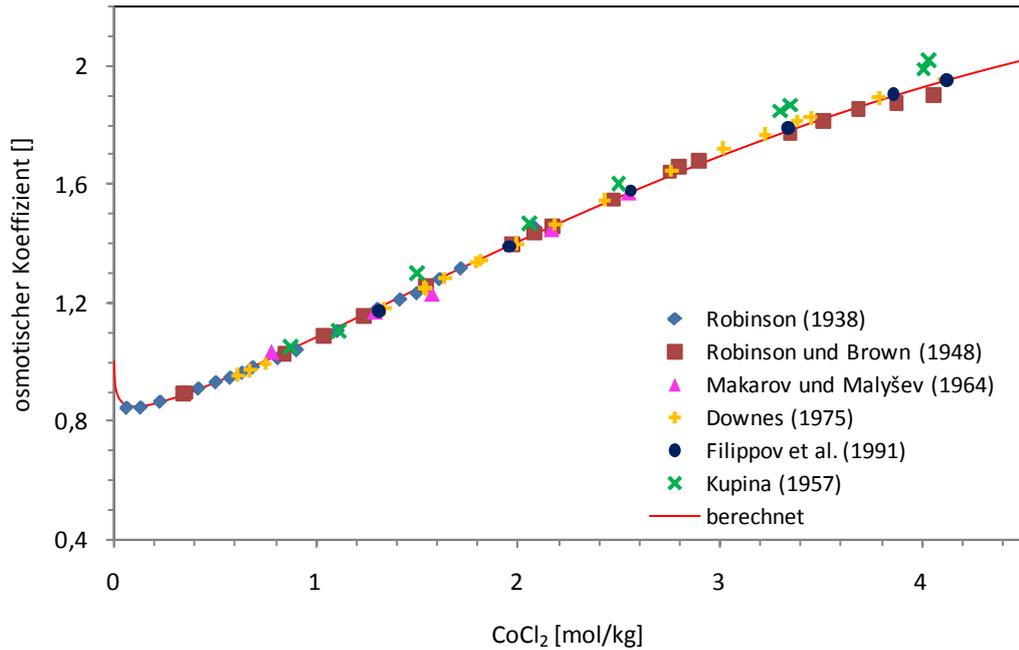
Zu diesem System liegen weitgehend übereinstimmende isopiestiche Messungen von ROBINSON (1938), ROBINSON und BROWN (1948), von MAKAROV und MALYŠEV (1964), DOWNES (1975) sowie FILIPPOV et al. (1991) vor (Tab. 6.1). Die direkten Dampfdruckmessungen von KUPINA (1957) weichen hiervon stark ab und werden nicht berücksichtigt. Von FROLOV et al. (1973) ist bekannt, dass sie ebenfalls Messungen in diesem System durchgeführt haben. Die dazugehörige Publikation ist zwar referenziert, scheint aber dauerhaft verloren zu sein<sup>2</sup>. Bei FILIPPOV et al. (1991) wurden nur die berechneten osmotischen Koeffizienten publiziert, nicht die Konzentrationen der Stammlösungen. Für die beiden ersten Messreihen lassen sich die Wasseraktivitäten aus den Konzentrationen der gleichzeitig eingesetzten reinen KCl-Lösungen rekonstruieren. Die auf diese Weise berechneten osmotischen Koeffizienten liegen geringfügig unter den von den Autoren tabellierten Werten.

**Tab. 6.1** Überblick über die isopiestiche Messungen zum System  $\text{CoCl}_2\text{-H}_2\text{O}$

Frühere Arbeit	Anzahl der Messpunkte	Methode	Konzentrationsbereich [mol/kg]
ROBINSON (1938)	19	isopiestic	0,059 – 2,08
ROBINSON und BROWN (1948)	18	isopiestic	0,34 – 3,69
KUPINA (1957)	9	Dampfdruck (direkt)	0,87 – 4,04
MAKAROV und MALYŠEV (1964)	17	isopiestic	0,076 – 4,36
DOWNES (1975)	19	isopiestic	0,61 – 4,12
FILIPPOV et al. (1991)	6	isopiestic	1,31 – 4,13

---

<sup>2</sup> Nach Information des Russischen Instituts für Wissenschaftlich-Technischen Informationen (VINITI) sind Bestände von 1987 und früher nicht mehr vorhanden.



**Abb. 6.1** Experimentelle und berechnete osmotische Koeffizienten wässriger CoCl<sub>2</sub>-Lösungen

Auf dieser Datengrundlage wurden die in Tab. 6.2 aufgeführten Ionenwechselwirkungskoeffizienten für CoCl<sub>2</sub> bestimmt. Mit ihrer Hilfe lassen sich die berücksichtigten isopiesticen Messdaten sehr gut nachvollziehen (Abb. 6.1).

**Tab. 6.2** Binäre Ionenwechselwirkungskoeffizienten für Kobaltchlorid

Ionenpaar	$\beta^{(0)}$	$\alpha^{(1)}$	$\beta^{(1)}$	$\alpha^{(2)}$	$\beta^{(2)}$	$C_\gamma$
Co <sup>2+</sup> - Cl <sup>-</sup>	0,37992	2	1,26949	-	-	-0,00675

### Löslichkeit von CoCl<sub>2</sub>

Bei 25 °C ist CoCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O die am schwersten lösliche Phase. Ab 51,3 °C geht die Phase in CoCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O über (COHEN-ADAD et al., 1968a). Abweichend hiervon fand BENRATH (1934b) bei 50 und 55 °C CoCl<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O, das sich langsam aus der mit CoCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O oder CoCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O gesättigten Lösung ausscheidet. Bei 25 °C wurde die Löslichkeit von CoCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O von einer Reihe Autoren untersucht. Einen Überblick gibt Tab. 6.3. Laut RARD (1992), ist davon auszugehen, dass die relativ große Streuung der Ergebnisse durch die Qualität des eingesetzten Kobaltchlorids bedingt ist. Die Messungen umfassen einen Bereich von 4,039 (ÉTARD, 1891) bis 4,454 mol/kg (DRUZHININ und MAKHANINOVA, 1980). Nur die Messung von ÉTARD (1891)

lässt sich als Ausreißer bezeichnen. Als Mittelwert erhalten wir  $4,317 \pm 0,030$  mol/kg. Die Unsicherheit ist deutlich größer als bei Nickelchlorid. Für diese Konzentration berechnen wir mit Hilfe der oben bestimmten Wechselwirkungsparameter eine mittleren Aktivitätskoeffizienten  $\gamma_{\pm} = 2,558$  und eine Wasseraktivität von 0,6284.

GREENSPAN (1977) und ROCKLAND (1960) fanden für die gesättigte Lösung eine Wasseraktivität von 0,6492 bzw. 0,64. POLLIO et al. (1996) dagegen bestimmten die Wasseraktivität der gesättigten Lösung zu 0,631 welches dem von MAKAROV und MALYŠEV (1964) für eine Kobaltchlorid-Konzentration von 4,357 mol/kg bestimmten Wert von 0,6300 nahe kommt. Der von uns berechnete Wert fügt sich somit gut in die Literaturdaten ein und führt zu einer Löslichkeitskonstante für  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  von

$$\log K(\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) = 2,521$$

**Tab. 6.3** Löslichkeit von  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  in Wasser bei 25 °C

<b>CoCl<sub>2</sub> [Gew.-%]</b>	<b>CoCl<sub>2</sub> [mol/kg]</b>	<b>Quelle</b>
34,40	4,039	ÉTARD (1891)
35,67	4,270	FILIPPOV et al. (1983)
35,67	4,271	FOOTE (1927)
35,72	4,280	FILIPPOV et al. (1985a)
35,73	4,281	FILIPPOV et al. (1991)
35,75	4,286	BURSA und STANISH-LEVITSKA (1980)
35,77	4,290	POLLIO et al. (1996)
35,80	4,295	ČERNOVA (1973)
35,87	4,308	BASSETT et al. (1930, 1932, 1937, 1939)
35,92	4,318	BENRATH (1934b)
35,98	4,329	OIKOVA (1979)
36,08	4,347	OSAKA und YAGINUMA (1928)
36,33	4,395	BENRATH (1927)
36,64	4,454	DRUZHININ und MAKHANINOVA (1980)
<b><u>35,92 ± 0,16</u></b>	<b><u>4,317 ± 0,030</u></b>	<b><u>Mittelwert</u></b>

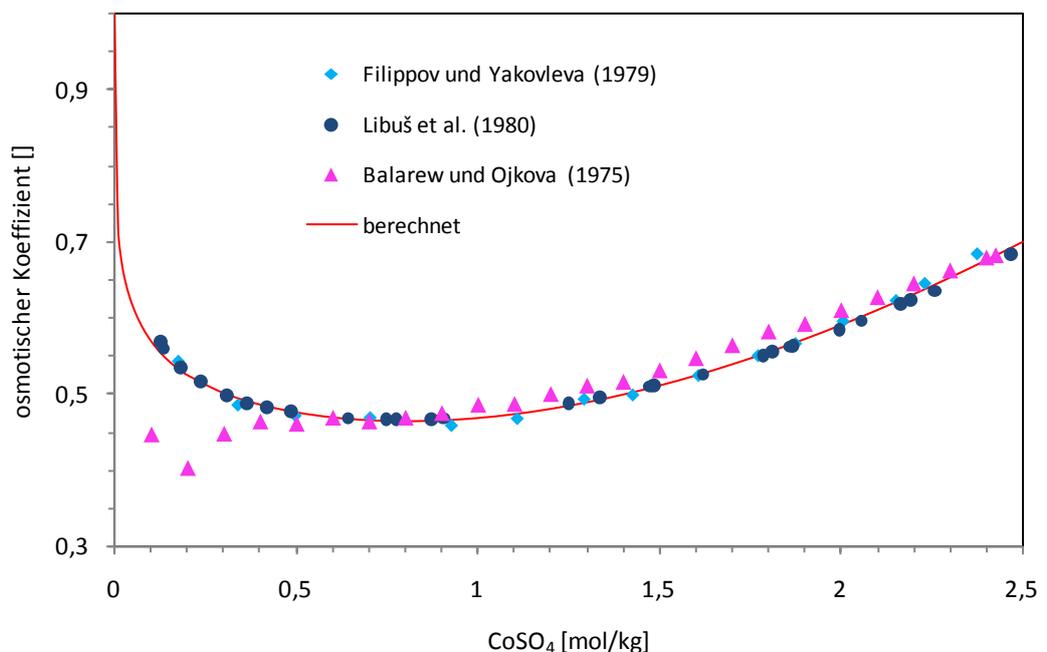
Kursive Werte wurden nicht berücksichtigt

## 6.2 Das binäre System $\text{CoSO}_4\text{-H}_2\text{O}$

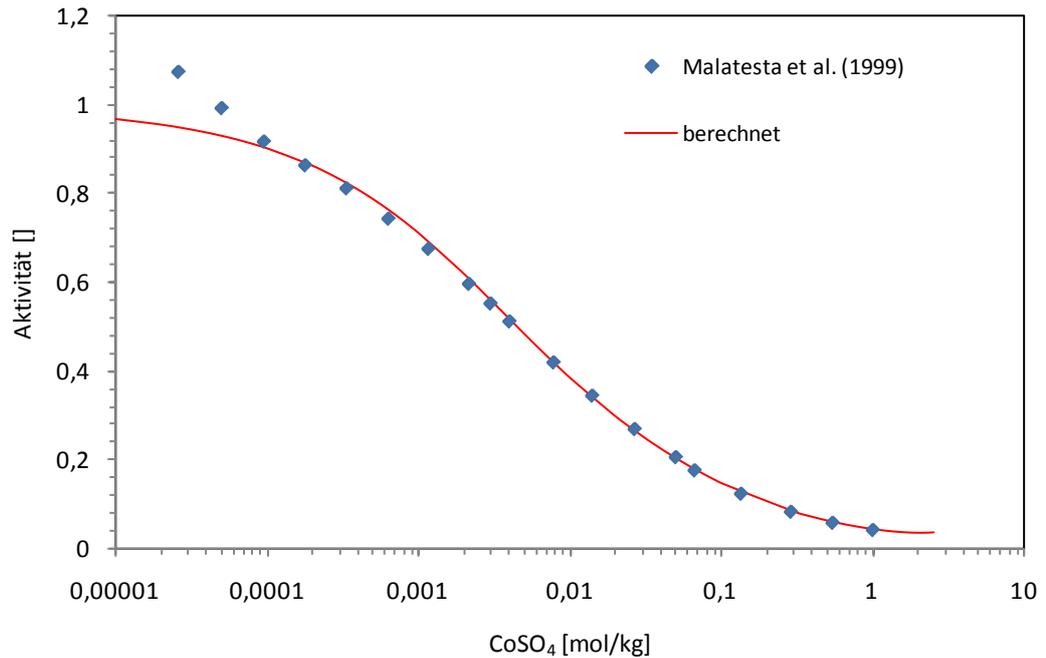
Lösungen von Kobaltsulfat wurden isopiestic (Tab. 6.4) und potentiometrisch (MALATESTA et al., 1999) untersucht. BALAREW und OJKOVA (1975) gaben bis auf wenige Ausnahmen nur glatt interpolierte Daten an, die im Bereich kleiner Konzentrationen stark streuen und in allen Konzentrationsbereichen erheblich von den Arbeiten von LIBUŠ et al. (1980) und FILIPPOV und YAKOVLEVA (1979) abweichen. Nur die beiden letzten Arbeiten wurden bei der Auswertung berücksichtigt. Die potentiometrischen Daten von MALATESTA et al. (1999) wurden bis auf die beiden Messungen bei den kleinsten gewählten Konzentrationen (Aktivitätskoeffizienten nahe bzw. über 1) vollständig übernommen.

**Tab. 6.4** Frühere Dampfdruckbestimmungen von  $\text{CoSO}_4$ -Lösungen bei 25,0 °C

Frühere Arbeit	Anzahl der Messpunkte	Methode	Konzentrationsbereich [mol/kg]
FILIPPOV und YAKOVLEVA (1979)	15	isopiestic	0,17 – 2,37
LIBUŠ et al. (1980)	28	isopiestic	0,13 – 2,47
BALAREW UND OJKOVA (1975)	25	isopiestic	etwa 0,1 – 2,5



**Abb. 6.2** Experimentelle und berechnete osmotische Koeffizienten von  $\text{CoSO}_4$ -Lösungen



**Abb. 6.3** Experimentelle und berechnete Aktivitätskoeffizienten von CoSO<sub>4</sub>-Lösungen

Auf dieser Datengrundlage wurden die in Tab. 6.5 dargestellten Ionenwechselwirkungskoeffizienten für CoSO<sub>4</sub> bestimmt. Mit ihrer Hilfe lassen sich die berücksichtigten isopiesticen und potentiometrischen Messdaten sehr gut nachvollziehen.

**Tab. 6.5** Binäre Ionenwechselwirkungskoeffizienten für Kobaltsulfat

Ionenpaar	$\beta^{(0)}$	$\alpha^{(1)}$	$\beta^{(1)}$	$\alpha^{(2)}$	$\beta^{(2)}$	$C_\gamma$
Co <sup>2+</sup> - SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0,19006	1,4	2,82728	12	-57,9017	0,00696

### Löslichkeit von Kobaltsulfat

Bei 25 °C steht eine gesättigte Lösung von Kobaltsulfat im stabilen Gleichgewicht mit CoSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O. Bei 43,3 °C spaltet das Heptahydrat ein Molekül Wasser ab und geht in das Hexahydrat CoSO<sub>4</sub>·6H<sub>2</sub>O über. Daten zu Löslichkeiten bei niedrigeren Temperaturen liegen für diese Verbindung nicht vor. Die in der Literatur gefundenen Daten zur Löslichkeit von CoSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O bei 25 °C sind in Tab. 6.6 zusammengefasst.

**Tab. 6.6** Löslichkeit von  $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  in Wasser bei 25 °C

<b>CoSO<sub>4</sub></b> <b>[Gew.-%]</b>	<b>CoSO<sub>4</sub></b> <b>[mol/kg]</b>	<b>Quelle</b>
26,80	2,362	LÄNGAUER (1933)
27,03	2,390	FILIPPOV et al. (1985a)
27,05	2,392	FILIPPOV und NOKHRIN (1985a)
27,09	2,398	BURSA und STANISH-LEVITSKA (1980)
27,16	2,406	CROCKFORD und BRAWLEY (1932)
27,17	2,407	ROHMER (1939b)
27,28	2,420	OIKOVA et al. (1976)
27,30	2,423	BLIDIN und ANDREEVA (1958)
27,30	2,423	ZHANG et al. (1989)
27,32	2,426	BALAREW und OIKOVA (1975)
27,33	2,426	BASSETT und HENSHALL (1950)
27,38	2,433	CAVEN und JOHNSTON (1928,1929)
27,45	2,441	CAVEN und GARDNER (1933)
28,00	2,509	SHEVCHUK und PAVLENKO (1971)
28,09	2,520	KLJACKO-GURVIČ und OGANDZANOVA (1935)
28,24	2,539	KOPPEL (1905)
<u>27,21 ±0,10</u>	<u>2,411 ±0,012</u>	<u>Mittelwert</u>

Kursive Werte wurden nicht berücksichtigt

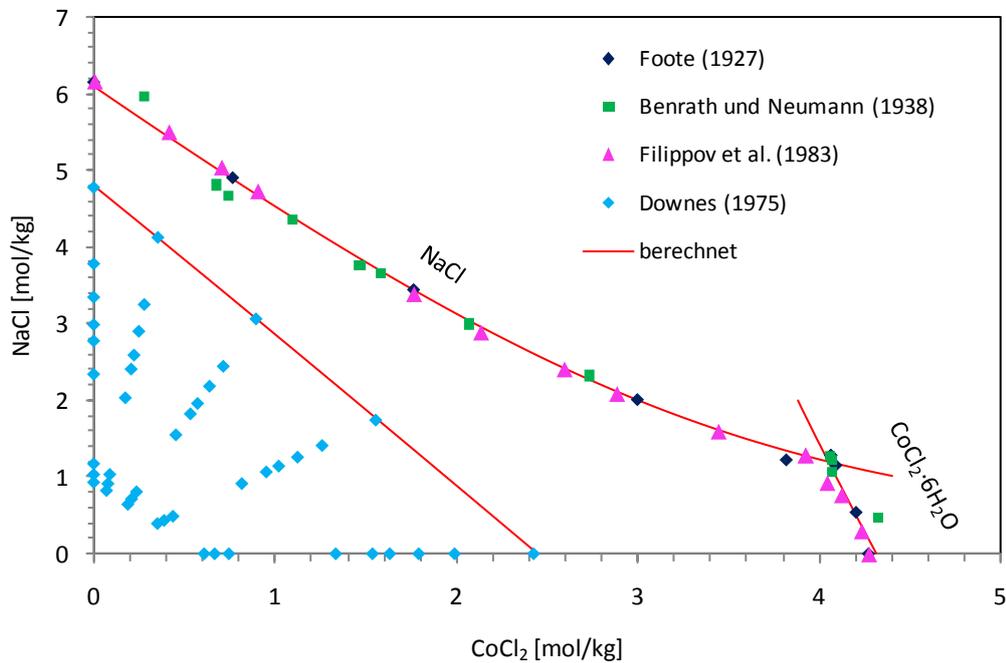
Von den angegebenen Werten fallen die Messwerte von KOPPEL (1905) wie auch von KLJACKO-GURVIC und OGANDZANOVA (1935) und SHEVCHUK und PAVLENKO (1971) als deutlich zu hoch heraus. Es ergibt sich nach kritischer Durchsicht ein Mittelwert von  $2,411 \pm 0,012$  mol/kg. Bei dieser Konzentration errechnet sich eine Wasseraktivität von 0,9428 und ein mittlerer Aktivitätskoeffizient  $\gamma_{\text{CoSO}_4} = 0,03434$ . Für die Löslichkeitskonstante des Kobaltsulfats erhält man dann:

$$\log K (\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}) = -2,343$$

### 6.3 Das System $\text{CoCl}_2$ - $\text{NaCl}$ - $\text{H}_2\text{O}$

Das Phasengleichgewicht im System  $\text{CoCl}_2$ - $\text{NaCl}$ - $\text{H}_2\text{O}$  wurde bei 25 °C durch FOOTE (1927), BENRATH und NEUMANN (1938) und schließlich von FILIPPOV et al. (1983) bei untersucht. Die

Ergebnisse stimmen gut miteinander überein. Im System treten nur die beiden binären Phasen Halit und  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  auf.



**Abb. 6.4** Phasengleichgewicht im System  $\text{CoCl}_2\text{-NaCl-H}_2\text{O}$  bei 25 °C

Die Messdaten von MAZZETTI (1926) bei 20 °C stimmen mit diesen Ergebnissen weitgehend überein werden aber wegen der Temperaturdifferenz nicht weiter berücksichtigt.

**Tab. 6.7** Invarianter Punkt des Systems Co-Na-Cl bei 25 °C

<b>CoCl<sub>2</sub></b> <b>[mol/kg]</b>	<b>NaCl</b> <b>[mol/kg]</b>	<b>Quelle</b>
3,92	1,29	FILIPPOV et al. (1983)
4,064	1,286	FOOTE (1927)
4,067	1,232	BENRATH und NEUMANN (1938)

Isopiestic Untersuchungen wurden von FROLOV et al. (1974) vorgenommen. Die Arbeit enthält keine Zahlenwerte für isopiestic Konzentrationen, sondern nur Auswertungen. Die Originaldaten scheinen verloren. Ein wichtiges Ergebnis war jedoch, dass die Isoaktivitätslinien Geraden darstellen. Weitere Untersuchungen stammen von DOWNES (1975). VENKA-

TESWARLU und ANANTHASWAMY (1989) bestimmten durch potentiometrische Messungen mit einer Natriumsensitiven Elektrode die mittlere Aktivität von NaCl in  $\text{CoCl}_2$ -NaCl-Lösungen.

Die Optimierung der Ionenwechselwirkungsparameter führte zu folgenden Werten:

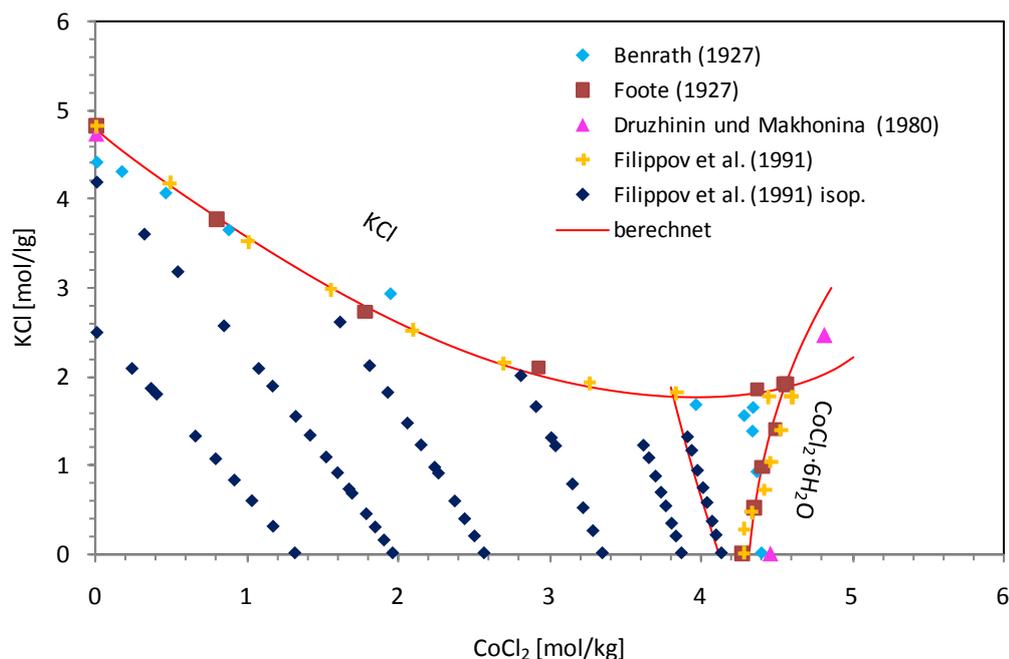
$$\theta_{\text{Co,Na}} = 0,07667$$

$$\Psi_{\text{Co,Na,Cl}} = -0,01242$$

Mit ihnen lassen sich die beobachteten Löslichkeiten (Abb. 6.4) wie auch die isopiesticen und potentiometrischen Messungen gut wiedergeben.

#### 6.4 Das System $\text{CoCl}_2$ -KCl- $\text{H}_2\text{O}$

Das System wurde von BENRATH (1927), FOOTE (1927), DRUZHININ und MAKHONINA (1980) und FILIPPOV et al. (1991) bei 25 °C untersucht. Im System treten nur die binären Verbindungen KCl (Sylvin) und  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  auf. Ein Doppelsalz wird erst ab 50 °C beobachtet (COHEN-ADAD und SAID, 1967). Die Ergebnisse der verschiedenen Arbeiten stimmen in weiten Konzentrationsbereichen gut miteinander überein, Abweichungen gibt es in der Nähe des invarianten Punktes KCl/ $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (Abb. 6.5).



**Abb. 6.5** Phasengleichgewicht im System  $\text{CoCl}_2$ -KCl- $\text{H}_2\text{O}$  bei 25 °C

ROBINSON und STOKES (1945) unternahmen Dampfdruckmessungen an verschiedenen konzentrierten Lösungen der Zusammensetzung  $\text{KCl}:\text{CoCl}_2 = 2:1$ . In der Veröffentlichung sind nur interpolierte Werte angegeben. Von SARADA und ANANTHASWAMY (1991) liegen potentiometrische Messungen vor.

Die Optimierung der Ionenwechselwirkungsparameter führte zu folgenden Werten:

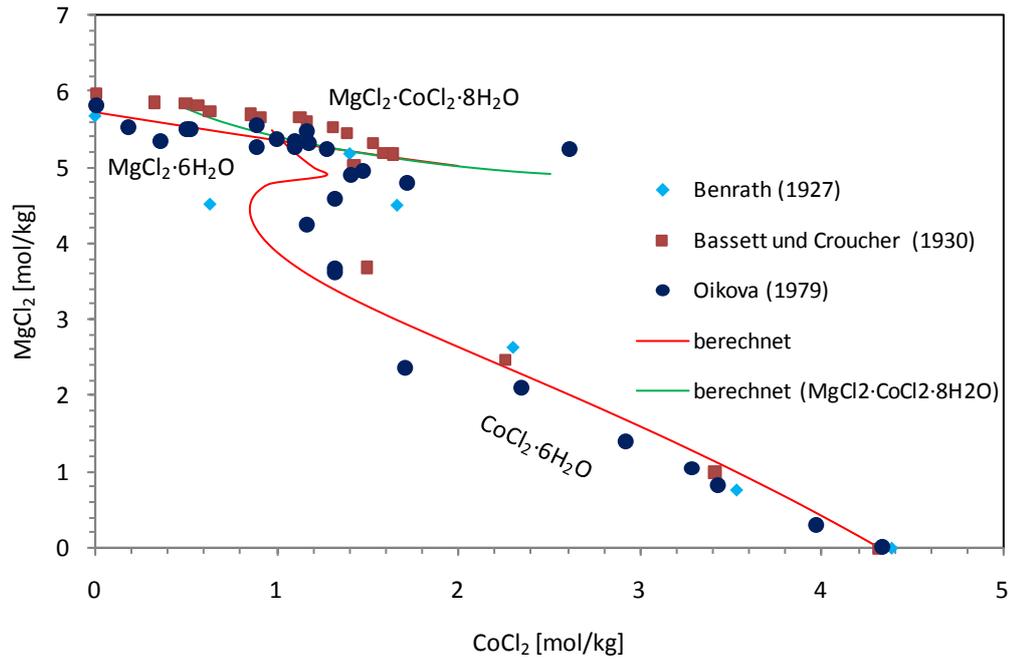
$$\theta_{\text{Co,K}} = 0,04407$$

$$\Psi_{\text{Co,K,Cl}} = -0,02899$$

Mit ihnen lassen sich die beobachteten Löslichkeiten (Abb. 6.5) wie auch die isopiestic und potentiometrischen Messungen gut wiedergeben. Geringfügige Abweichungen gibt es im Bereich der Löslichkeit des Kobaltchlorids. Der berechnete invariante Punkt liegt jedoch im Bereich der Literaturwerte.

## 6.5 Das System $\text{CoCl}_2\text{-MgCl}_2\text{-H}_2\text{O}$

Die Löslichkeitsverhältnisse im System wurden zuerst von BENRATH (1927) untersucht. In seinem Artikel sind nur die Lösungszusammensetzungen angegeben. Als einzige Information über die Bodenkörper ist angegeben, dass kein Doppelsalz auftritt. Die ausführlichere Studie von BASSETT und CROUCHER (1930) lieferte allerdings einen Nachweis für die Existenz einer Verbindung  $\text{CoCl}_2\cdot\text{MgCl}_2\cdot 8\text{H}_2\text{O}$ , die in einem schmalen Konzentrationsbereich auftritt. Die Daten von BASSETT und CROUCHER (1930) liegen im Bereich der Bischofit-Löslichkeitskurve um etwa 5 % höher als die Daten von OIKOVA (1979) oder BENRATH (1927).



**Abb. 6.6** Phasengleichgewicht im System  $\text{CoCl}_2\text{-MgCl}_2\text{-H}_2\text{O}$  bei 25 °C

Die folgende Tabelle fasst die Konzentrationswerte zusammen, an denen ein Phasengemisch in den Untersuchungen beobachtet wurde.

**Tab. 6.8** Phasenübergänge im System  $\text{CoCl}_2\text{-MgCl}_2\text{-H}_2\text{O}$

Quelle	$\text{MgCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CoCl}_2\cdot \text{MgCl}_2\cdot 8\text{H}_2\text{O}$		$\text{CoCl}_2\cdot \text{MgCl}_2\cdot 8\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CoCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$	
	$\text{CoCl}_2$ [mol/kg]	$\text{MgCl}_2$ [mol/kg]	$\text{CoCl}_2$ [mol/kg]	$\text{MgCl}_2$ [mol/kg]
BASSETT und CROUCHER (1930)	1,161	5,599	1,631	5,171
OIKOVA (1979)	1,088...1,157	5,271...5,486	2,602...1,715	4,810...5,245

Isopiestic Untersuchungen wurden von FROLOV et al. (1974) vorgenommen. Die dazugehörigen Daten finden sich allerdings in einer nicht zugänglichen Veröffentlichung (VINITI). Die Autoren geben an, dass der Verlauf der Isoaktivitätslinie des Systems  $\text{CoCl}_2\text{-MgCl}_2\text{-H}_2\text{O}$  geradlinig ist.

Die Optimierung der Ionenwechselwirkungsparameter führte zu folgenden Werten:

$$\theta_{\text{Co,Mg}} = 0,4951$$

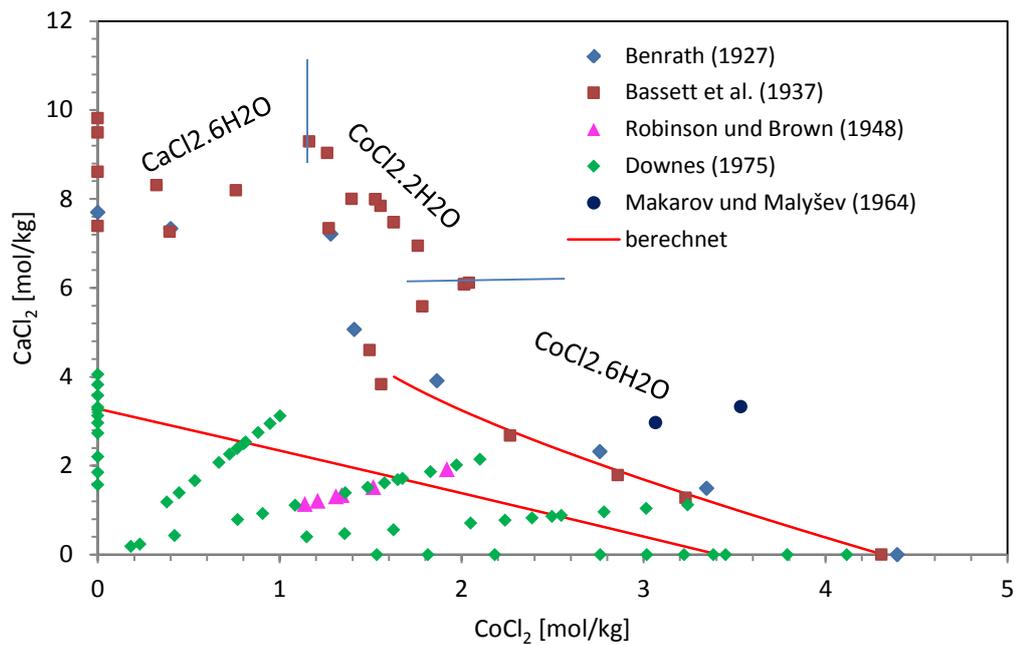
$$\Psi_{\text{Co,Mg,Cl}} = -0,09052$$

Die Modellierung der Löslichkeitskurven gelingt mit dem entwickelten Parametersatz gut. Dabei wird deutlich, dass die Löslichkeitskurve des Bischofites selbst dort zu richtigen Werten führt, wo eigentlich das Doppelsalz  $\text{CoCl}_2 \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  auftreten sollte. Es ist daher davon auszugehen, dass in diesem Bereich je nach Versuchsführung die eine oder andere Phase metastabil auftritt. Für das Doppelsalz  $\text{CoCl}_2 \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  wird eine Löslichkeitskonstante von  $\log K = 8,80 \pm 0,09$  erhalten. Unsicherheiten gibt es im Bereich der Löslichkeitskurve von  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  bei hohen  $\text{MgCl}_2$ -Konzentrationen. Hier streuen auch die Literaturwerte stark, so dass unklar bleibt, ob die berechnete Kurve den tatsächlichen Verlauf richtig wiedergibt.

## 6.6 Das System $\text{CoCl}_2$ - $\text{CaCl}_2$ - $\text{H}_2\text{O}$

Die Löslichkeitsverhältnisse im System wurden zuerst von BENRATH (1927) untersucht. ER-RATH (1927) fand neben Kobaltchlorid-Hexahydrat ( $c_{\text{CoCl}_2} \geq 1,41 \text{ mol/kg}$ ) nur eine Calciumchlorid-Tetrahydrat-Phase  $\alpha$ - $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  ( $c_{\text{CoCl}_2} \leq 1,282 \text{ mol/kg}$ ).

BASSETT et al. (1937) dagegen beobachten die  $\gamma$ -,  $\beta$ - und  $\alpha$ -Modifikation des Calciumchlorid-Tetrahydrats ( $c_{\text{CoCl}_2} \leq 1,527 \text{ mol/kg}$ ), weiterhin  $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ( $c_{\text{CoCl}_2} \leq 1,628 \text{ mol/kg}$ ), dann das Kobaltchlorid-Dihydrat ( $c_{\text{CoCl}_2} \leq 2,014 \text{ mol/kg}$  Wasser) und schließlich das Kobaltchlorid-Hexahydrat. Von ROBINSON und BROWN (1948), MAKAROV und MALYŠEV (1964) und DOWNES (1975) liegen isopiestic Messungen vor.



**Abb. 6.7** Phasengleichgewicht im System  $\text{CoCl}_2\text{-CaCl}_2\text{-H}_2\text{O}$  bei 25 °C

Für die Optimierung der Ionenwechselwirkungsparameter wurden nur Lösungen mit bis zu 4 mol/kg  $\text{CaCl}_2$  verwendet, der Grenze der Anwendbarkeit des Modells von HARVIE et al. (1984).

Die Optimierung der Ionenwechselwirkungsparameter führte zu folgenden Werten:

$$\theta_{\text{Co,Ca}} = -0,05267$$

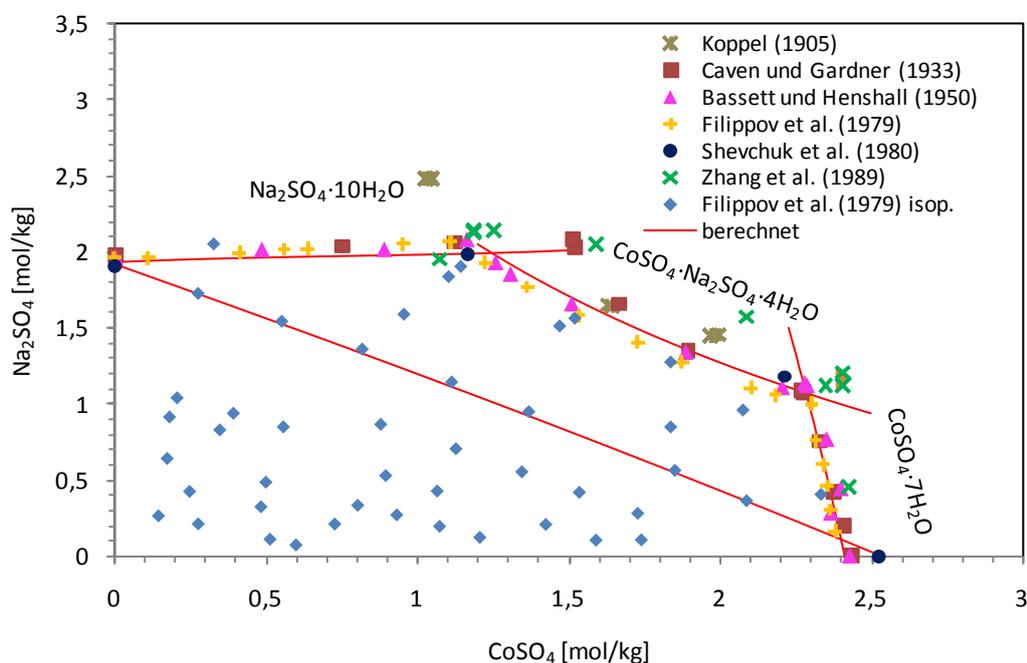
$$\Psi_{\text{Co,Ca,Cl}} = 0,0006961$$

Mit diesem Modell lassen sich die Löslichkeitskurven sehr gut und die isopiastischen Daten gut wiedergeben.

## 6.7 Das System $\text{CoSO}_4\text{-Na}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$

Das System wurde von KOPPEL (1905), CAVEN und GARDNER (1933), BASSETT und HENSHALL (1950), FILIPPOV et al. (1979), SHEVCHUK et al. (1980) und ZHANG et al. (1989) untersucht. Im System tritt neben den beiden Randsalzen  $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{NaCl}$  das Doppelsalz  $\text{CoSO}_4 \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  auf. Die Werte von KOPPEL (1905) weichen stark von den anderen Messreihen ab und werden bei der Auswertung nicht berücksichtigt. Bei der Bestim-

mung der Ionenwechselwirkungsparameter wurden zunächst nur die Ergebnisse zur Löslichkeit der beiden binären Salze einbezogen.



**Abb. 6.8** Phasengleichgewicht im System  $\text{CoSO}_4\text{-Na}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$  bei  $25^\circ\text{C}$

Für die zum Vorliegen des Doppelsalzes  $\text{CoSO}_4 \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  notwendige minimale bzw. maximale Kobaltsulfat-Konzentration (im Gemisch mit der Natriumsulfat-Dekahydrat-Phase bzw. mit der Kobaltsulfat-Heptahydrat-Phase) werden von den Autoren leicht variierende Werte gefunden:

**Tab. 6.9** Stabilitätsbereich von  $\text{CoSO}_4 \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

Quelle	$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CoSO}_4 \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$		$\text{CoSO}_4 \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	
	$\text{CoSO}_4$ [mol/kg]	$\text{Na}_2\text{SO}_4$ [mol/kg]	$\text{CoSO}_4$ [mol/kg]	$\text{Na}_2\text{SO}_4$ [mol/kg]
FILIPPOV et al. (1979)	1,108	2,066	2,299	0,999
SHEVCHUK et al. (1980)	1,169	1,989	2,216	1,186
CAVEN und GARDNER (1933)	1,510	2,092	2,275	1,075
ZHANG et al. (1989)	1,183	2,144	2,402	1,121

Das System wurde von FILIPPOV et al. (1979) auch mittels isopiestic Messungen untersucht. Eine weitere Arbeit stammt von FROLOV et al. (1976). Die Arbeit wird in ŽIGUNOVA und FROLOV (1980) besprochen und ausgewertet, das Original ist aber nicht beschaffbar und wahrscheinlich verloren. Als wesentliche Aussage kann aus ŽIGUNOVA und FROLOV (1980) entnommen werden, dass das System  $\text{CoSO}_4\text{-Na}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$  keine linearen Isoaktivitätslinien aufweist.

Die Optimierung der Ionenwechselwirkungsparameter führte zu folgenden Werten:

$$\theta_{\text{Co,Na}} = 0,07667$$

$$\Psi_{\text{Co,Na,SO}_4} = -0,02064$$

Mit ihnen lassen sich die beobachteten Löslichkeiten (Abb. 6.4) wie auch die isopiestic und potentiometrischen Messungen gut wiedergeben. Für das Doppelsalz  $\text{CoSO}_4\cdot\text{Na}_2\text{SO}_4\cdot 4\text{H}_2\text{O}$  wird eine Löslichkeitskonstante von  $\log K = -3,32 \pm 0,03$  berechnet.

## 6.8 Das System $\text{CoSO}_4\text{-K}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$

Das System wurde bei 25 °C untersucht von CAVEN und JOHNSTON (1928,1929), BENRATH (1932a), BORBIEVA et al. (1969), SHEVCHUK und PAVLENKO (1970), BASIKHINA und DRUZHININ (1974), KUČAROV et al. (1978), SHEVCHUK et al. (1979) und FILIPPOV und YAKOVLEVA (1979). Im System tritt neben den beiden Randsalzen  $\text{K}_2\text{SO}_4$  und  $\text{CoSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$  über einen weiten Konzentrationsbereich das Doppelsalz  $\text{K}_2\text{SO}_4\cdot\text{CoSO}_4\cdot 6\text{H}_2\text{O}$  auf. Die Ergebnisse der verschiedenen Autoren stimmen weitgehend überein, wenn es auch einige wenige abseits liegende Messpunkte bei BORBIEVA et al. (1969) sowie SHEVCHUK et al. (1979) gibt (Abb. 6.9).

Für die Stabilität des Doppelsalzes wurden die in Tab. 6.10 dargestellten Konzentrationsbereiche gefunden. Die Optimierung der Parameter führte zu folgenden Werten:

$$\theta_{\text{Co,K}} = 0,04407$$

$$\Psi_{\text{Co,K,SO}_4} = -0,04222$$

Mit ihnen lassen sich die Existenzbereiche der Randsalze innerhalb der experimentellen Streuung gut wiedergeben. Für das Doppelsalz  $\text{CoSO}_4\cdot\text{K}_2\text{SO}_4\cdot 6\text{H}_2\text{O}$  wird eine Löslichkeitskonstante von  $\log K = -5,17 \pm 0,04$  bestimmt.

**Tab. 6.10** Gefundene Existenzbereiche von  $K_2SO_4 \cdot CoSO_4 \cdot 6H_2O$

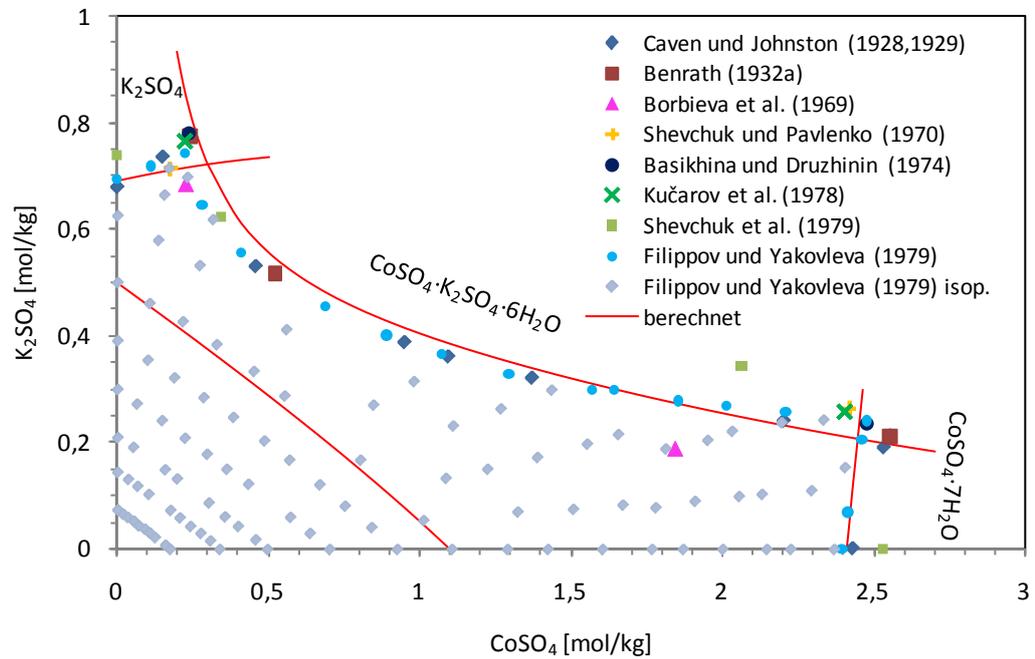
Quelle	$K_2SO_4 \leftrightarrow$ $CoSO_4 \cdot K_2SO_4 \cdot 6H_2O$		$CoSO_4 \cdot K_2SO_4 \cdot 6H_2O \leftrightarrow$ $CoSO_4 \cdot 7H_2O$	
	$CoSO_4$ [mol/kg]	$K_2SO_4$ [mol/kg]	$CoSO_4$ [mol/kg]	$K_2SO_4$ [mol/kg]
BORBIEVA et al. (1969)	0,226	0,686	1,844	0,189
SHEVCHUK et al. (1979)	0,344	0,624	2,060	0,344
FILIPPOV und YAKOVLEVA (1979)	0,226	0,742	2,473	0,240
KUČAROV et al. (1978)	0,223	0,765	2,406	0,255
BASIKHINA und DRUZHININ (1974)	0,239	0,780	2,481	0,234
SHEVCHUK und PAVLENKO (1970)	0,175	0,714	2,418	0,266
CAVEN und JOHNSTON (1928)	0,239	0,780	2,557	0,212

## 6.9 Das System $CoSO_4$ - $MgSO_4$ - $H_2O$

Das Phasengleichgewicht in diesem System wurde von BALAREV et al. (1973b) sowie von SHKROBOT und SHEVCHUK (1981) untersucht. Im System bildet sich eine unterbrochene Reihe fester Lösungen der Zusammensetzung  $(Co,Mg)SO_4 \cdot 7H_2O$  (BALAREV et al., 1973b; OIKOVA et al., 1976; OIKOVA, 1979). Es existiert ein eutektischer Punkt, an dem die gesättigte Lösung mit zwei unterschiedlich zusammengesetzten festen Lösungen im Gleichgewicht steht (SHKROBOT und SHEVCHUK, 1981; CHRISTOV, 1994). Eine Bestimmung von Ionenwechselwirkungen ist ohne Kenntnis der thermodynamischen Eigenschaften der festen Lösungen nicht möglich.

Für dieses System wurden von OIKOVA et al. (1976) isopiestic Messungen vorgenommen. Leider finden sich in der Veröffentlichung keine Daten, sondern nur Diagramme. Auch bei ŽIGUNOVA und FROLOV (1980) finden sich keine Daten, sondern nur Auswertungen früherer, im Original nicht mehr verfügbarer Daten von Frolov. Beide Autorengruppen geben an, dass die Isoaktivitätslinien des  $CoSO_4$ - $MgSO_4$ -Systems Geraden darstellen, also der Zdanovskij-Regel unterliegen. Bei Abwesenheit anderer Informationen ist es dann möglich, die Eigenschaften von Mischlösungen durch Interpolation der binären Randsysteme abzuschätzen. Für die Parameterbestimmung wird daher ein „künstlicher“ Datensatz isoaktiver Mischlösungen erzeugt. Hierzu werden zwei Lösungen von  $CoSO_4$  und  $MgSO_4$  mit gleicher Wasseraktivität ausgesucht. Alle Lösungen, die sich durch stöchiometrische Mischung dieser

Lösung erzeugen lassen, haben die gleiche Wasseraktivität und liegen im Phasendiagramm auf einer Geraden.



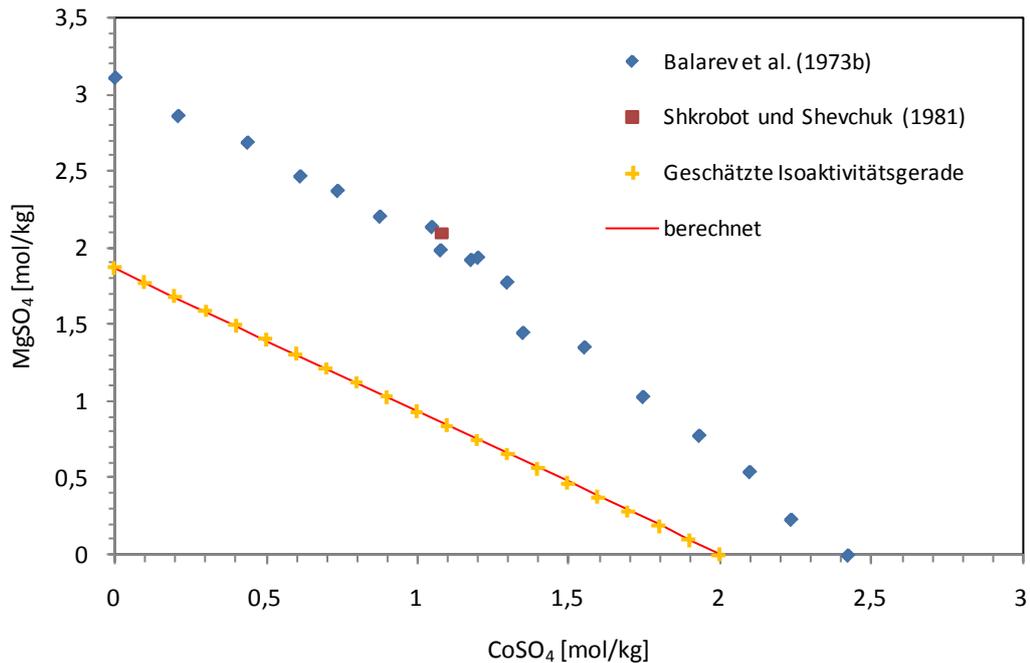
**Abb. 6.9** Phasengleichgewicht im System  $\text{CoSO}_4\text{-K}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$  bei  $25\text{ °C}$

Die Optimierung der Wechselwirkungsparameter führte zu folgenden Ergebnissen:

$$\theta_{\text{Co,Mg}} = 0,4951$$

$$\Psi_{\text{Co,Mg,SO}_4} = -0,2559$$

Hiermit lässt sich die experimentelle Isoaktivitätskurve sehr gut nachvollziehen.



**Abb. 6.10** Phasengleichgewicht im System CoSO<sub>4</sub>-MgSO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O bei 25°

### 6.10 Das System CoSO<sub>4</sub>-CaSO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O

Zur Löslichkeit von Calciumsulfat in Kobaltsulfat-Lösungen lagen bislang Daten nur von UM-ETSU et al. (1989) in einem sehr eingeschränkten Konzentrationsbereich vor. Sie wurden durch eigene Messungen im GRS-Labor ergänzt. Parallel liefen jedoch Untersuchungen an der TU Freiberg, die in WOLLMANN und VOIGT (2008) veröffentlicht sind (Abb. 6.11). Wir geben diesen Messdaten wegen ihrer höheren internen Konsistenz den Vorzug.

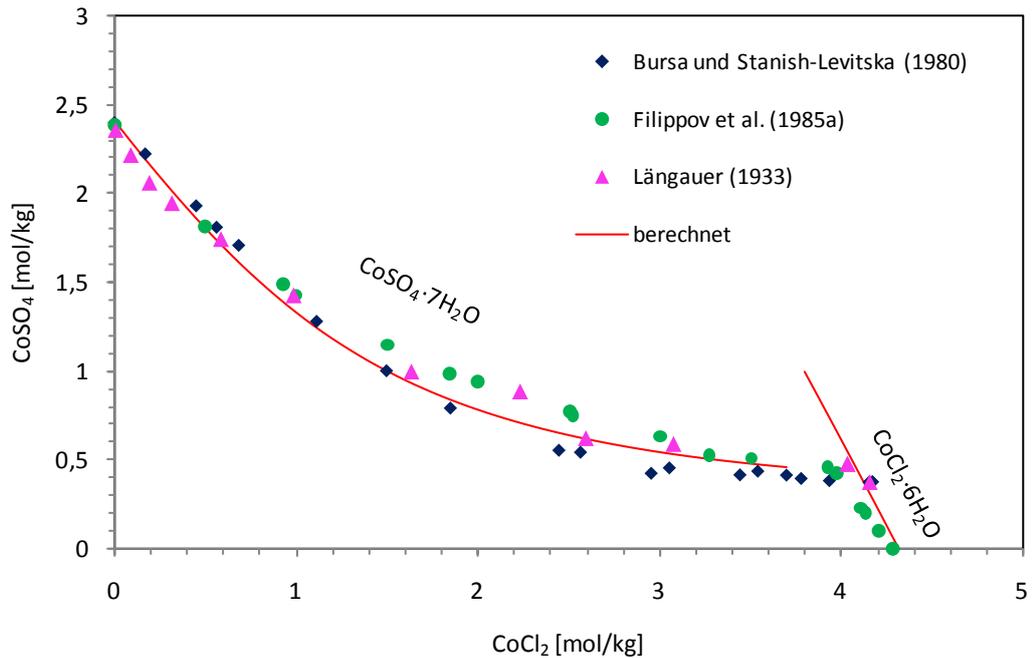
Auf dieser Datengrundlage wurden folgende Ionenwechselwirkungen optimiert:

$$\theta_{\text{Co,Ca}} = -0,05267$$

$$\Psi_{\text{Co,Ca,SO}_4} = -0,01126$$

Hiermit lassen sich Löslichkeitsdaten sehr gut wiedergeben.





**Abb. 6.12** Phasengleichgewicht im System  $\text{CoCl}_2\text{-CaSO}_4\text{-H}_2\text{O}$  bei 25 °C

## 6.12 Übersicht

Die folgenden Tabellen fassen alle im Zuge dieser Arbeit erhaltenen thermodynamischen Parameter und Konstanten zum Kobalt zusammen.

**Tab. 6.11** Binäre Ionenwechselwirkungskoeffizienten von Kobalt

Ionenpaar	$\beta^{(0)}$	$\alpha^{(1)}$	$\beta^{(1)}$	$\alpha^{(2)}$	$\beta^{(2)}$	$C_\gamma$
$\text{Co}^{2+} - \text{Cl}^-$	0,37992	2	1,26949			-0,00675
$\text{Co}^{2+} - \text{SO}_4^{2-}$	0,19006	1,4	2,82728	12	-57,9017	0,00696

**Tab. 6.12** Ternäre Ionenwechselwirkungskoeffizienten von Kobalt

Ionenpaar/ Ionentripel	$\Psi$	$\theta$
$\text{Co}^{2+} - \text{Na}^+$		0,07667
$\text{Co}^{2+} - \text{K}^+$		0,04407
$\text{Co}^{2+} - \text{Mg}^{2+}$		0,4951
$\text{Co}^{2+} - \text{Ca}^{2+}$		-0,05267
$\text{Co}^{2+} - \text{Na}^+ - \text{Cl}^-$	-0,01242	
$\text{Co}^{2+} - \text{K}^+ - \text{Cl}^-$	-0,02899	
$\text{Co}^{2+} - \text{Mg}^{2+} - \text{Cl}^-$	-0,09052	
$\text{Co}^{2+} - \text{Ca}^{2+} - \text{Cl}^-$	0,0006961	
$\text{Co}^{2+} - \text{Na}^+ - \text{SO}_4^{2-}$	-0,02064	
$\text{Co}^{2+} - \text{K}^+ - \text{SO}_4^{2-}$	-0,04222	
$\text{Co}^{2+} - \text{Mg}^{2+} - \text{SO}_4^{2-}$	-0,2559	
$\text{Co}^{2+} - \text{Ca}^{2+} - \text{SO}_4^{2-}$	-0,01126	
$\text{Co}^{2+} - \text{Cl}^- - \text{SO}_4^{2-}$	0,01600	

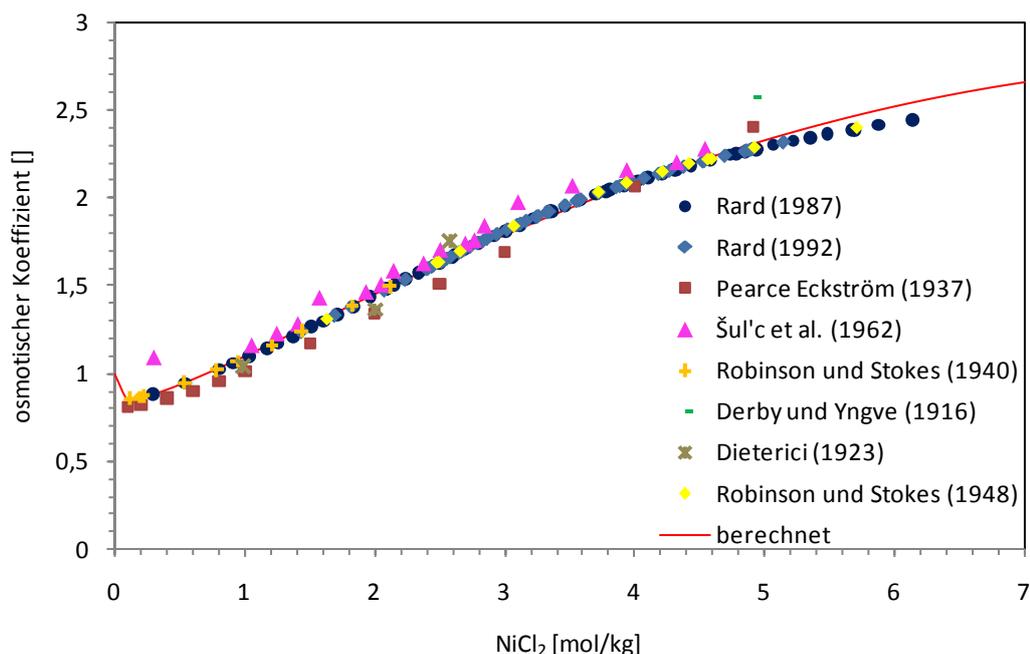
**Tab. 6.13** Löslichkeitskonstanten kobalthaltiger Verbindungen

Verbindung	Reaktion	log K
$\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} = \text{Co}^{2+} + 2\text{Cl}^- + 6\text{H}_2\text{O}$	2,521
$\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	$\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} = \text{Co}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} + 7\text{H}_2\text{O}$	-2,343
$\text{CoCl}_2 \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	$\text{CoCl}_2 \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O} = \text{Co}^{2+} + \text{Mg}^{2+} + 4 \text{Cl}^- + 8\text{H}_2\text{O}$	8,80 ± 0,09
$\text{CoSO}_4 \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	$\text{CoSO}_4 \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O} = \text{Co}^{2+} + 2\text{Na}^+ + 2\text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}_2\text{O}$	-3,32 ± 0,03
$\text{CoSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$\text{CoSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O} = \text{Co}^{2+} + 2\text{K}^+ + 2\text{SO}_4^{2-} + 6\text{H}_2\text{O}$	-5,17 ± 0,04

## 7 Thermodynamisches Modell für Nickel

### 7.1 Das System $\text{NiCl}_2\text{-H}_2\text{O}$

Von RARD (1987,1992), PEARCE und ECKSTROM (1937), ŠUL'C et al. (1962), und ROBINSON und STOKES (1940, 1948) sind isopiestic Messungen bekannt, die in Abb. 7.1 zusammengefasst sind. Bis auf die Werte von PEARCE und ECKSTROM (1937) werden die Messungen vollständig zur Bestimmung der Pitzer-Parameter verwendet. Weitere Dampfdruckmessungen von DERBY und YNGVE (1916) und DIETERICI (1923) konnten aufgrund starker Abweichungen zu den übrigen Werten nicht berücksichtigt werden. Von RARD (1992) konnten einige Messungen nicht verwendet werden (nicht im Diagramm gezeigt), da die Calciumchlorid-Lösungen pH-korrigiert waren, so dass das für die Wasseraktivitätsberechnung zugrunde gelegte Modell nicht mehr gültig ist.



**Abb. 7.1** Experimentelle und berechnete osmotische Koeffizienten im System  $\text{NiCl}_2\text{-H}_2\text{O}$  bei 25 °C

Potentiometrische Messungen lagen von ROY (1990) vor. Nicht berücksichtigt wurden die potentiometrischen Messungen von HASS und JELLINEK (1932) sowie PHANG (1979), die mit Zellen mit Übergangspotential arbeiteten.

Bei 25 °C steht eine gesättigte Nickelchlorid-Lösung mit dem thermodynamisch stabilen Hexahydrat  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  im Gleichgewicht, ab 28,8 °C geht die Verbindung in das Tetrahydrat  $\text{NiCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  über. Ab 64,3 °C bildet sich  $\text{NiCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (BOYE 1933b). Bei 25 °C benötigt die vollständige Umwandlung bis zum thermodynamisch stabilen Nickelchlorid-Hexahydrat eine größere Zeit als im Allgemeinen in den Publikationen für die Versuchsdauer angesetzt wurde. Außer RARD (1992) haben nur PEARCE und ECKSTROM (1937) sich vom Erreichen des thermodynamisch stabilen Zustandes überzeugt und entsprechend längere Versuchsdauern angegeben (häufig wird die Dauer nicht angegeben). RARD (1992) haben zudem ausgiebige Reinheits- und Gehaltsanalysen durchgeführt und entsprechende Konfidenzintervalle ermittelt und ihren vorherigen Wert (RARD, 1987) korrigiert. Die folgende Tabelle zeigt einen Überblick über die Einzelmessungen zur Löslichkeit von  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  bei 25 °C:

**Tab. 7.1** Löslichkeit von  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  in Wasser bei 25 °C

$\text{NiCl}_2$ [Gew.-%]	$\text{NiCl}_2$ [mol/kg]	Zeit bis zur Gleichgewichtseinstellung	Quelle
36,51	4,438	unbekannt	KIM et al. (1983) angegeben in RARD (1992)
38,20	4,769	unbekannt	BALAREW et al. (1979)
38,79	4,890	6 - 8 h	FILIPPOV et al. (1986c)
38,88	4,908	unbekannt	OSAKA und YAGINUMA (1928)
38,90	4,912	10 - 24 d	PEARCE und ECKSTROM (1937)
38,92	4,917	7 - 28 d	RARD (1992)
38,94	4,921	4 - 13 d	RARD (1987)
39,00	4,933	2 d	LILIEEV et al. (1989)
39,35	5,007	unbekannt	BOYE (1933b)
39,58	5,055	unbekannt	BENRATH (1932b)
39,60	5,055	unbekannt	PETROV und SHEVCHUK (1979d)
39,61	5,061	unbekannt	TROITSKIJ (1976)
39,61	5,061	20 h	OIKOVA (1979)
<u>39,13 ±0,28</u>	<u>4,961 ±0,057</u>		<u>Mittelwert</u>

Kursive Werte wurden nicht berücksichtigt

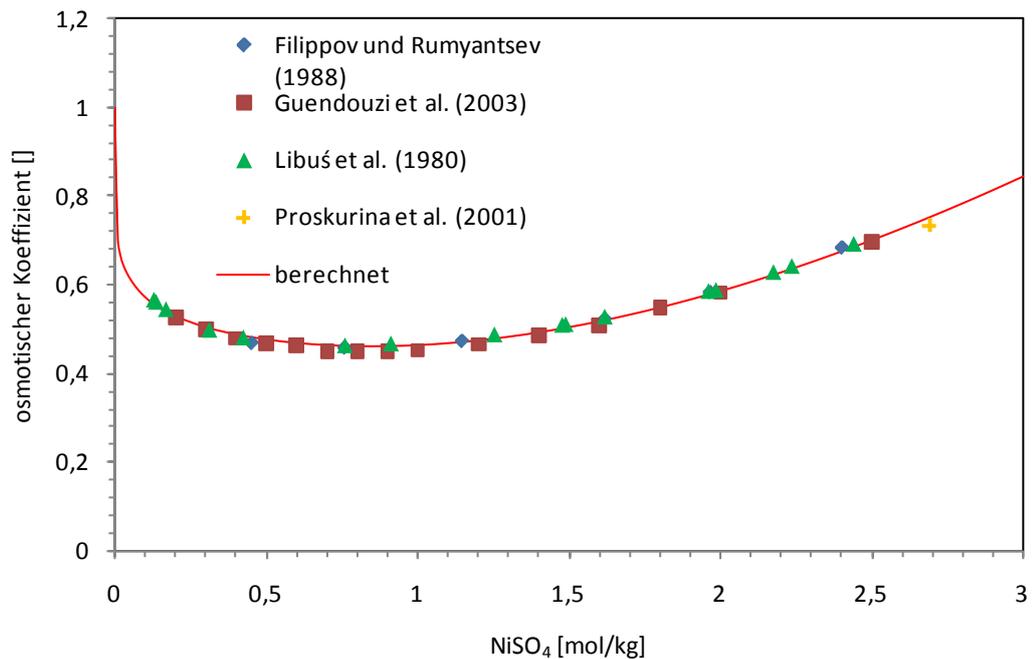
Mit einer Konzentration von 4,961 mol/kg wird bei 25 °C ein mittlere Aktivitätskoeffizient von  $\gamma_{\pm} = 4,711$  und eine Wasseraktivität von  $a_w = 0,5370$  berechnet. Dieses ergibt eine Löslichkeitskonstante von  $\log K = 3,0878$  für  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .

## 7.2 Das System $\text{NiSO}_4\text{-H}_2\text{O}$

Isopiestiche Daten liegen von FILIPPOV und RUMYANTSEV (1988), LIBUŠ et al. (1980) und OJKOVA et al. (1974) vor. Diese Daten werden alle bei der Berechnung der Pitzer-Parameter mit einbezogen. GUENDOUZI et al. (2003) verwendeten eine hygrometrische Methode. Die dabei verwendete Methode zur Konzentrationsbestimmung der Messlösungen ist recht ungenau ( $\pm 0,01$  mol/kg). Auch werden im Artikel nur interpolierte Konzentrationen angegeben statt der originalen Messwerte. Insgesamt erscheinen die abgeleiteten osmotischen Koeffizienten im Vergleich mit den anderen Autoren um 2 – 3 % zu niedrig. Sie sind aber für die Bestimmung der binären Parameter geeignet.

**Tab. 7.2** Isopiestiche Untersuchungen des Systems  $\text{NiSO}_4\text{-H}_2\text{O}$

Frühere Arbeit	Anzahl der Messpunkte	Methode	Konzentrationsbereich [mol/kg]
OJKOVA et al. (1974)	5	isopiestic	1,09 – 2,66
FILIPPOV UND RUMYANTSEV (1988)	6	isopiestic	0,45 – 2,40
LIBUS et al. (1980)	16	isopiestic	0,08 – 2,44
PROSKURINA et al. (2001)	1	isopiestic	2,69
GUENDOUZI et al. (2003)	15	hygrometrische	0,2 – 2,5



**Abb. 7.2** Experimentelle und berechnete osmotische Koeffizienten im System NiSO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O bei 25 °C

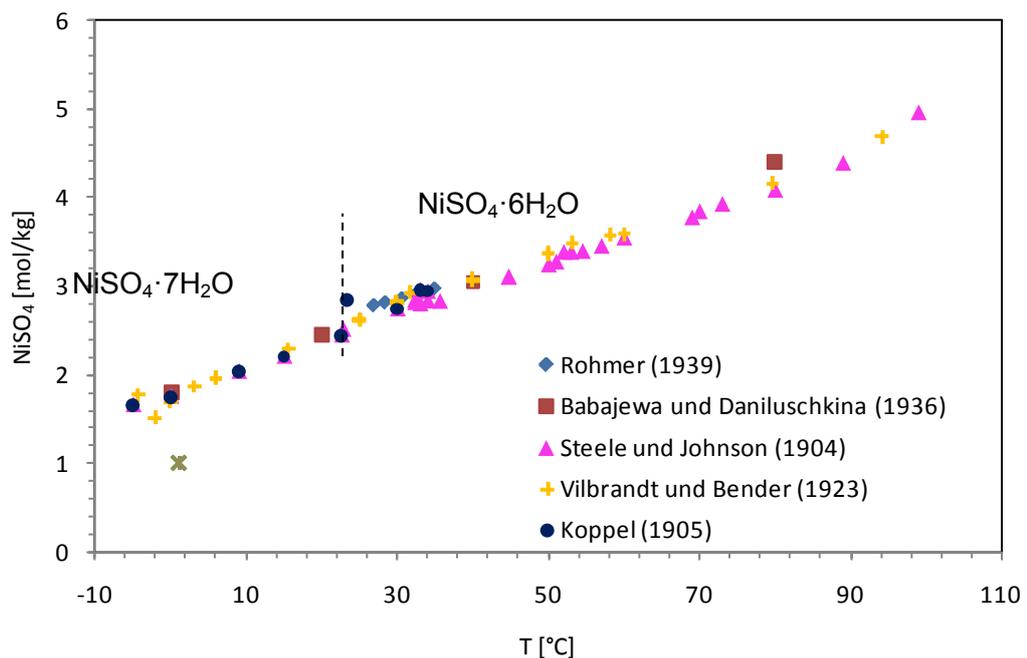
Nickelsulfat-Lösungen wurden zuerst von HARING und VANDEN BOSCHE (1929) potentiometrisch untersucht. Die von ihnen verwendete Nickel-Amalgamelektrode zeigte eine gute zeitliche Stabilität und Reproduzierbarkeit, wurde aber dennoch später nicht mehr in anderen Arbeiten herangezogen. So wurden die Messungen in Nickelchlorid-Lösungen durch Hydrolyse-Erscheinungen überlagert. Der Zusatz von Säure führte zu nicht-reproduzierbaren Ergebnissen. Ebenfalls nicht berücksichtigt wurden die potentiometrischen Messungen von HASS und JELLINEK (1932), die mit Zellen mit Übergang arbeiteten. Verwertbare Daten hingegen auch für niedrige Konzentrationen liegen von MALATESTA et al. (1999) vor. Hier musste ein Messwert mit einem Aktivitätskoeffizienten über Eins verworfen werden.

### Gesättigte Lösungen

Die Temperaturabhängigkeit der Löslichkeit wurde bereits von STEELE und JOHNSON (1904) und KOPPEL (1905), sowie weiterhin von VILBRAND und BENDER (1923), BABADEWA und DANILUSCHKINA (1936), THOMSEN und RASMUSSEN (1999) und ROHMER (1939) untersucht. Diesen Temperaturabhängigkeiten entsprechen die in Tab. 7.3 angegebenen Löslichkeiten bei 25 °C.

Bei 25 °C ist das thermodynamisch stabilste Sulfat des Nickels das Heptahydrat  $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ . Gemäß VILBRAND und BENDER (1923) wandelt sich smaragdgrünes  $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  bei 31,71 °C (KOPPEL, 1905: 31,5 °C) unter der gesättigten Lösung zu  $\alpha$ - $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (blau, quadratisch) um. Das Hexahydrat bildet zwei Modifikationen ( $\alpha$ ,  $\beta$ ), deren zweite (grün, monoklin) erst ab etwa 53 °C beobachtbar ist. Die Umwandlung der Hexahydrate in  $\text{NiSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  erfolgt bei etwa 85 °C (ROHMER, 1939).

Auch unterhalb von 30 °C lässt sich die Löslichkeit von  $\alpha$ - $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  messen. Extrapoliert man die Löslichkeitsdaten von ROHMER (1939), die von 35 bis 27 °C herabreichen, auf die Temperatur 25 °C, so erhält man eine hypothetische Löslichkeit von 2,78 mol/kg. Der einzige experimentelle Wert wurde in PROSKURINA et al. (2001) erwähnt. Ihre Löslichkeit von 2,937 mol/kg erscheint verglichen mit den sonst sehr konstanten Daten von ROHMER (1939) zu hoch. Ähnlich hohe Löslichkeiten hatte er erst oberhalb von 35 °C beobachtet. Da die Daten für das Heptahydrat gut miteinander übereinstimmen, geben wir dem Wert von ROHMER (1939) den Vorzug.



**Abb. 7.3** Temperaturabhängigkeit der Löslichkeit von  $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

**Tab. 7.3** Löslichkeit von  $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  in Wasser bei 25 °C

$\text{NiSO}_4$ [Gew.-%]	$\text{NiSO}_4$ [mol/kg]	Quelle
27,82	2,490	CAVEN und GARDNER (1933)
28,13	2,590	ADDLESTONE (1938)
28,17	2,534	BLIDIN und ANDREEVA (1958)
28,40	2,563	KARNAUKHOV et al. (1974)
28,51	2,577	STEELE und JOHNSON (1904)
28,61	2,590	BABAJEWA und DANILUSCHKINA (1936)
28,74	2,606	KOPPEL (1905)
28,77	2,611	TANCOVA (1924)
28,81	2,615	VILBRANDT und BENDER (1923)
28,85	2,620	LATTEY (1923)
29,05	2,646	BALAREV et al. (1973a)
29,10	2,652	SOBOL'eva (1963)
29,16	2,660	OJKOVA et al. (1974)
29,18	2,662	ROHMER (1939)
29,19	2,664	FILIPPOV und NOKHRIN (1985a)
29,23	2,669	DRUŽININ und KAJKIEV (1960)
29,38	2,688	PROSKURINA et al. (2001)
<u>28,77 ±0,22</u>	<u>2,614 ±0,026</u>	<u>Mittelwert</u>

**Tab. 7.4** Löslichkeit von  $\alpha\text{-NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  in Wasser bei 25 °C

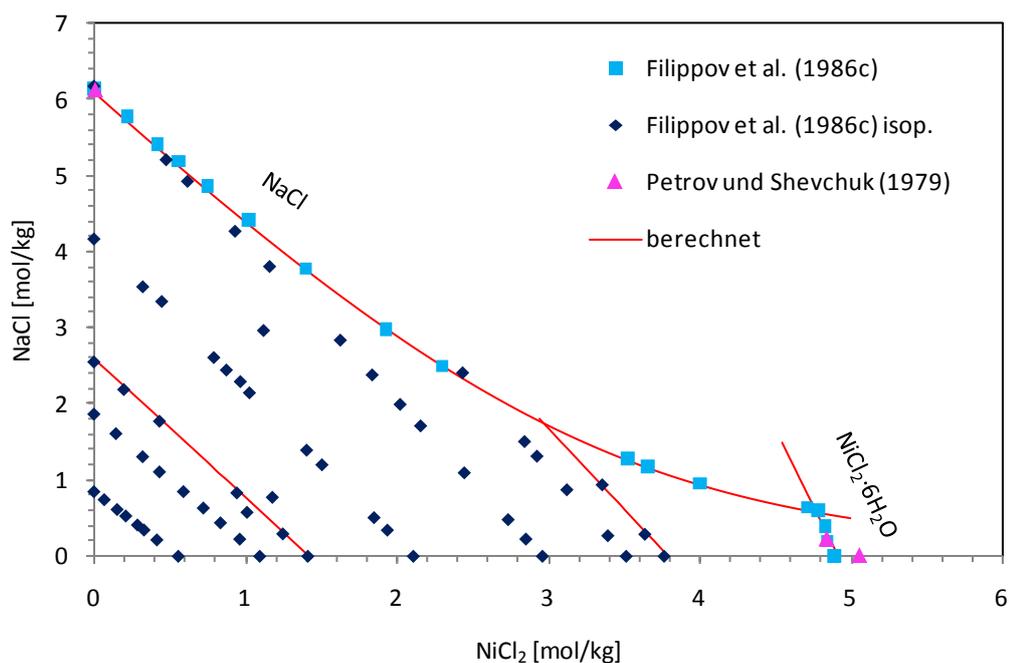
$\text{NiSO}_4$ [Gew.-%]	$\text{NiSO}_4$ [mol/kg]	Quelle
29,50	2,704	VILBRANDT und BENDER (1923)
29,55	2,710	STEELE und JOHNSON (1904)
30,10	2,782	ROHMER (1939)
30,21	2,686	TANCOVA (1924)
31,25	2,937	PROSKURINA et al. (2001)
<u>31,12 ±0,63</u>	<u>2,764 ±0,093</u>	<u>Mittelwert</u>

Für die Phase  $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  wird bei 25 °C und einer Konzentration von 2,614 mol/kg eine mittlere Aktivität von  $\gamma_{\pm} = 0,0336$  und eine Wasseraktivität von  $a_w = 0,9335$  berechnet. Dieses

ergibt eine Löslichkeitskonstante von  $\log K = -2,3220$ . Für  $\alpha\text{-NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  wird bei einer Konzentration von 2,764 mol/kg mit einer mittleren Aktivität  $\gamma_{\pm} = 0,03457$  und einer Wasseraktivität  $a_w = 0,92588$  eine Löslichkeitskonstante von  $\log K = -2,2402$  berechnet.

### 7.3 Das System $\text{NiCl}_2\text{-NaCl-H}_2\text{O}$

Entsprechend der Ergebnisse von PETROV und SHEVCHUK (1979d) sowie FILIPPOV et al. (1986c) werden im System  $\text{NiCl}_2\text{-NaCl-H}_2\text{O}$  nur die binären Phasen NaCl und  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  gefunden. Ihr Koexistenzpunkt liegt bei einer Nickelkonzentration von etwa 4,8 mol/kg, die dazugehörige NaCl-Konzentration beträgt nach PETROV und SHEVCHUK (1979d) 0,216 mol/kg nach FILIPPOV et al. (1986c) 0,6 mol/kg. Daneben stehen isopiestic Messungen von FILIPPOV et al. (1986c) sowie potentiometrische von VENKATESWARLU und ANANTHASWAMY (1990) zur Verfügung.



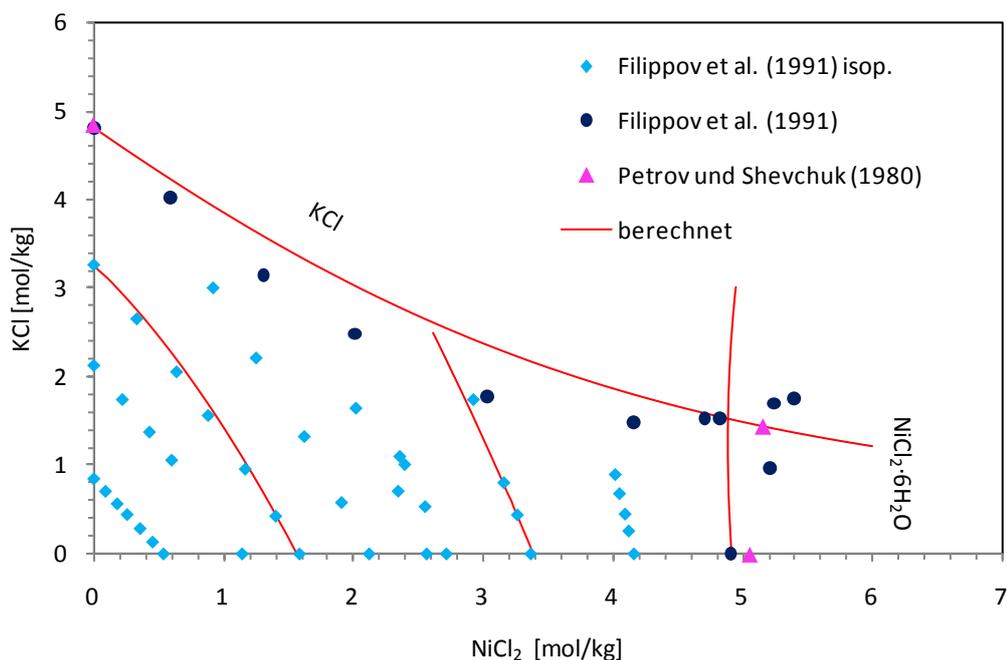
**Abb. 7.4** Phasengleichgewicht im System  $\text{NiCl}_2\text{-NaCl-H}_2\text{O}$  bei 25 °C

Bei der Bestimmung der ternären Pitzer-Parameter werden die Löslichkeitsdaten von FILIPPOV et al. (1986c) vollständig verwendet. Die weit weniger zahlreichen Werte von PETROV und SHEVCHUK (1979d) werden zum Teil vernachlässigt. Von den potentiometrischen Daten werden alle Messwerte berücksichtigt. Bei den isopiestic Daten von FILIPPOV et al. (1986c) werden einige wenige abweichende Messwerte vernachlässigt. Die mit den Parame-

tern berechnete Löslichkeitskurve und die Isoaktivitätslinien sind in guter Übereinstimmung mit den experimentellen Daten.

#### 7.4 Das System $\text{NiCl}_2\text{-KCl-H}_2\text{O}$

Dieses System wurde von FILIPPOV et al. (1991) anhand von isopiesticen und Löslichkeitsmessungen untersucht. Weitere Daten stammen von PETROV und SHEVCHUK (1980). Auch hier werden, wie beim Natrium keine Doppelsalze beobachtet. Der invariante Punkte mit gleichzeitiger Anwesenheit von  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  und KCl liegt bei einer Nickelchlorid-Konzentration von 5,16 mol/kg und eine Kaliumchlorid-Konzentration von 1,75 mol/kg (PETROV und SHEVCHUK, 1980: 1,441 mol/kg). Neben den Löslichkeitsversuchen isopiesticen Messungen können potentiometrische Messungen von SARADA und ANANTHASWAMY (1990) herangezogen werden. Bei der Bestimmung der Parameter werden die Daten von PETROV und SHEVCHUK (1980) und einige Löslichkeitswerte von FILIPPOV et al. (1991) nicht berücksichtigt.



**Abb. 7.5** Phasengleichgewicht im System  $\text{NiCl}_2\text{-KCl-H}_2\text{O}$  bei 25 °C

Die auf dieser experimentellen Basis berechneten Löslichkeitskurven stimmen nur für kleine Konzentrationen von Nickelchlorid und Kaliumchlorid mit den experimentellen Daten überein.

Bei größeren NiCl<sub>2</sub>-Konzentrationen und insbesondere beim invarianten Punkt kommt es zu merkbaren Abweichungen.

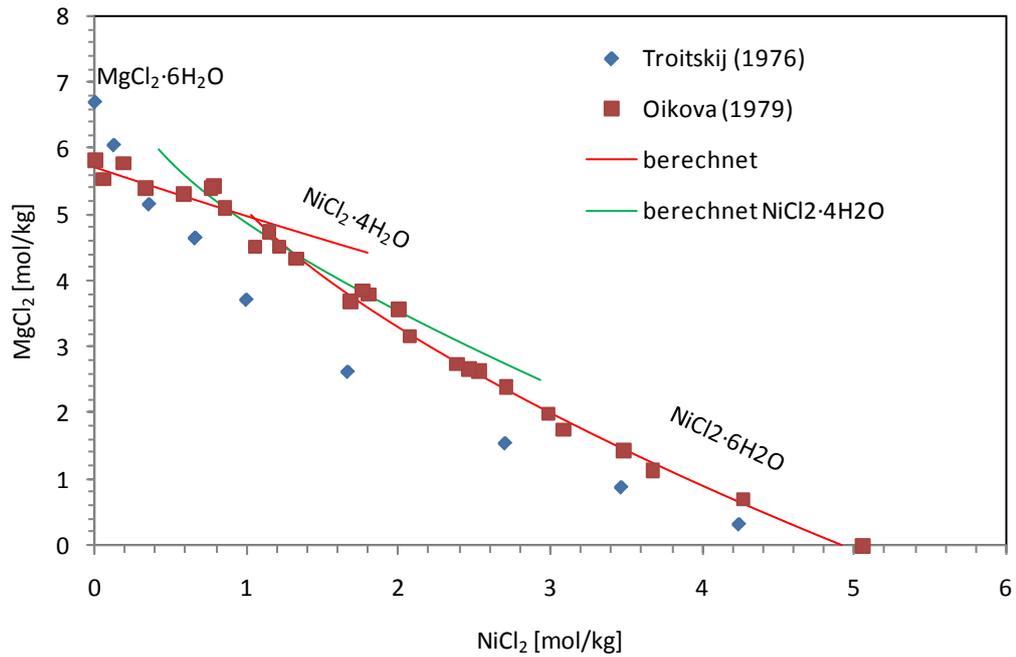
## 7.5 Das System NiCl<sub>2</sub>-MgCl<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O

Für dieses System existieren zwei Löslichkeitsmessungen von OIKOVA (1979) und TROITSKIJ (1976). Es werden nur die binären Salze NiCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O, NiCl<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O und MgCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O beobachtet. Zwei invariante Punkte markieren den Übergang vom Nickelchlorid-Hexa- zum Tetrahydrat bzw. vom Nickelchlorid-Tetrahydrat zum Magnesiumchlorid. Die jeweiligen Konzentrationen sind in der folgenden Tabelle wiedergegeben.

**Tab. 7.5** Übergänge zwischen den Festphasen im System Ni-Mg-Cl

Quelle	NiCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O ↔ NiCl <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O		NiCl <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O ↔ MgCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	
	NiCl <sub>2</sub> [mol/kg]	MgCl <sub>2</sub> [mol/kg]	NiCl <sub>2</sub> [mol/kg]	MgCl <sub>2</sub> [mol/kg]
OIKOVA (1979)	2,001	3,569	0,780··0,764	5,439··5,397
TROITSKIJ (1976)	1,665 < x < 2,702	2,638 > x > 1,556	0,660	4,661

Bei den von TROITSKIJ (1976) angegebenen Bereichen wurden keine Messpunkte im Phasengemisch erfasst, sondern nur in den Bereichen der reinen Phasen. Daher ist die Lage des invarianten Punktes ungewiss. Die beiden Quellen weichen stark voneinander ab. Da für die Löslichkeit von reinem Bischofit von TROITSKIJ (1976) ein von dem gut bekanntem Wert stark abweichender angegeben wird, erscheinen die Daten von TROITSKIJ (1976) als nicht verlässlich. Sie werden deshalb nicht bei der Bestimmung der ternären Parameter verwendet. Auch von OIKOVA (1979) können einige Daten, bei denen als Bodenkörper Bischofit vorliegt, nicht benutzt werden. Des Weiteren mussten die Daten, bei der als Bodenkörper NiCl<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O gefunden wurde, außer Acht gelassen werden, da die Löslichkeitskonstante für diese Phase unbekannt ist. Die berechneten Löslichkeitskurven können also nur bei niedrigen Konzentrationen aussagekräftig sein. In der Abb. ist zu sehen, dass sie dort die experimentellen Daten von OIKOVA (1979) gut wiedergeben. Mit den erhaltenen Pitzer-Parametern wird für NiCl<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O eine Löslichkeitskonstante von log K = 3,99 ± 0,05 berechnet.



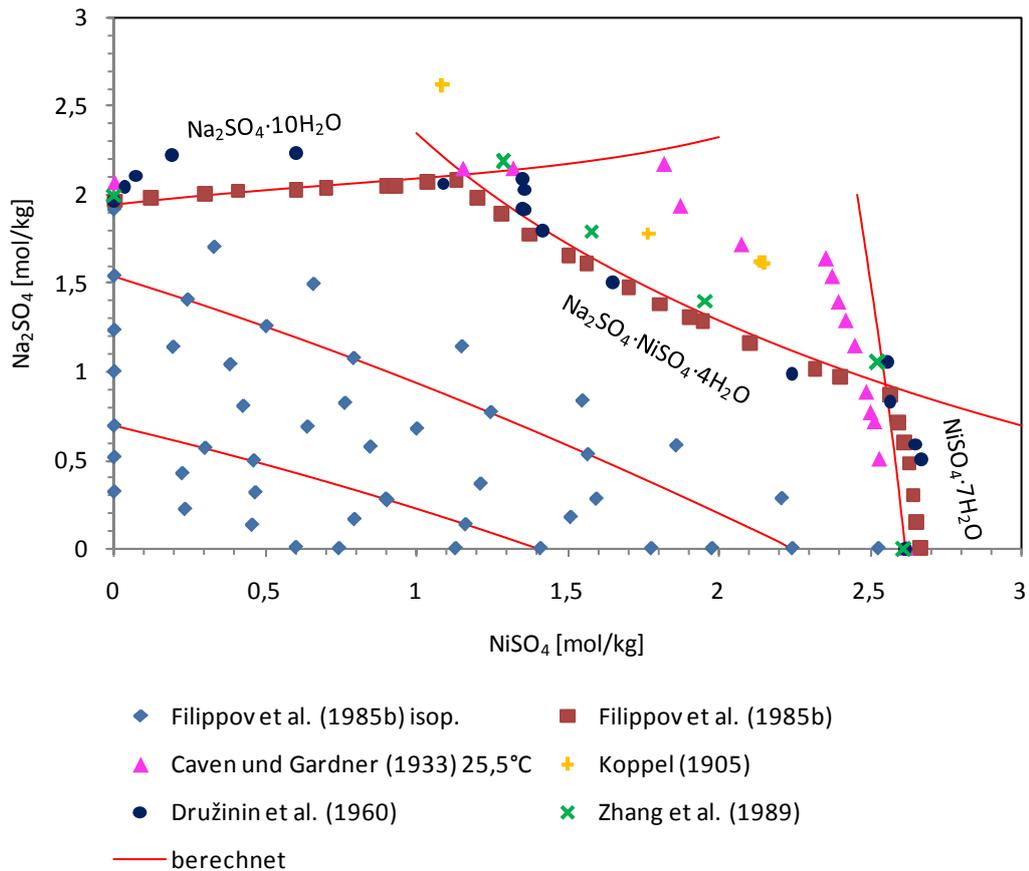
**Abb. 7.6** Phasengleichgewicht im System NiCl<sub>2</sub>-MgCl<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O bei 25 °C

## 7.6 Das System NiCl<sub>2</sub>-CaCl<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O

Zu diesem System liegen keine Daten vor.

## 7.7 Das System NiSO<sub>4</sub>-Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O

Für das System Nickelsulfat – Natriumsulfat liegen relativ viele Messungen vor, die zum Teil deutlich voneinander abweichen. Die Löslichkeitskurve von FILIPPOV et al. (1985b) scheint am verlässlichsten zu sein. Es liegen am meisten Messpunkte vor, die Löslichkeitskurve hat die zu erwartende Form und weist übereinstimmende Messpunkte mit der Messung von DRUŽININ et al. (1960) auf. Einige Werte der anderen Autoren liegen ebenfalls dicht an dieser Kurve. Des Weiteren liegen isopiestic Messungen vor von FILIPPOV et al. (1985b).



**Abb. 7.7** Phasengleichgewicht im System  $\text{NiSO}_4\text{-Na}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$  bei 25 °C

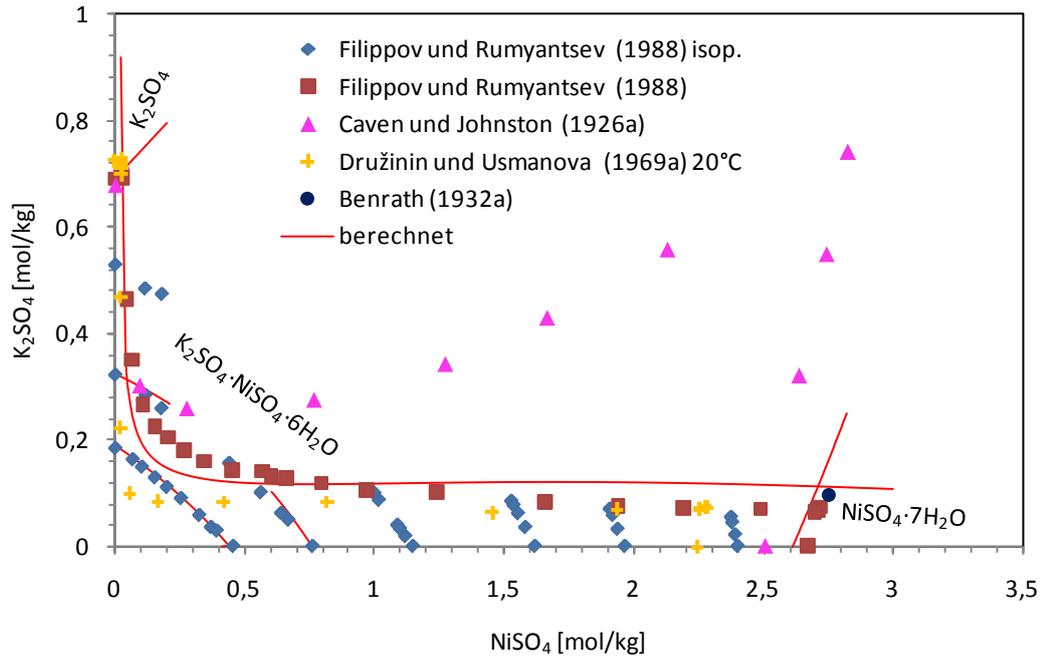
Bei der Bestimmung der ternären Parameter werden alle isopiestic Messwerte und die Löslichkeitsdaten von FILIPPOV et al. (1985b) sowie die Löslichkeitsdaten von DRUŽININ et al. (1960) (außer zweier Ausreißer) und ZHANG et al. (1989), sofern eine Phase mit bekannter Löslichkeitskonstante vorhanden ist, berücksichtigt. Die so berechneten Löslichkeitskurven geben die experimentellen Daten befriedigend wieder. Mit den ermittelten ternären Parametern wird für das Doppelsalz  $\text{Na}_2\text{SO}_4\cdot\text{NiSO}_4\cdot 4\text{H}_2\text{O}$  eine Löslichkeitskonstante von  $\log K = -3,49 \pm 0,03$  bestimmt.

## 7.8 Das System $\text{NiSO}_4\text{-K}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$

Zum System Nickelsulfat-Kaliumsulfat liegen Messungen bei 25 °C von CAVEN und JOHNSTON (1926a), BENRATH (1932a) und FILIPPOV und RUMJANTSEV (1988), sowie bei 20 °C von DRUŽININ und USMANOVA (1969a,b) vor. Die Messwerte von CAVEN und JOHNSTON (1926a) weichen stark ab. Insbesondere in den Systembereichen, in denen Nickelsulfat und das

Doppelsalz stabil sein sollten, liegen Ergebnisse erheblich über den Daten der beiden anderen Veröffentlichungen. Sie bereiteten ihre Lösungen bei 40 °C und kühlten dann auf 25,0 °C ab. Es ist nicht auszuschließen, dass sich hierbei in einigen Lösungen das ab 30 °C thermodynamisch stabile  $\alpha$ -NiSO<sub>4</sub>·6H<sub>2</sub>O und zudem ein metastabiles Doppelsalz gebildet hat. Innerhalb der Versuchszeit von drei Tagen ist es offenbar nicht mehr zu einer Umwandlung in die bei 25 °C stabilen Phasen gekommen. Eine gute Übereinstimmung erzielten CAVEN und JOHNSTON (1926a) nur bei den beiden Ansätzen, bei denen K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> der stabile Bodenkörper ist. Die Kurven von FILIPPOV und RUMJANTSEV (1988) bei 25 °C und von DRUŽININ und USMANOVA (1969a.b) bei 20 °C ähneln einander und weisen prinzipiell die zu erwartenden Unterschiede auf: Jeweils eine leicht höhere Löslichkeit bei höherer Temperatur, die besonders bei Kaliumsulfat nur wenig höher ist und eine abnehmende Kurve.

Von FILIPPOV und RUMJANTSEV (1988) liegen auch umfangreiche isopiestic Messungen vor. Diese, sowie die Löslichkeitsdaten von FILIPPOV und RUMJANTSEV (1988) und BENRATH (1932a) werden zur Bestimmung der ternären Pitzer-Parameter verwendet. Die so berechnete Löslichkeitskurve für die Phase NiSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O ist in guter Übereinstimmung mit den experimentellen Werten. Für das K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> kann aufgrund der geringen Löslichkeit keine Beurteilung der berechneten Kurve durchgeführt werden. Mit den ermittelten ternären Parametern kann auch der Phasenübergang zum Doppelsalz K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>·NiSO<sub>4</sub>·6H<sub>2</sub>O, welches sich zwischen 0,02 und 2,72 mol/kg NiSO<sub>4</sub> (FILIPPOV und RUMJANTSEV, 1988) bildet, modelliert werden. Als Löslichkeitskonstante wird  $\log K = -6,8 \pm 0,1$  berechnet.

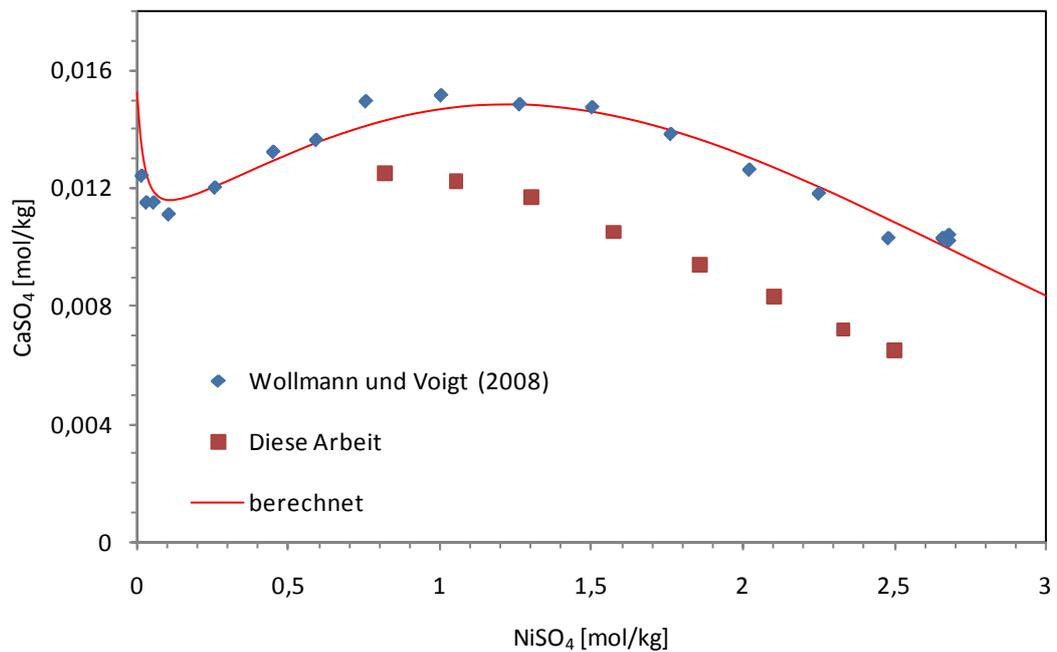


**Abb. 7.8** Phasengleichgewicht im System  $\text{NiSO}_4\text{-K}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$  bei 25 °C

### 7.9 Das System $\text{NiSO}_4\text{-MgSO}_4\text{-H}_2\text{O}$

Isopiestic Untersuchungen und Löslichkeitsversuche wurden von OJKOVA et al. (1975) wie auch PROSKURINA et al. (2001) durchgeführt. Bei OJKOVA et al. (1975) wurden allerdings nur die Löslichkeitsmessungen näher dokumentiert. Eine frühere Löslichkeitsmessungen von SOBOL'eva (1958,1960) und KASATKIN et al. (2000) stimmen gut mit denen von PROSKURINA et al. (2001) überein, nicht aber mit denen von OJKOVA et al. (1975). Nickelsulfat und Magnesiumsulfat bilden eine ununterbrochene Reihe fester Lösungen der Zusammensetzung  $(\text{Ni,Mg})\text{SO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , die gemäß den Aussagen von PROSKURINA et al. (2001) als fast ideal anzusprechen sind. Die Isoaktivitätskurven sind bis zur höchsten Konzentrationen exakt linear (ŽIGUNOVA und FROLOV, 1980).





**Abb. 7.10** Phasengleichgewicht im System NiSO<sub>4</sub>-CaSO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O bei 25 °C

### 7.11 Das System NiSO<sub>4</sub>-NiCl<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O

Zum Nickelsulfat – Nickelchlorid-System liegen übereinstimmende Löslichkeitskurven von FILIPPOV et al. (1985a) sowie von TAVARES et al. (1999) vor. Es treten nur die beiden Verbindungen NiCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O und NiSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O auf. Bei einer Nickelsulfat-Konzentration von etwa 0,37 mol/kg liegt gemäß FILIPPOV et al. (1985a) ein invarianter Punkt vor.

Weitere Daten bzw. isopiestic Messungen liegen zu diesem System nicht vor. Für die Bestimmung von ternären Parametern werden die Messwerte von FILIPPOV et al. (1985a) und die von TAVARES et al. (1999) mit Ausnahme von einigen abweichenden Werte verwendet. Die berechnete Löslichkeitskurve für das NiCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O stimmt besser mit den experimentellen Werten überein, als die für die Phase NiSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O.

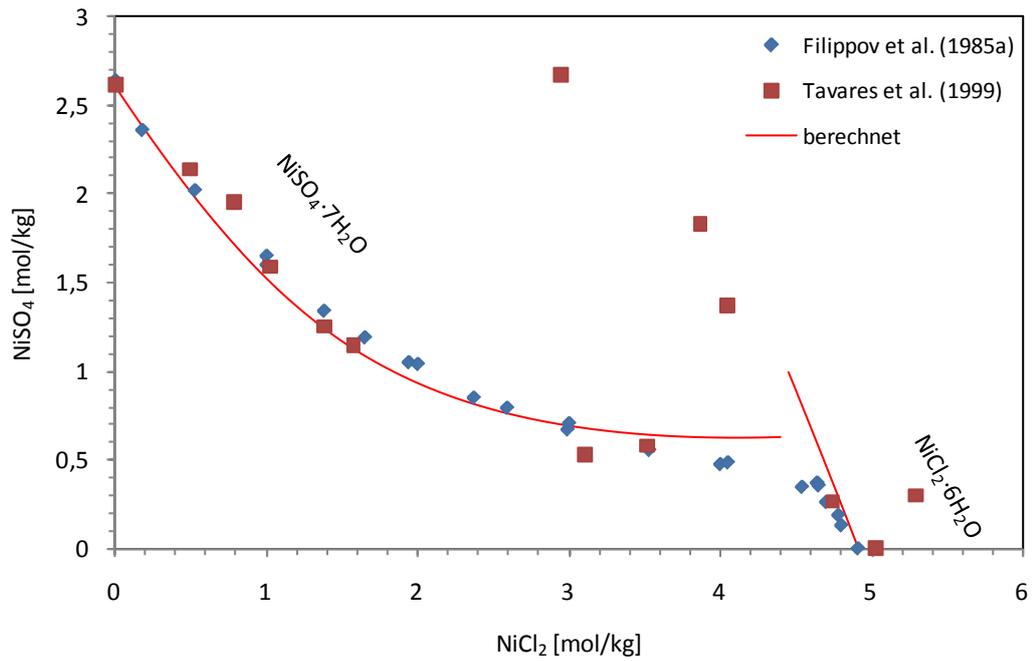


Abb. 7.11 Phasengleichgewicht im System NiSO<sub>4</sub>-NiCl<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O bei 25 °C

## 7.12 Übersicht

Die folgenden Tabellen fassen alle im Zuge dieser Arbeit erhaltenen thermodynamischen Parameter und Konstanten zum Nickel zusammen.

Tab. 7.6 Binäre Ionenwechselwirkungskoeffizienten von Nickel

Ionenpaar	$\beta^{(0)}$	$\alpha^{(1)}$	$\beta^{(1)}$	$\alpha^{(2)}$	$\beta^{(2)}$	$C_\gamma$
Ni <sup>2+</sup> - Cl <sup>-</sup>	0,40405	2,5	1,8493			-0,0064193
Ni <sup>2+</sup> - SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0,17044	1,4	2,9638	12	-74,396	0,0088037

**Tab. 7.7** Ternäre Ionenwechselwirkungskoeffizienten von Nickel

Ionenpaar	$\psi$	$\theta$
$\text{Ni}^{2+} - \text{Na}^+$		0,044972
$\text{Ni}^{2+} - \text{K}^+$		-0,24446
$\text{Ni}^{2+} - \text{Mg}^{2+}$		-0,14978
$\text{Ni}^{2+} - \text{Ca}^{2+}$		-0,061324
$\text{Ni}^{2+} - \text{Na}^+ - \text{Cl}^-$	-0,0037068	
$\text{Ni}^{2+} - \text{K}^+ - \text{Cl}^-$	0,015008	
$\text{Ni}^{2+} - \text{Mg}^{2+} - \text{Cl}^-$	0,022275	
$\text{Ni}^{2+} - \text{Na}^+ - \text{SO}_4^{2-}$	-0,018570	
$\text{Ni}^{2+} - \text{K}^+ - \text{SO}_4^{2-}$	-0,010385	
$\text{Ni}^{2+} - \text{Mg}^{2+} - \text{SO}_4^{2-}$	0,049789	
$\text{Ni}^{2+} - \text{Ca}^{2+} - \text{SO}_4^{2-}$	0,020613	
$\text{Ni}^{2+} - \text{Cl}^- - \text{SO}_4^{2-}$	0,0046346	

**Tab. 7.8** Löslichkeitskonstanten nickelhaltiger Verbindungen

Verbindung	Reaktion	log K
$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} = \text{Ni}^{2+} + 2\text{Cl}^- + 6\text{H}_2\text{O}$	3,0878
$\text{NiCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	$\text{NiCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} = \text{Ni}^{2+} + 2\text{Cl}^- + 4\text{H}_2\text{O}$	3,99 ± 0,05
$\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	$\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} = \text{Ni}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} + 7\text{H}_2\text{O}$	-2,3220
$\alpha\text{-NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$\alpha\text{-NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O} = \text{Ni}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} + 6\text{H}_2\text{O}$	-2,2402
$\text{NiSO}_4 \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	$\text{NiSO}_4 \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O} = \text{Ni}^{2+} + 2\text{Na}^+ + 2\text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}_2\text{O}$	-3,49 ± 0,03
$\text{NiSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$\text{NiSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O} = \text{Ni}^{2+} + 2\text{K}^+ + 2\text{SO}_4^{2-} + 6\text{H}_2\text{O}$	-6,8 ± 0,1



## 8 Thermodynamisches Modell für Kupfer (I)

### 8.1 Einleitung

In wässrigen Lösungen ist Kupfer(I) nur in sehr großer Verdünnung oder bei Anwesenheit starker Komplexbildner stabil. Hierzu gehört auch das Chloridion, das Kupfer(I) in stabile ein- und mehrkernige Chlorokomplexe überführt. Für chloridische Lösungen liegt von FRITZ (1996) bereits ein konsistentes thermodynamisches Modell vor, das die Löslichkeit von Kupfer(I)chlorid, die Bildung von Kupfer(I)Chlorokomplexen und die Aktivitätskoeffizienten von Kupfer(I)-Spezies beschreibt. Wir verzichten daher an dieser Stelle auf eine ausführliche Diskussion der einzelnen zugrundeliegenden Lösungssysteme und beschränken uns auf eine Darstellung des von FRITZ (1981) entwickelten Parametersatzes.

### 8.2 Darstellung des Modells

Das Modell von FRITZ (1996) umfasst neben der Löslichkeitskonstante für CuCl (Nantokit) die Bildungskonstanten für die einkernigen Komplexe  $[\text{CuCl}]^0$ ,  $[\text{CuCl}_2]^-$  und  $[\text{CuCl}_3]^{2-}$ , sowie die zwei- und dreikernigen  $[\text{Cu}_2\text{Cl}_4]^{2-}$  und  $[\text{Cu}_3\text{Cl}_6]^{3-}$  (Tab. 8.1). Für diese Spezies bestimmte er auf der Grundlage von Löslichkeitsmessungen und spektroskopischen Untersuchungen Pitzer-Koeffizienten für die Wechselwirkung mit  $\text{H}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  und  $\text{Ca}^{2+}$  (Tab. 8.2).

**Tab. 8.1** Gleichgewichtskonstanten im System  $\text{Cu}^+ - \text{Cl}^- - \text{H}_2\text{O}$  (FRITZ, 1996)

Reaktion	Wert (log K)
$\text{CuCl} = \text{Cu}^+ + \text{Cl}^-$ (Nantokit)	-6,74
$\text{Cu}^+ + \text{Cl}^- = [\text{CuCl}]^0$	3,31
$\text{Cu}^+ + 2 \text{Cl}^- = [\text{CuCl}_2]^-$	5,43
$\text{Cu}^+ + 3 \text{Cl}^- = [\text{CuCl}_3]^{2-}$	4,84
$2 \text{Cu}^+ + 4 \text{Cl}^- = [\text{Cu}_2\text{Cl}_4]^{2-}$	10,39
$3 \text{Cu}^+ + 6 \text{Cl}^- = [\text{Cu}_3\text{Cl}_6]^{3-}$	15,73

**Tab. 8.2** Binäre Ionenwechselwirkungskoeffizienten für Kupfer(I)chloro-komplexe (FRITZ 1996)

Ionenpaar	$\beta^{(0)}$ oder $\lambda$	$\alpha^{(1)}$	$\beta^{(1)}$	$C^r$
$[\text{CuCl}_2]^- - \text{H}^+$	0,2052	2	0,3115	0,0103
$[\text{CuCl}_3]^{2-} - \text{H}^+$	0,2706	2	1,6251	0,0238
$[\text{Cu}_2\text{Cl}_4]^{2-} - \text{H}^+$	0,3686	2	1,794	0,0064
$[\text{Cu}_3\text{Cl}_6]^{3-} - \text{H}^+$	0,4538	2	4,559	0,0195
$[\text{CuCl}]^0 - \text{H}^+$	0,216	2	0,232	-0,0228
$[\text{CuCl}_2]^- - \text{Na}^+$	0,2212	2	0,0495	-0,01276
$[\text{CuCl}_3]^{2-} - \text{Na}^+$	0,0197	2	2,1278	0,02938
$[\text{Cu}_2\text{Cl}_4]^{2-} - \text{Na}^+$	-0,0159	2	0,6372	0,01188
$[\text{Cu}_3\text{Cl}_6]^{3-} - \text{Na}^+$	0,1467	2	3,4014	0,02112
$[\text{CuCl}]^0 - \text{Na}^+$	0,233	2	0,372	-0,294
$[\text{CuCl}_2]^- - \text{K}^+$	-0,0262	2	0,67	0,00702
$[\text{CuCl}_3]^{2-} - \text{K}^+$	0,066	2	1,309	-0,01176
$[\text{Cu}_2\text{Cl}_4]^{2-} - \text{K}^+$	0,0161	2	0,5	0,00964
$[\text{Cu}_3\text{Cl}_6]^{3-} - \text{K}^+$	0,0396	2	1,633	-0,00364
$[\text{CuCl}]^0 - \text{K}^+$	0,275	2	0,722	-0,029

### 8.3 Das System NaCl-CuCl-H<sub>2</sub>O

Das System wurde von zahlreichen Autoren untersucht. Es stehen mehrere Datensätze bei 25 °C und einige weitere bei naheliegenden Temperaturen zur Verfügung. ČALTYKJAN (1948) und GOKHALE (1951) gaben ihre Ergebnisse nur in Molaritäten an. Es ließ sich aber aus den Dichteangaben für an CuCl gesättigte NaCl-Lösungen in SIN et al. (1964) und UTKINA et al. (1969) eine Dichtefunktion ableiten, die eine Umrechnungen auf Molalitäten erlaubte.

Die verschiedenen Quellen geben größtenteils ein übereinstimmendes Bild zu den Löslichkeiten im System, wobei aber die Messungen von Kremann und Noss (1912), KOSJAKINA (1962) und ČALTYKJAN (1948) systematisch abweichen. Die Ursache hierfür könnte eine teilweise Oxidation des festen oder gelösten CuCl durch Luftssauerstoff zu CuCl<sub>2</sub> sein. Diesen Effekten konnten wir in einem eigenen Experiment beobachten. Er führt zu einer starken Erhöhung der Kupfer-Konzentration in Lösung. Es treten nur die beiden Verbindungen Nanokit und Halit auf. Das Modell von FRITZ (1996) weist bis ca. 2 mol/kg NaCl eine sehr gute

Übereinstimmung mit den experimentellen Daten auf, bei größeren Konzentrationen berechnet es zum Teil etwas zu hohe Löslichkeiten (um 10 – 30 %, Abb. 8.1 und Abb. 8.2).

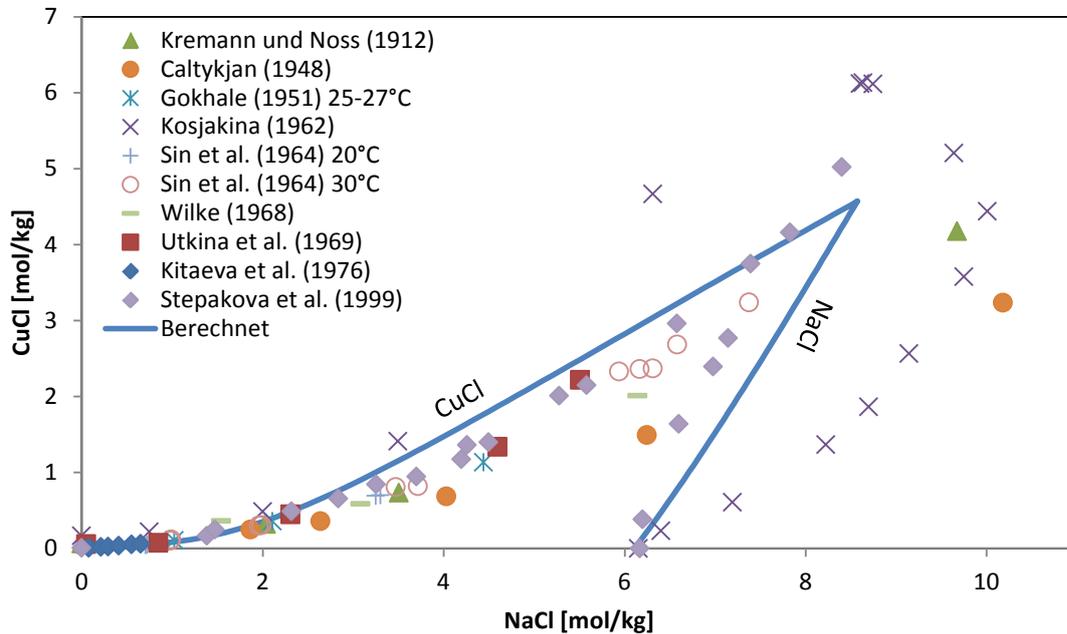


Abb. 8.1 Phasengleichgewicht im System NaCl-CuCl-H<sub>2</sub>O bei 25 °C

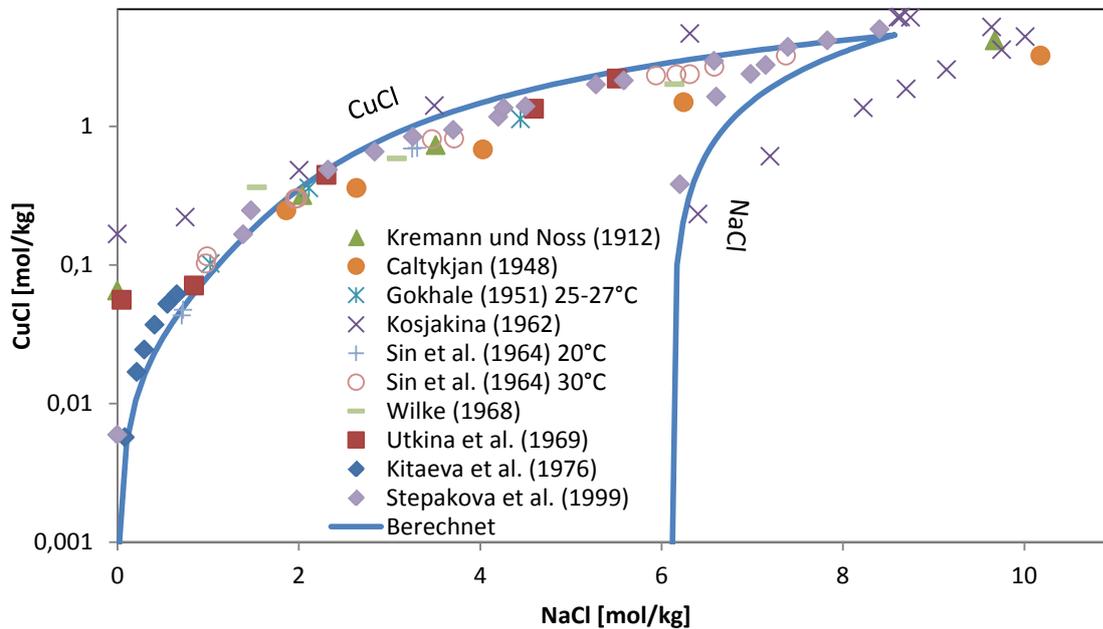
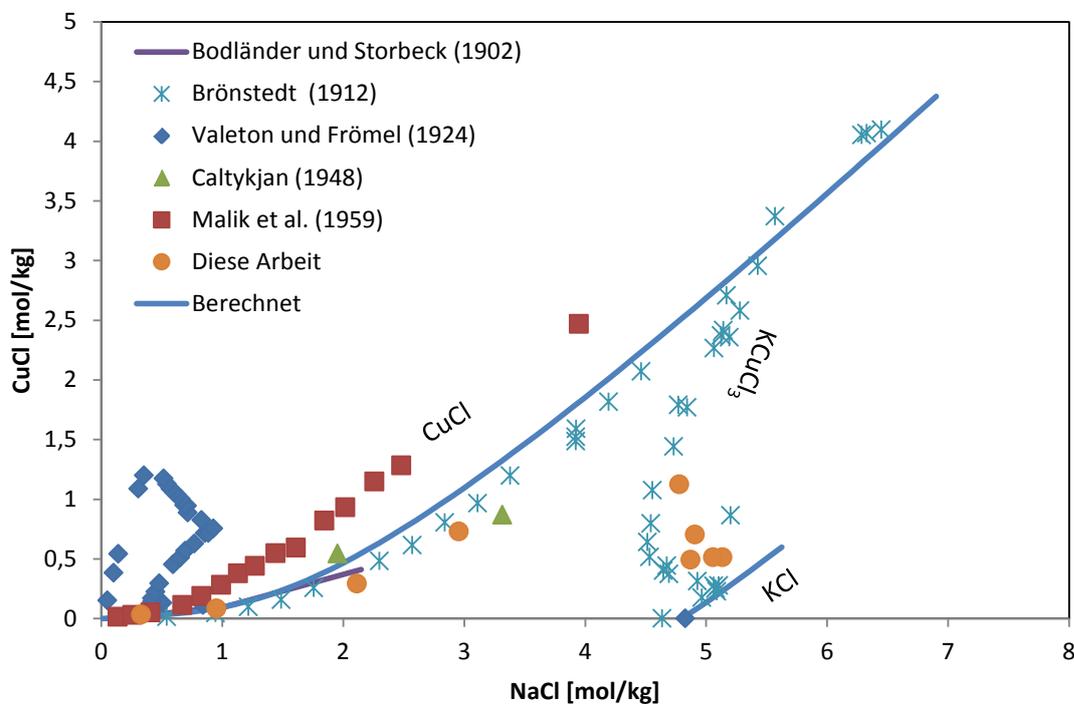


Abb. 8.2 Phasengleichgewicht im System NaCl-CuCl-H<sub>2</sub>O bei 25 °C, logarithmische Darstellung

## 8.4 Das System KCl-CuCl-H<sub>2</sub>O

Dieses System wurde bei 25 °C von VALETON und FRÖMEL (1924), ČALTYKJAN (1948) und von uns untersucht. Die Messergebnisse von ČALTYKJAN (1948) lagen nur in Molaritäten vor, konnten aber mit Hilfe einer Dichtefunktion für CuCl-gesättigte Lösungen, die wir aus unseren eigenen Messungen abgeleitet haben, in Molalitäten umgerechnet werden. Die Daten von VALETON und FRÖMEL (1924) lassen sich nicht nachvollziehen. Ihre Lösungskonzentrationen sind in Entwicklung und Höhe gänzlich verschieden von allen andern Datensätzen. Möglicherweise liegt ein Darstellungsfehler in der Publikation vor. Die Messungen von ČALTYKJAN (1948) weichen ebenfalls ab.



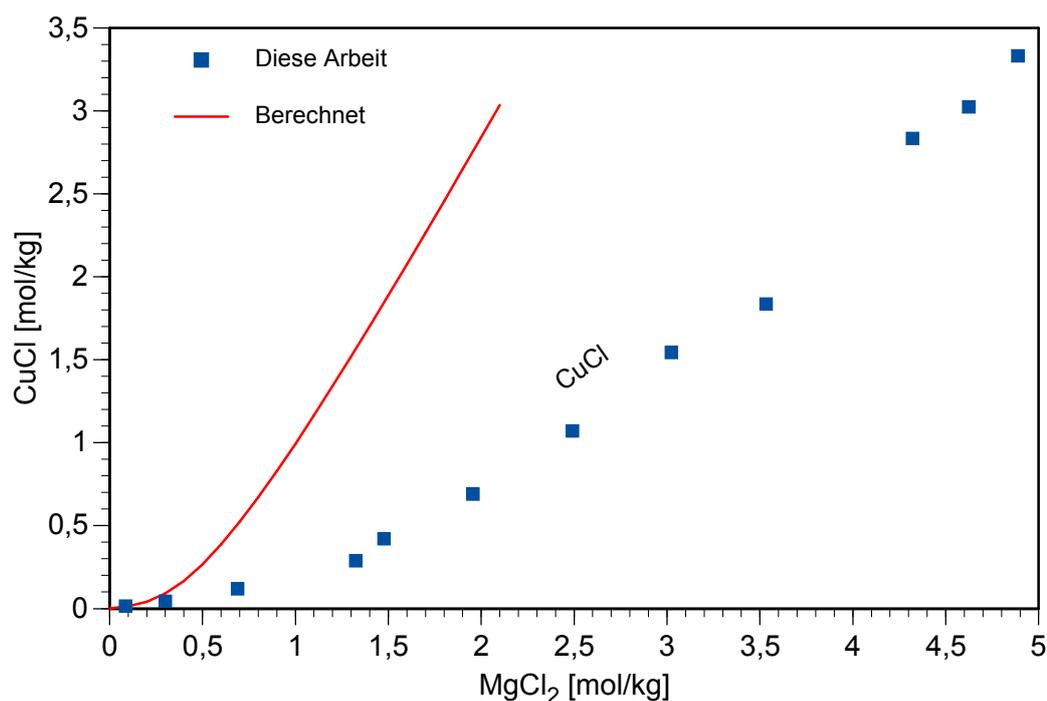
**Abb. 8.3** Phasengleichgewicht im System KCl-CuCl-H<sub>2</sub>O bei 25 °C

Eine gute Ergänzung sind die Messungen von BRÖNSTEDT (1912) bei 22 °C, die sich gut in unsere Messungen einfügen. Demgegenüber sind die von ČALTYKJAN (1948) einzufügen. Die Messungen von MALIK et al. (1959) wurden wahrscheinlich bei Raumtemperatur durchgeführt, weichen aber von den anderen Messreihen zu sehr ab. Auch von BODLÄNDER und STORBECK (1902) liegen Daten vor (bei 16 – 20 °C). Sie konzentrieren sich aber auf einen sehr niedrigen Konzentrationsbereich. Folgt man der sehr ausführlichen Arbeit von BRÖNSTEDT (1912), so tritt im System neben CuCl und KCl das Doppelsalz 2KCl·CuCl auf. VALETON und FRÖMEL (1924) fanden zusätzlich KCl·CuCl·H<sub>2</sub>O, allerdings lässt sich wie oben

erwähnt nicht nachvollziehen, wo der Existenzbereich dieser Verbindung liegen soll. Mit dem Modell von FRITZ (1996) lassen sich die Löslichkeitskurven von KCl und CuCl gut nachvollziehen.

## 8.5 Das System $\text{MgCl}_2\text{-CuCl-H}_2\text{O}$

Nach unserer Kenntnis ist dieses System bislang nur von ŠUTOV et al. (1974) untersucht worden. Leider liegt die Arbeit nur in einer sehr kurzen Zusammenfassung ohne Angaben von Daten vor. Die Quelle verweist auf ein beim russischen Institut VINITI deponiertes Dokument, das selbst verloren scheint. Unsere neuen Laboruntersuchen im Bereich von 0 bis 5 mol/kg zeigen, dass CuCl der einzige auftretende Bodenkörper in diesem System ist. Von FRITZ (1996) liegen keine Wechselwirkungskoeffizienten für dieses System vor. Die Löslichkeit von CuCl in  $\text{MgCl}_2$ -Lösung lässt sich derzeit nicht beschreiben (Abb. 8.4).



**Abb. 8.4** Phasengleichgewicht im System  $\text{MgCl}_2\text{-CuCl-H}_2\text{O}$  bei 25 °C



## 9 Thermodynamisches Modell für Kupfer (II)

### 9.1 Das System $\text{CuCl}_2\text{-H}_2\text{O}$

Für dieses System liegen isopiestic Messungen von ROBINSON und STOKES (1940), BROWN (1948), DOWNES und PITZER (1976) sowie FILIPPOV et al. (1986c) vor. Konzentrierte  $\text{CuCl}_2$ -Lösungen neigen zur Hydrolyse und spalten beim Stehen gasförmiges HCl ab. RARD (1992) verzichtete auf die Publikation des größten Teils seiner Messungen, da er Korrosionserscheinungen an seiner Messapparatur beobachtete. Tatsächlich ist in den Messreihen eine im Verhältnis zu anderen Metallchloriden große Streuung zu beobachten. Wegen zu großer Streuung nicht berücksichtigt wurden die direkten Dampfdruckmessungen von LILIČ und SAPOŽNIKOVA (1963). Die potentiometrischen Messungen von MAJIMA und AWAKURA (1988) lagen nur in umgerechneten Größen (Aktivitätskoeffizienten) vor, die nicht berücksichtigt werden konnten.

Auf dieser Datengrundlage wurden zunächst folgende Wechselwirkungsparameter berechnet:

$$\beta^{(0)} = 0,24372$$

$$\beta^{(1)} = 2,05615 \quad \alpha^{(1)} = 2$$

$$C_\gamma = -0,00651$$

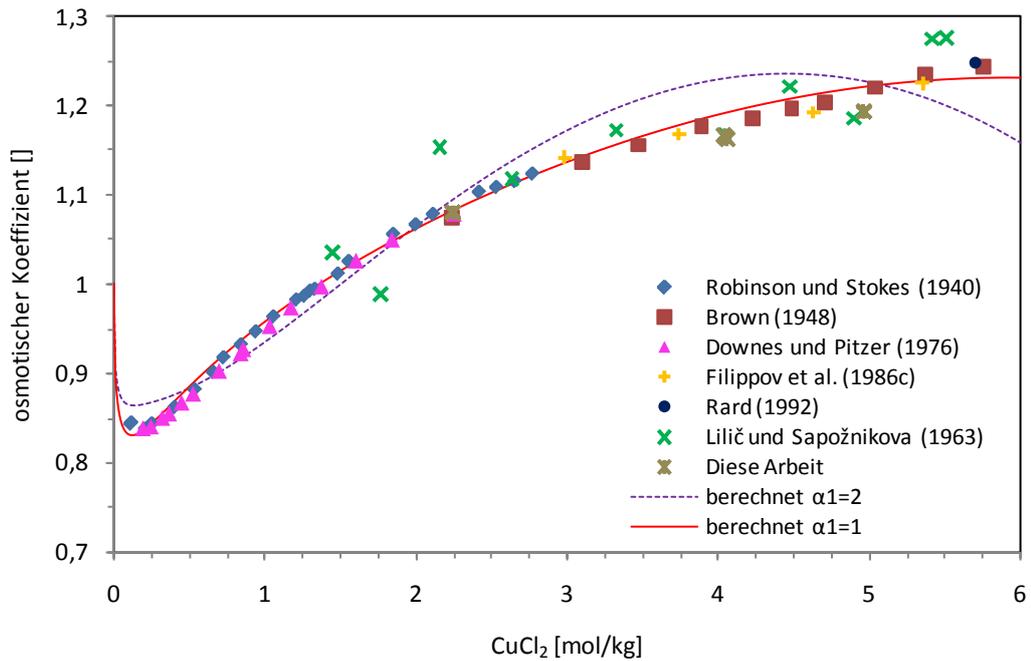
Die osmotischen Koeffizienten der  $\text{CuCl}_2$ -Lösungen ließen sich nur sehr unbefriedigend wiedergeben. In allen Konzentrationsbereichen waren größere Abweichungen zu beobachten. Durch Änderung des Koeffizienten  $\alpha^{(1)}$  auf 1 statt 2 konnte eine erhebliche Verbesserung erzielt werden:

$$\beta^{(0)} = 0,14971$$

$$\beta^{(1)} = 0,90370 \quad \alpha^{(1)} = 1$$

$$C_\gamma = -0,00273$$

Die berechnete Kurve der osmotischen Koeffizienten verläuft nun über den gesamten Konzentrationsbereich eng an den experimentellen Werten (Abb. 9.1).



**Abb. 9.1** Experimentelle und berechnete osmotische Koeffizienten von CuCl<sub>2</sub>-Lösungen bei 25 °C

### Gesättigte Lösungen

Das bei 25 °C stabile Kupferchlorid ist CuCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O. Hierfür wurden in der Literatur die in Tab. 9.1 zusammengestellten Löslichkeiten gefunden. Der Mittelwert beträgt 5,703 mol/kg. Für diesen Wert ergibt sich mit  $\gamma_{\pm} = 0,6290$  und  $a_w = 0,6844$  eine Löslichkeitskonstante von

$$\log K (\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = 1,937$$

Oberhalb 42 °C verliert das Dihydrat ein Wassermolekül und wandelt sich in das Monohydrat CuCl<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O um (BOYE 1933a). Die untere Stabilitätsgrenze von CuCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O ist nicht ganz klar. Während in allen Löslichkeitsuntersuchungen zu ternären Systemen bei 25 °C CuCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O gefunden wurde (siehe folgende Abschnitte) fand BOYE (1933a) noch bei 25,7 °C das Trihydrat CuCl<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>O.

**Tab. 9.1** Löslichkeit von  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  in Wasser bei 25 °C

$\text{CuCl}_2$ [Gew.-%]	$\text{CuCl}_2$ [mol/kg]	Quelle
43,31	5,682	BALAREW und SPASSOV (1979)
43,32	5,684	FOOTE (1923)
43,32	5,684	DRUŽININ und KOSJAKINA (1961)
43,32	5,684	BALAREV und SPASSOV (1980)
43,34	5,690	FILIPPOV et al. (1986c)
43,40	5,703	RIVETT und CLENDINNEN (1923)
43,60	5,750	BASSETT und STRAIN (1952)
43,60	5,750	CHRÉTIEN und WEIL (1935)
44,62	5,993	BLIDIN und GORDIENKO (1954)
<u>43,40 ± 0,08</u>	<u>5,703 ± 0,018</u>	<u>Mittelwert</u>

Kursive Werte wurden nicht berücksichtigt

## 9.2 Das System $\text{CuSO}_4\text{-H}_2\text{O}$

Kupfersulfat-Lösungen wurden von ROBINSON und JONES (1936), DOWNES und PITZER (1976) und LIBUŠ et al. (1980) mit der isopiestic Methode untersucht. Sie geben ein in sich konsistentes Bild. Die osmometrisch gewonnenen Daten von GUENDOUZI et al. (2003) streuen stark und werden nicht berücksichtigt. Potentiometrische Messungen wurden von NIELSEN und BROWN (1927), WETMORE und GORDON (1937) sowie MAJIMA und AWAKURA (1988) durchgeführt. Bis auf einen Wert bei WETMORE und GORDON (1937) stimmen diese Messungen sehr gut miteinander überein.

Auf dieser Datengrundlage wurden folgende Ionenwechselwirkungsparameter bestimmt:

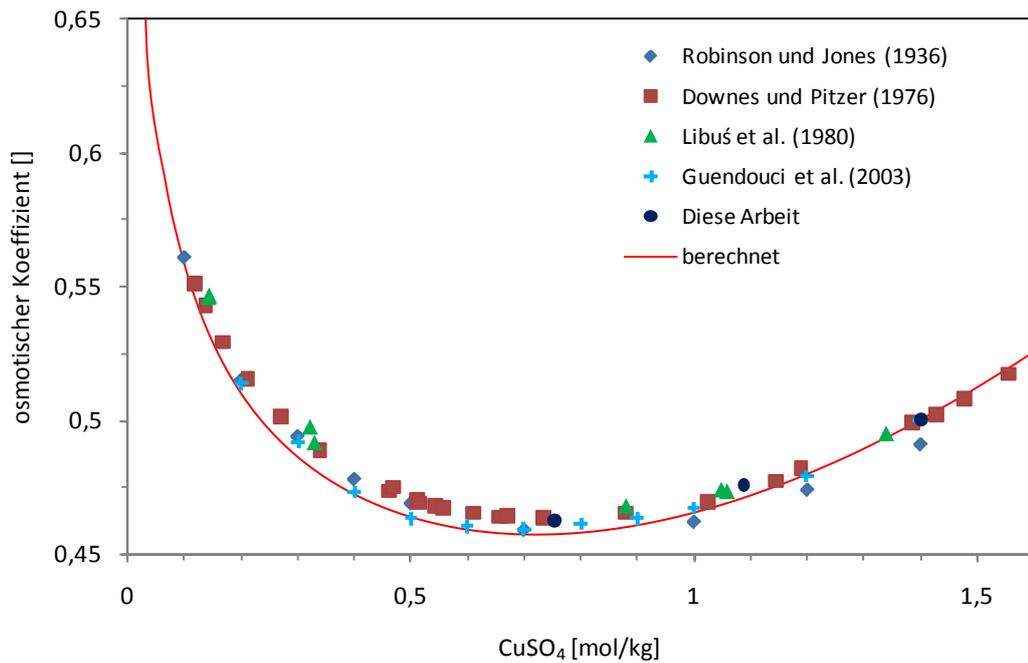
$$\beta^{(0)} = 0,22153$$

$$\beta^{(1)} = 2,48328 \quad \alpha^{(1)} = 1,4$$

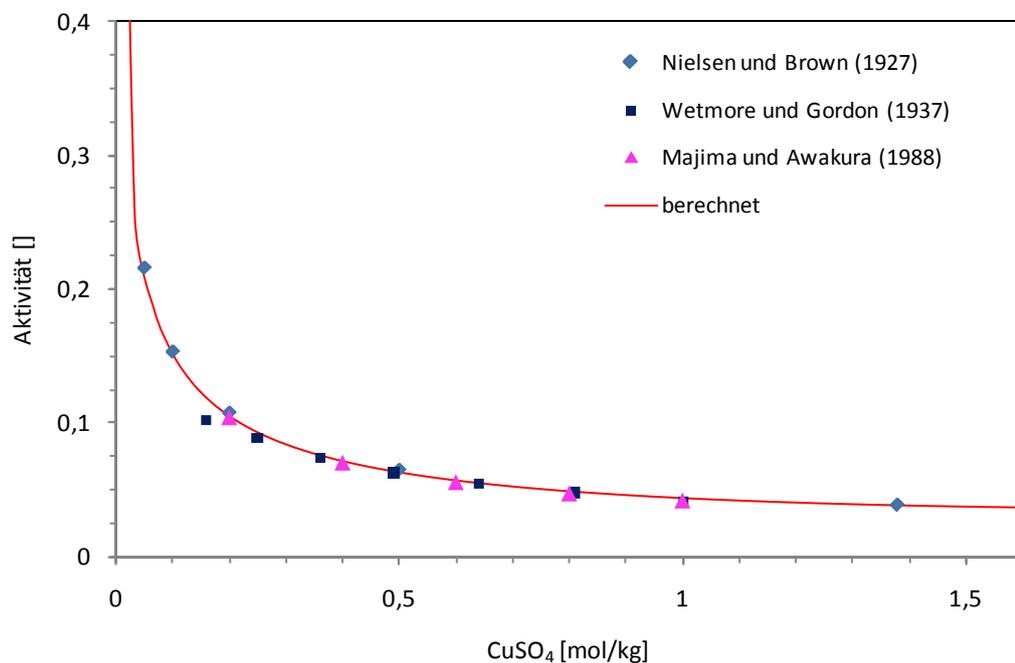
$$\beta^{(2)} = -39,1322 \quad \alpha^{(1)} = 12$$

$$C_\gamma = 0,00381$$

Hiermit lassen sich sowohl die isopiestic als auch die potentiometrischen Messdaten gut reproduzieren.



**Abb. 9.2** Experimentelle und berechnete osmotische Koeffizienten von  $\text{CuSO}_4$ -Lösungen bei 25 °C



**Abb. 9.3** Potentiometrisch bestimmte und berechnete mittlere Aktivitätskoeffizienten von  $\text{CuSO}_4$ -Lösungen bei 25 °C

## Gesättigte Lösungen

Bei 25 °C ist Kupfersulfat-Pentahydrat die thermodynamisch stabilste Festphase im System  $\text{CuSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ . Seine Löslichkeit wurde mehrfach untersucht (Tab. 9.2). Als Mittelwert erhalten wir  $1,422 \pm 0,006$  mol/kg. Dies entspricht einer Löslichkeitskonstante von

$$\log K (\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) = -2,614$$

**Tab. 9.2** Löslichkeit von  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  in Wasser bei 25 °C

<b>CuSO<sub>4</sub></b> <b>[Gew.-%]</b>	<b>CuSO<sub>4</sub></b> <b>[mol/kg]</b>	<b>Quelle</b>
16,58	1,245	BALAREW und KARAIVANOVA (1975)
18,16	1,390	MILES und MENZIES (1937)
18,22	1,396	TREVOR (1891)
18,37	1,410	CAVEN und MITCHELL (1924)
18,43	1,416	BELL und TABER (1908)
18,45	1,417	CROCKFORD und BRAWLEY (1932)
18,47	1,419	FOOTE (1919)
18,47	1,419	DRUŽININ und AKBAEV (1964)
18,48	1,420	FILIPPOV et al. (1998)
18,48	1,420	PALITZSCH (1928)
18,49	1,421	OCCLESHAW (1925)
18,49	1,421	FLÖTTMANN (1928)
18,50	1,422	FILIPPOV und NOKHRIN (1985a)
18,50	1,422	CROCKFORD und WEBSTER (1930)
18,50	1,422	RICCI und FISCHER (1952)
18,52	1,424	GOODWIN und HORSCH (1919)
18,56	1,428	DOWNES und PITZER (1976)
18,56	1,428	CAVEN und JOHNSTON (1927)
18,67	1,438	LATTEY (1923)
18,67	1,438	AVERINA und SHEVCHUK (1967)
18,70	1,441	DRUŽININ und KOSJAKINA (1961)
18,85	1,455	GALIMOVA et al. (1988)
<u>18,50 ±0,07</u>	<u>1,422 ±0,006</u>	<u>Mittelwert</u>

Kursive Werte wurden nicht berücksichtigt

### 9.3 Das System $\text{CuCl}_2\text{-NaCl-H}_2\text{O}$

Das System Kupferchlorid–Natriumchlorid wurde von DRUŽININ und KOSJAKINA (1961) und FILIPPOV et al. (1986c) sowie EYSSELTOVÁ et al. (1999)<sup>3</sup> untersucht. Übereinstimmend wird vom Auftreten der beiden Randsalze NaCl und  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  berichtet. Im Gegensatz zu den beiden neueren Publikationen fanden DRUŽININ und KOSJAKINA (1961) ein Doppelsalz  $\text{CuCl}_2 \cdot \text{NaCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  im schmalen Konzentrationsbereich von 5,3 bis 5,7 mol/kg  $\text{CuCl}_2$ . Angesichts der guten Übereinstimmung der Ergebnisse von FILIPPOV et al. (1986c) und EYSSELTOVÁ et al. (1999) und der größeren Streuung der Messwerte bei DRUŽININ und KOSJAKINA (1961) gehen wir von der Richtigkeit der Aussagen der beiden neueren Publikationen aus.

Für das System liegen weiterhin isopiestic Untersuchungen von FILIPPOV et al. (1986c) sowie von DOWNES und PITZER (1976) vor. Weitere Messungen unternahm FROLOV et al. (1974), allerdings finden sich in der Publikation keine Primärdaten (diese in der nicht beschaffbaren und wahrscheinlich verlorenen Publikation FROLOV et al., 1973), sondern nur der Hinweis dass die Isoaktivitätslinien nicht linear sind.

Hiermit wurden folgende Ionenwechselwirkungskoeffizienten optimiert:

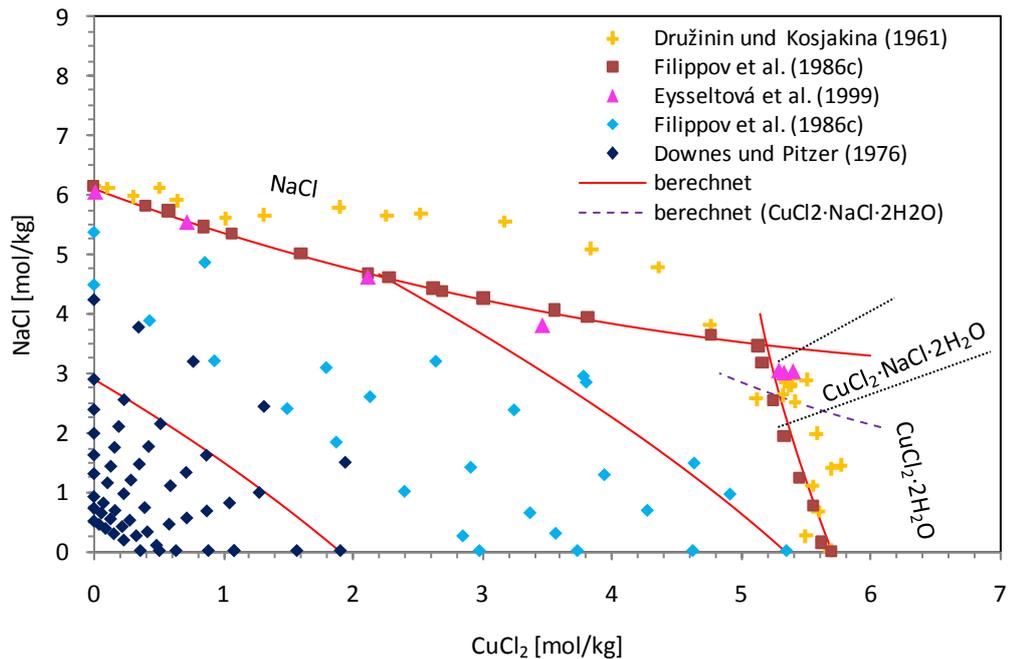
$$\theta_{\text{Cu,Na}} = -0,1023$$

$$\Psi_{\text{Cu,Na,Cl}} = -0,003087$$

Die Messdaten lassen sich mit diesem Modell sehr gut reproduzieren. Für das von DRUŽININ und KOSJAKINA (1961) gefundene Doppelsalz  $\text{CuCl}_2 \cdot \text{NaCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  wird eine Löslichkeitskonstante von  $\log K = 3,3 \pm 0,1$  gefunden. Die berechnete Löslichkeitskurve zeigt, dass das Salz nur in einem sehr schmalen Konzentrationsbereich auftreten kann, so wie es von DRUŽININ und KOSJAKINA (1961) beschrieben wird.

---

<sup>3</sup> Die Autoren gaben nicht die Lösungskonzentrationen selbst, sondern nur die Aktivitätskoeffizienten von NaCl bzw.  $\text{CuCl}_2$  bei Sättigung an.- Die Lösungskonzentrationen ließen sich aber hieraus rekonstruieren.



**Abb. 9.4** Phasengleichgewicht im System  $\text{CuCl}_2\text{-NaCl-H}_2\text{O}$  bei  $25\text{ °C}$

#### 9.4 Das System $\text{CuCl}_2\text{-KCl-H}_2\text{O}$

Das System Kupferchlorid-Kaliumchlorid-Wasser wurde ausführlich von CHRÉTIEN und WEIL (1935) untersucht. Einige weitere Messungen, die die früheren Untersuchungen weitgehend bestätigen führte CHRISTOV (1999) durch. Es treten neben KCl und  $\text{CuCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  die beiden Doppelsalze  $2\text{KCl}\cdot\text{CuCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{KCl}\cdot\text{CuCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  auf. Außerdem liegen einige isopiestic Messungen von ROBINSON und STOKES (1945) vor. Als Ionenwechselwirkungskoeffizienten erhielten wir:

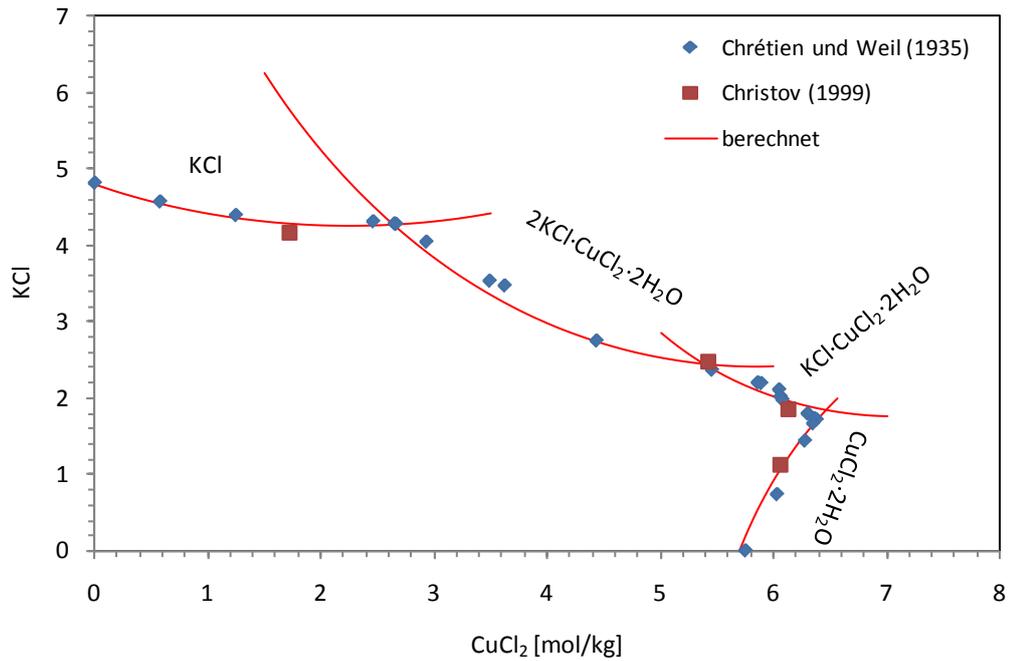
$$\theta_{\text{Cu,K}} = -0,1643$$

$$\Psi_{\text{Cu,K,Cl}} = -0,001437$$

Die Messdaten lassen sich mit diesem Modell sehr gut reproduzieren. Für die beiden Doppelsalze werden folgenden Löslichkeitskonstanten berechnet:

$$\log K (2\text{KCl}\cdot\text{CuCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}) = 2,57 \pm 0,03$$

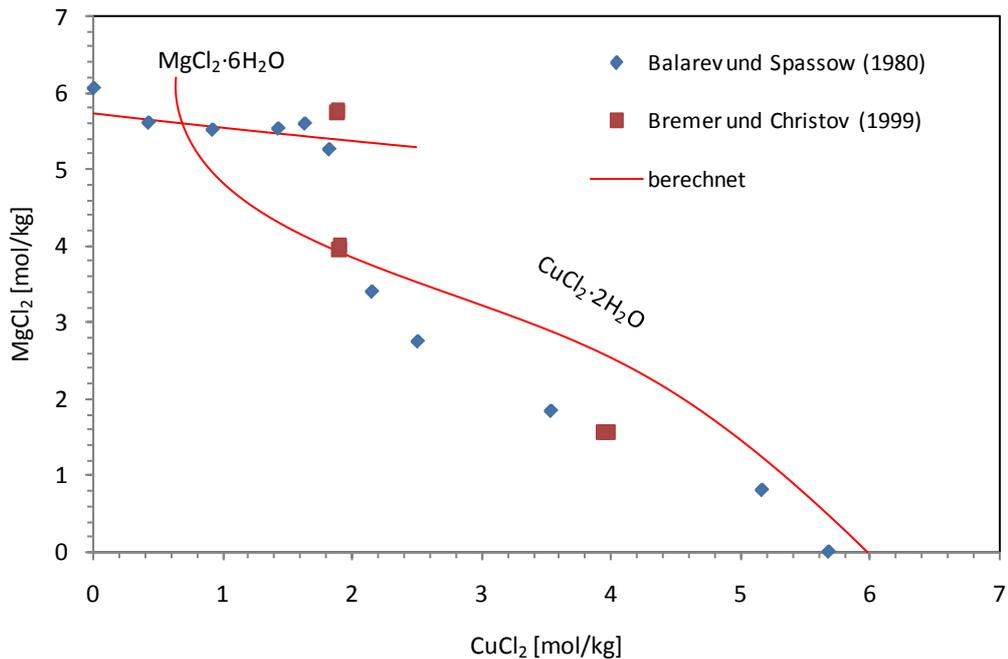
$$\log K (\text{KCl}\cdot\text{CuCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}) = 2,12 \pm 0,01$$



**Abb. 9.5** Phasengleichgewicht im System CuCl<sub>2</sub>-KCl-H<sub>2</sub>O bei 25 °C

## 9.5 Das System CuCl<sub>2</sub>-MgCl<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O

Die Phasengleichgewichte in diesem System wurden ausführlich von BALAREV und SPASSOW (1980) untersucht. Einige ergänzende Messungen mit dem Ziel den invarianten Punkt zu finden, lieferten BREMER und CHRISTOV (1999). Nach übereinstimmenden Ergebnissen treten nur die beiden binären Chloride, CuCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O und MgCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O auf. Unklarheit herrscht zur Frage, wo der Übergangspunkt zwischen beiden Phasen liegt. BALAREV und SPASSOW (1980) hatten ihn nicht bestimmt, BREMER und CHRISTOV (1999) fanden gleich zwei Punkte, an denen beide Phasen vorlagen.



**Abb. 9.6** Phasengleichgewicht im System  $\text{CuCl}_2\text{-MgCl}_2\text{-H}_2\text{O}$  bei 25 °C

Auf dieser Datengrundlage wurden die folgenden Ionenwechselwirkungskoeffizienten bestimmt:

$$\theta_{\text{Cu,Mg}} = 0,1099$$

$$\Psi_{\text{Cu,Mg,Cl}} = -0,06232$$

Hiervon ausgehend wurde das Phasengleichgewicht im System  $\text{CuCl}_2\text{-MgCl}_2\text{-H}_2\text{O}$  berechnet. Sehr gut reproduzieren lassen sich die experimentell gefundenen Sättigungskonzentrationen von Bischofit. Die berechnete Löslichkeitskurve von  $\text{CuCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  stimmt nur in Teilen mit den experimentellen Daten überein. Bei hohen  $\text{CuCl}_2$ -Konzentrationen werden höhere Sättigungskonzentrationen als bei BALAREV und SPASSOW (1980) gefunden. Zudem schneidet die Kurve die Bischofit-Sättigungslinie nicht bei 1,9 mol/kg  $\text{CuCl}_2$  / 5,8 mol/kg  $\text{MgCl}_2$  (BREMER und CHRISTOV, 1999) sondern schon bei 0,8 mol/kg  $\text{CuCl}_2$ . Dies könnte einerseits an einem unzureichenden Modell aber andererseits auch daran liegen, dass der von BREMER und CHRISTOV (1999) gefundene invariante Punkt tatsächlich einen metastabilen Zustand darstellte, bei dem metastabiles Bischofit und übersättigtes  $\text{CuCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  nebeneinander vorlagen. Weitere Messungen in diesem Konzentrationsbereich wären sehr hilfreich.

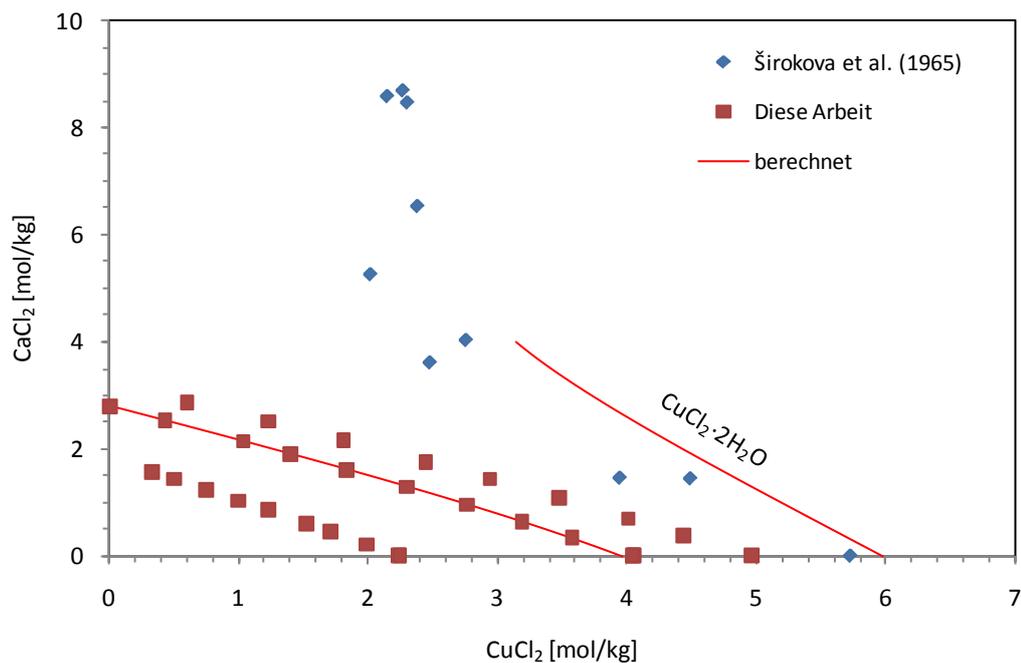
## 9.6 Das System $\text{CuCl}_2\text{-CaCl}_2\text{-H}_2\text{O}$

Dieses System wurde bislang nur mit Hilfe von Löslichkeitsmessungen von ŠIROKOVA et al. (1965) bei 30 °C untersucht. Sie beobachteten im System nur Bildung von  $\text{CuCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{CaCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Doppelsalze ließen sich nicht feststellen. Bei 25 °C liegen keine Messungen vor. Wir haben deshalb einige Isoaktivitätslinien bestimmt. Auf dieser Grundlage konnten wir folgende Parameter optimieren:

$$\theta_{\text{Cu,Ca}} = -0,1283$$

$$\Psi_{\text{Cu,Ca,Cl}} = -0,02258$$

Die Übereinstimmung zwischen den berechneten und experimentell erhaltenen Isoaktivitätslinien ist sehr gut. Die berechnete Löslichkeitskurve bei 25 °C stimmt in Form und Lage mit den Ergebnissen von ŠIROKOVA et al. (1965) bei 30 °C überein.



**Abb. 9.7** Experimentelle und berechnete Isoaktivitätslinien im System  $\text{CuCl}_2\text{-CaCl}_2\text{-H}_2\text{O}$  bei 25 °C

## 9.7 Das System $\text{CuSO}_4\text{-Na}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$

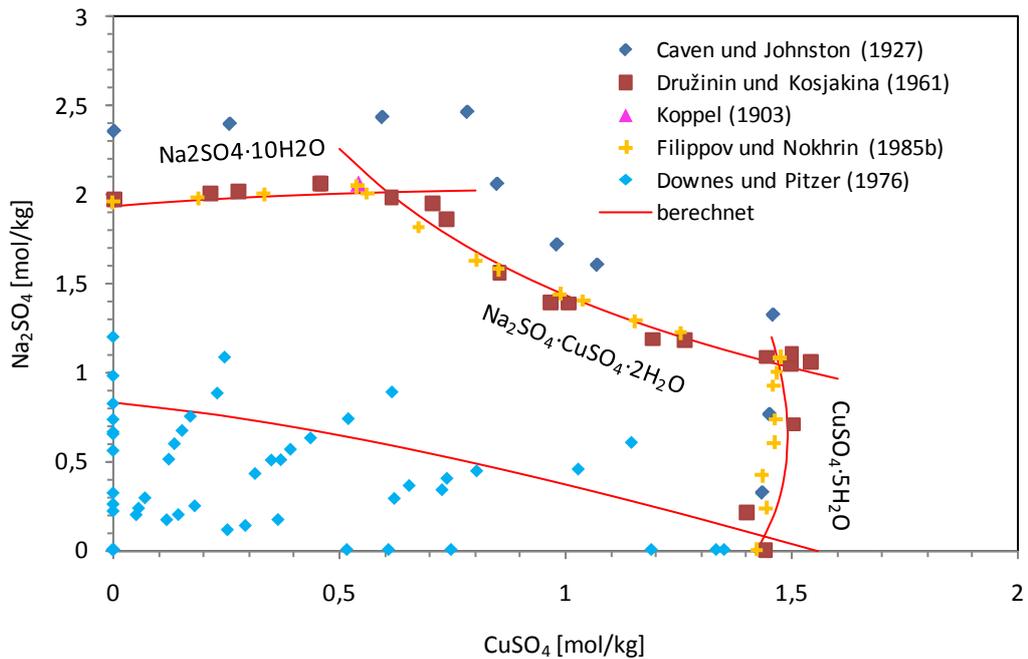
Das System wurde von CAVEN und JOHNSTON (1927), DRUŽININ und KOSJAKINA (1961), KOPPEL (1903) sowie FILIPPOV und NOKHRIN (1985b) mit Löslichkeitsmessungen untersucht. Alle Autoren fanden neben  $\text{Na}_2\text{SO}_4\cdot 10\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{CuSO}_4\cdot 5\text{H}_2\text{O}$  das Doppelsalz  $\text{Na}_2\text{SO}_4\cdot \text{CuSO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Für den Löslichkeitsast des Natriumsulfats und des Doppelsalzes fanden CAVEN und JOHNSTON (1927) erheblich höhere Werte, was auf eine erhöhte Mess-temperatur hinweisen könnte (die Löslichkeit von  $\text{Na}_2\text{SO}_4\cdot 10\text{H}_2\text{O}$  ist um  $25\text{ }^\circ\text{C}$  sehr stark temperaturabhängig). Die Daten wurden daher nicht bei der Parameterbestimmung berücksichtigt. DOWNES und PITZER (1976) untersuchten das System zudem isopiestic. Weiterhin liegen von STERNBERG und DRAGANOIU (1989) potentiometrische Messungen vor. Sie lassen sich nicht nachvollziehen und wurden bei der Auswertung nicht berücksichtigt.

Hiermit wurden folgende Ionenwechselwirkungskoeffizienten optimiert:

$$\theta_{\text{Cu,Na}} = -0,1023$$

$$\Psi_{\text{Cu,Na,SO}_4} = 0,05605$$

Die Messdaten lassen sich mit diesem Modell gut reproduzieren. Für das Doppelsalz  $\text{Na}_2\text{SO}_4\cdot \text{CuSO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  wird eine Löslichkeitskonstante von  $\log K = -3,97 \pm 0,02$  bestimmt.



**Abb. 9.8** Phasengleichgewicht im System  $\text{CuSO}_4\text{-Na}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$  bei 25 °C

### 9.8 Das System $\text{CuSO}_4\text{-K}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$

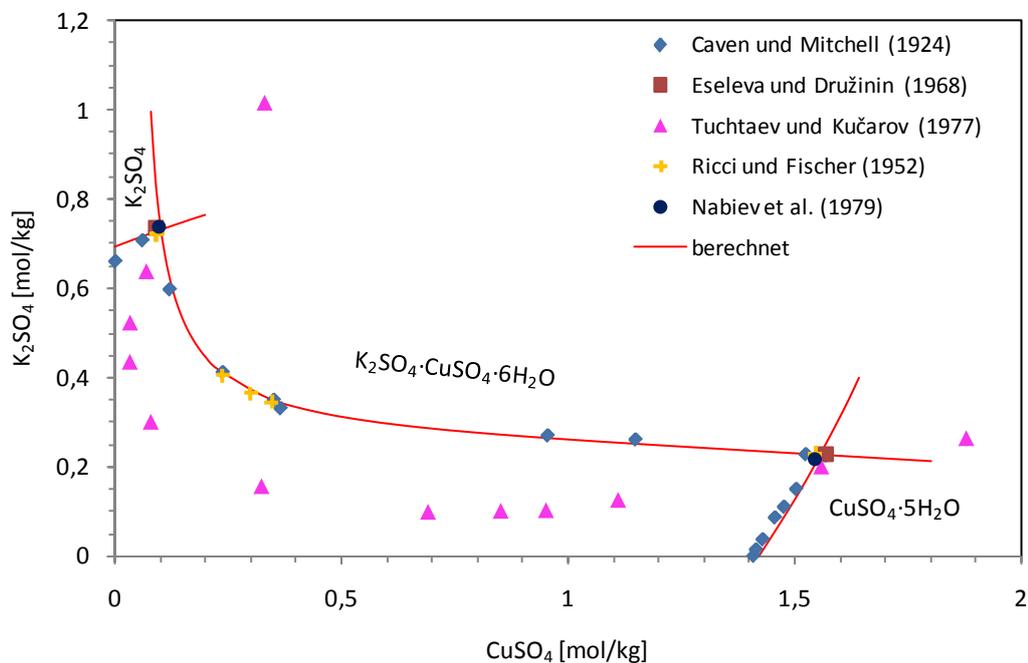
Das Phasengleichgewicht im System  $\text{CuSO}_4\text{-K}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$  wurde von CAVEN und MITCHELL (1924), ESELEVA und DRUŽININ (1968), TUČHTAEV und KUČAROV (1977), RICCI und FISCHER (1952) und schließlich von NABIEV et al. (1979) untersucht. TUČHTAEV und KUČAROV (1977) lieferten sehr stark abweichende Löslichkeitswerte, die nicht berücksichtigt werden konnten, Zudem fehlt bei ihnen jede Angabe zur Zusammensetzung der Bodenkörper. Bei CAVEN und MITCHELL (1924) wurde der Hydratwassergehalt der Kupfersulfat-Phase nicht untersucht, aus ihren Angaben ist aber im Vergleich zu den anderen Arbeiten zu schließen, dass es sich um  $\text{CuSO}_4\cdot 5\text{H}_2\text{O}$  handelt. Neben  $\text{CuSO}_4\cdot 5\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{K}_2\text{SO}_4$  tritt das Doppelsalz  $\text{K}_2\text{SO}_4\cdot \text{CuSO}_4\cdot 6\text{H}_2\text{O}$  auf. Es liegen weiterhin potentiometrische Messungen an gemischten  $\text{K}_2\text{SO}_4\text{-CuSO}_4$ -Lösungen von STERNBERG und DRAGANOIU (1989) vor, die sich aber nicht modellhaft nachvollziehen lassen.

Hiermit wurden folgende Ionenwechselwirkungskoeffizienten optimiert:

$$\theta_{\text{Cu,K}} = -0,1643$$

$$\Psi_{\text{Cu,K,SO}_4} = 0,01844$$

Die Messdaten lassen sich mit diesem Modell gut reproduzieren. Für das Doppelsalz  $K_2SO_4 \cdot CuSO_4 \cdot 6H_2O$  wird eine Löslichkeitskonstante von  $\log K = -5,856 \pm 0,008$  bestimmt.



**Abb. 9.9** Phasengleichgewicht im System  $CuSO_4$ - $K_2SO_4$ - $H_2O$  bei 25 °C

### 9.9 Das System $CuSO_4$ - $MgSO_4$ - $H_2O$

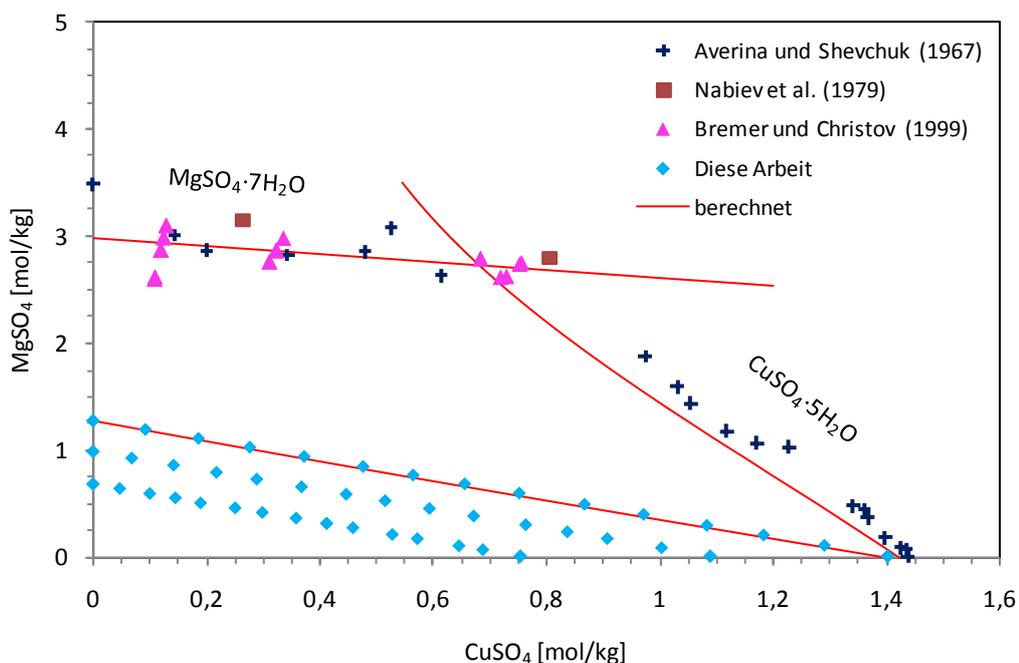
Entsprechend der Untersuchungen von AVERINA und SHEVCHUK (1967,1968) und von NABIEV et al. (1979) tritt in diesem System nicht nur eine feste Lösung  $(Mg,Cu)SO_4 \cdot 6H_2O$  auf, wie sie aus den analogen Systemen  $MgSO_4$ - $NiSO_4$ - $H_2O$ ,  $MgSO_4$ - $CoSO_4$ - $H_2O$ ,  $MgSO_4$ - $ZnSO_4$ - $H_2O$  bekannt ist, sondern über einem breiten Konzentrationsbereich auch die reinen binären Verbindungen  $CuSO_4 \cdot 5H_2O$  und  $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ .

Für die Bestimmung von Ionenwechselwirkungsparametern können wir außerdem auf die isopiestic Messungen von BREMER und CHRISTOV (1999) und aus unserem Labor zurückgreifen. Wir erhielten folgende Werte:

$$\theta_{Cu,Mg} = 0,1099$$

$$\Psi_{Cu,Mg,SO_4} = -0,06279$$

Mit diesem Modell lassen sich die isopiestic Messungen sehr gut wiedergeben. Auch die Löslichkeitskurven von  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  werden wiedergefunden. Es fällt auf, dass die  $\text{MgSO}_4$ -Konzentration im Bereich der festen Lösung auf gleicher Höhe oder noch höher liegt als jene, die für den reinen Epsomit berechnet wurde. Die Stabilität der festen Lösungen dürfte also nur geringfügig höher sein.



**Abb. 9.10** Phasengleichgewicht im System  $\text{CuSO}_4$ - $\text{MgSO}_4$ - $\text{H}_2\text{O}$  bei 25 °C

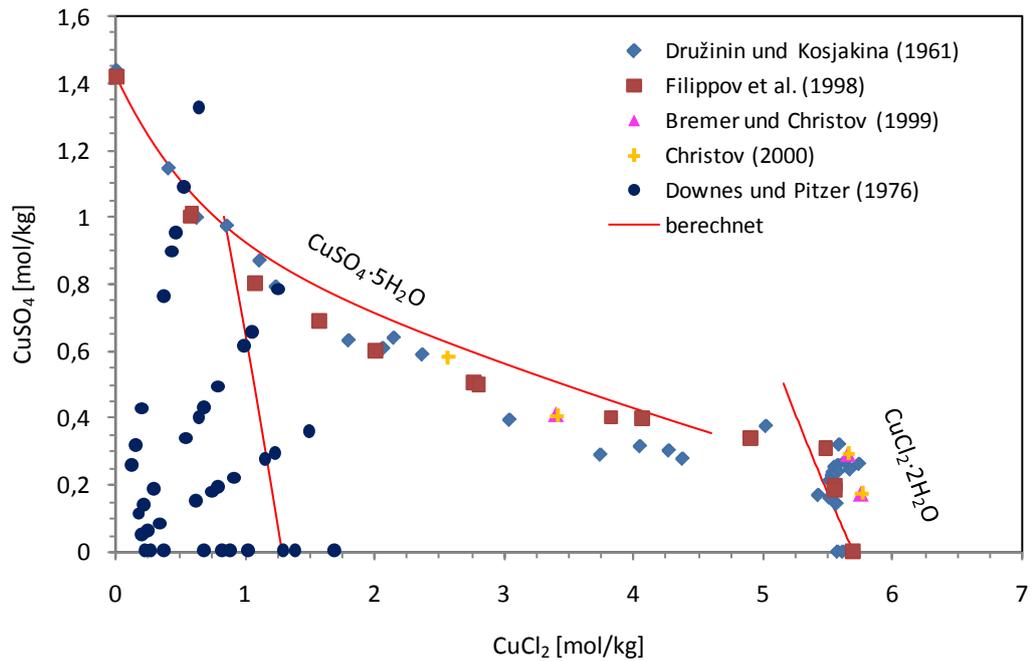
### 9.10 Das System $\text{CuSO}_4$ - $\text{CaSO}_4$ - $\text{H}_2\text{O}$

Neben den Messungen von UMETSU et al. (1989), BELL und TABER (1907) und HARKINS und PAINE (1919) liegen neuere Arbeiten von WOLLMANN und VOIGT (2008) sowie aus unserem Labor vor. Die Messreihen unterscheiden sich erheblich. Wie auch bei anderen Metallsulfat-Calciumsulfat-Systeme fallen unsere Daten zu niedrig aus, die Werte von UMETSU et al. (1989) zu hoch. Mit den Daten von BELL und TABER (1907), HARKINS und PAINE (1919) und WOLLMANN und VOIGT (2008) werden folgende Parameter bestimmt:

$$\theta_{\text{Cu,Ca}} = -0,1283$$

$$\Psi_{\text{Cu,Ca,SO}_4} = 0,08820$$





**Abb. 9.12** Phasengleichgewicht im System  $\text{CuCl}_2\text{-CuSO}_4\text{-H}_2\text{O}$  bei 25 °C

## 9.12 Übersicht

Die folgenden Tabellen fassen alle im Zuge dieser Arbeit erhaltenen thermodynamischen Parameter und Konstanten zu Kupfer(II) zusammen.

**Tab. 9.3** Binäre Ionenwechselwirkungskoeffizienten von Kupfer(II)

Ionenpaar	$\beta^{(0)}$	$\alpha^{(1)}$	$\beta^{(1)}$	$\alpha^{(2)}$	$\beta^{(2)}$	$C_\gamma$
$\text{Cu}^{2+} - \text{Cl}^-$	0,14971	1	0,90370			-0,00273
$\text{Cu}^{2+} - \text{SO}_4^{2-}$	0,22153	1,4	2,48328	12	-39,1322	0,00381

**Tab. 9.4** Ternäre Ionenwechselwirkungskoeffizienten von Kupfer(II)

Ionenpaar	$\Psi$	$\theta$
$\text{Cu}^{2+} - \text{Na}^+$		-0,1023
$\text{Cu}^{2+} - \text{K}^+$		-0,1643
$\text{Cu}^{2+} - \text{Mg}^{2+}$		0,1099
$\text{Cu}^{2+} - \text{Ca}^{2+}$		-0,1283
$\text{Cu}^{2+} - \text{Na}^+ - \text{Cl}^-$	-0,003087	
$\text{Cu}^{2+} - \text{K}^+ - \text{Cl}^-$	-0,001437	
$\text{Cu}^{2+} - \text{Mg}^{2+} - \text{Cl}^-$	-0,06232	
$\text{Cu}^{2+} - \text{Ca}^{2+} - \text{Cl}^-$	-0,02258	
$\text{Cu}^{2+} - \text{Na}^+ - \text{SO}_4^{2-}$	0,05605	
$\text{Cu}^{2+} - \text{K}^+ - \text{SO}_4^{2-}$	0,01844	
$\text{Cu}^{2+} - \text{Mg}^{2+} - \text{SO}_4^{2-}$	-0,06279	
$\text{Cu}^{2+} - \text{Ca}^{2+} - \text{SO}_4^{2-}$	0,08820	
$\text{Cu}^{2+} - \text{Cl}^- - \text{SO}_4^{2-}$	0,01891	

**Tab. 9.5** Löslichkeitskonstanten kupferhaltiger Verbindungen

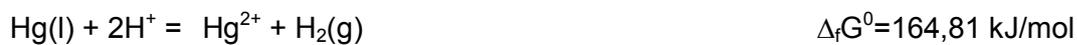
Verbindung	Reaktion	log K
$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} = \text{Cu}^{2+} + 2\text{Cl}^- + 2\text{H}_2\text{O}$	1,937
$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} = \text{Cu}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} + 5\text{H}_2\text{O}$	-2,614
$\text{CuCl}_2 \cdot \text{NaCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{CuCl}_2 \cdot \text{NaCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O} = \text{Cu}^{2+} + \text{Na}^+ + 3\text{Cl}^- + 2\text{H}_2\text{O}$	$3,3 \pm 0,1$
$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{KCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{KCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O} = \text{Cu}^{2+} + 2\text{K}^+ + 4\text{Cl}^- + 2\text{H}_2\text{O}$	$2,57 \pm 0,03$
$\text{CuCl}_2 \cdot \text{KCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{CuCl}_2 \cdot \text{KCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O} = \text{Cu}^{2+} + \text{K}^+ + 3\text{Cl}^- + 2\text{H}_2\text{O}$	$2,12 \pm 0,01$
$\text{CuSO}_4 \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{CuSO}_4 \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} = \text{Cu}^{2+} + 2\text{SO}_4^{2-} + 2\text{Na}^+ + 2\text{H}_2\text{O}$	$-3,97 \pm 0,02$
$\text{CuSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$\text{CuSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} = \text{Cu}^{2+} + 2\text{SO}_4^{2-} + 2\text{K}^+ + 2\text{H}_2\text{O}$	$-5,856 \pm 0,008$



## 10 Thermodynamisches Modell für Quecksilber(0) und Quecksilber(I)

### 10.1 Oxidationsgleichgewicht von Quecksilber in wässrigen Lösungen

Quecksilber kann in wässrigen Lösungen in drei Oxidationsformen auftreten: Hg(0), Hg(I) und Hg(II). Für die gelösten Spezies  $\text{Hg}^{2+}$  und  $\text{Hg}_2^{2+}$  bestimmten VANDERZEE und SWANSON (1974) folgende freien Standardbildungsenthalpien (Tab. 10.2):



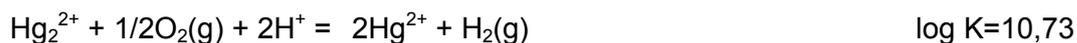
Damit ergibt sich für die Gleichgewichtskonstante gemäß

$$\Delta_R G^0 = -RT \ln K$$

mit  $T=298,15 \text{ K}$  und  $R= 8,314462 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$



Oder ausgedrückt als Oxidationsreaktion:



In wässriger Lösung ist  $\text{Hg}_2^{2+}$  wenig stabil und neigt zur Disproportionierung. Daher sind reine Hg(I)-Lösungen nicht zu erhalten. Sie enthalten stets auch Hg(II) (FORSLING et al. 1952). Für Disproportionierungsreaktion ergibt sich als Resultat der obigen Beziehungen:



Dieser Wert liegt recht genau in der Mitte zwischen zwei anderen Literaturwerten (Tab. 10.1).

**Tab. 10.1** Disproportionierung von  $\text{Hg}_2^{2+}$ 

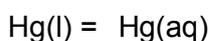
Quelle	Methode	log K
JONSSON et al. (1947)	Potentiometrische Untersuchungen an Hg(I)/Hg(II)-Lösungen	-2,11
MOSER und VOIGT (1957)	Löslichkeitsmessung	-1,74
VANDERZEE und SWANSON (1974)	Potentiometrische Untersuchungen an Kalomel-Elektrode	-1,94

**Tab. 10.2** Freie Standardbildungsenthalpie von Hg-Spezies und einige weitere Spezies

Spezies/ Phase	$\Delta_f G(298,15 \text{ K}, 1 \text{ bar})$ [kJ/mol]	Quelle
$\text{Hg}_2^{2+}$	153,71	VANDERZEE und SWANSON (1974)
$\text{Hg}^{2+}$	164,81	VANDERZEE und SWANSON (1974)
Hg(aq)	37,22	Diese Arbeit, Basis CLEVER (1987)
$\text{H}_2\text{O}$	-744,004	THEREDA-Datenbasis
$\text{SO}_4^{2-}$	-237,140	THEREDA-Datenbasis

## 10.2 Löslichkeit von Hg(0) in Wasser und Salzlösungen

Zur Löslichkeit von reinem, elementarem Quecksilber ( $\text{Hg}^0$ ) in Wasser liegen zahlreiche Untersuchungen über einen breiten Temperaturbereich vor. Sie wurden von CLEVER (1987) zusammengestellt und kritisch analysiert. Die Löslichkeit bei 25 °C beträgt entsprechend der Auswertung von Clever (1987)  $3,01 (\pm 0,12) \cdot 10^{-7} \text{ mol/l}$  oder 0,06 mg/l. Das entspricht einer Gleichgewichtskonstante von  $\log K = -6,52$  für die Reaktion

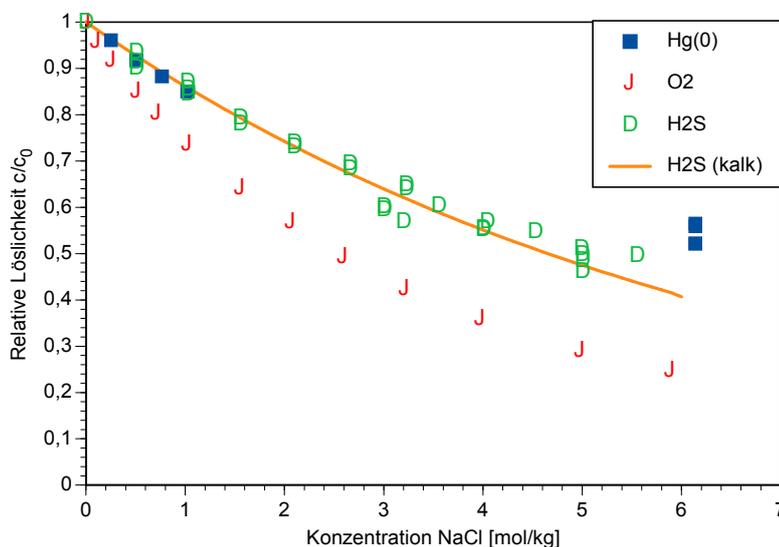


Zur Löslichkeit in relevanten Salzlösungen liegen bei 25 °C nur wenige Daten vor (CLEVER 1987). Die meisten Literaturwerte wie z. B. SANEMASA et al. (1981) beschränken sich auf schwach konzentrierte NaCl-Lösungen bis etwa 1 mol/kg. Nur GLEW und HAMES (1972) untersuchten die Löslichkeit von Quecksilber in gesättigter NaCl-Lösung (6,1 mol/kg) und fanden einen Wert um  $1,6 \cdot 10^{-7} \text{ mol/kg}$  (0,025 mg/l). Die Löslichkeit sinkt also mit zunehmendem Salzgehalt. In gesättigter NaCl-Lösung verhält sich elementares Quecksilber ähnlich wie neutrale Gase, die sich ebenfalls molekular, d. h. ohne Dissoziation lösen, z. B. Sauerstoff

(MILLERO et al. 2002) oder Schwefelwasserstoff (in sauren Lösungen: MOOG und HAGEMANN 2004). Abb. 10.1 zeigt, wie sich die Löslichkeiten dieser Stoffe mit zunehmender Natriumchlorid-Konzentration verändern. Quecksilber verhält sich zumindest bei niedrigen Konzentrationen und mit gewissen Abweichungen auch in gesättigten Lösungen ähnlich wie Schwefelwasserstoff. Berechnet man die relativen Löslichkeiten  $c_{rel}$  von Hg und H<sub>2</sub>S in Bezug auf die Löslichkeit in reinem Wasser  $c_{i=0}$ :

$$c_{H_2S,rel} = \frac{c_{H_2S,NaCl}}{c_{H_2S,I=0}}$$

so lässt sich die Entwicklung der Löslichkeit in Abhängigkeit von der Salzkonzentration gut vergleichen, auch wenn die absoluten Löslichkeiten unterschiedlich sind.



**Abb. 10.1** Vergleich der Löslichkeit von elementarem Quecksilber, Sauerstoff und Schwefelwasserstoff in unterschiedlich konzentrierten Natriumchlorid-Lösungen

Es zeigt sich, dass die experimentellen Daten für die relative Löslichkeit von Schwefelwasserstoff (MOOG und HAGEMANN 2004) im unteren Konzentrationsbereich sehr gut mit den Löslichkeitsuntersuchungen von SANEMASA et al. (1981) für elementares Quecksilber übereinstimmen. In gesättigter NaCl-Lösung liegen die relativen Löslichkeiten für H<sub>2</sub>S jedoch um ca. 30 % tiefer als die Messpunkte von GLEW und HAMES (1972) für Hg(0).

Die Abhängigkeit der Löslichkeit eines Neutralstoffes in einer Salzlösung lässt sich durch die Setschenow-Gleichung beschreiben (SETSCHENOW 1889)

$$\ln \frac{m_{N,sat,0}}{m_{N,sat}} = \ln \gamma_N = k_S m_B$$

Dieser Ausdruck ist kompatibel zum Ausdruck für Neutralteilchen innerhalb des Pitzer-Modells (PITZER 1991)

$$\ln \gamma_N = 2 \sum_c m_c \lambda_{Nc} + 2 \sum_a m_a \lambda_{Na}$$

Da in einer Elektrolytlösung die Wechselwirkungen mit Anionen niemals getrennt von den Wechselwirkungen mit Kationen beobachtet werden können, ist es nötig Annahmen zu einer Ionenart zu treffen. Für chloridhaltige Lösungen wird daher häufig angenommen, dass

$$\lambda_{NCl} = 0$$

Dann bleibt in einer einfachen binären Salzlösung:

$$\ln \gamma_N = 2 m_c \lambda_{Nc}$$

Ternäre Wechselwirkungen von zwei Ionen mit einem Neutralteilchen werden mit  $\zeta_{Nca}$  bezeichnet. Sie werden z.B. für die Beschreibung der Löslichkeit von  $H_2S$  in KCl-Lösungen benötigt.

$$\ln \gamma_N = 2 \sum_c m_c \lambda_{Nc} + 2 \sum_a m_a \lambda_{Na} + \sum_c \sum_a \zeta_{Nca} m_c m_a$$

Mit diesem Modell und den Wechselwirkungskoeffizienten für  $H_2S$  (Tab. 10.3) lassen sich die wenigen Messdaten für die Löslichkeit von elementarem  $Hg(l)$  in  $NaCl$  gut beschreiben. Es wird davon ausgegangen, dass das Verhalten in anderen Salzlösungen sich ebenso mit den Parametern für  $H_2S$  beschreiben lässt.

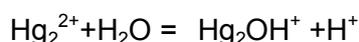
**Tab. 10.3** Ionenwechselwirkungskoeffizienten für H<sub>2</sub>S in Salzlösungen (MOOG und HAGEMANN 2004)

Wechselwirkungskoeffizient	Wert
$\lambda_{\text{H}_2\text{S,Na}}$	0,07360
$\lambda_{\text{H}_2\text{S,K}}$	0,05151
$\lambda_{\text{H}_2\text{S,Mg}}$	0,14281
$\lambda_{\text{H}_2\text{S,SO}_4}$	0,16387
$\lambda_{\text{H}_2\text{S,Cl}}$	0
$\zeta_{\text{H}_2\text{S,K,Cl}}$	-0,009463

### 10.3 Hg(I)-Komplexe

#### 10.3.1 Hg(I)-Hydroxokomplexe

Lösungen von Hg(I) reagieren aufgrund der Hydrolyse des gebildeten Hg<sup>2+</sup> aber auch des Hg<sub>2</sub><sup>2+</sup> leicht sauer. Für die Bildung des ersten Hydroxokomplexes gemäß



fanden FORSLING et al. (1952) einen Wert von  $\log K = -5 \pm 0,3$  für eine 0,5 M NaClO<sub>4</sub>-Lösung. Für eine 3 M NaClO<sub>4</sub>-Lösung fanden HIETANEN und HÖGFELDT (1976b) einen nur wenig davon abweichenden Wert ( $\log K = -4,88 \pm 0,07$ ).

Für den Komplex Hg<sub>2</sub>OH<sup>+</sup> lässt sich nach CIAVATTA (1990) ein SIT-Koeffizient nach folgender Formel ableiten:

$$\varepsilon(\text{Hg}_2\text{OH,NaClO}_4) = \frac{1}{2} [\varepsilon(\text{Hg}_2^{2+}, \text{ClO}_4^-) + \varepsilon(\text{Na}^+, \text{OH}^-)] = \frac{1}{2} (0,09 + 0,04) = 0,065$$

Dann lässt sich aus der Messung in 0,5 M NaClO<sub>4</sub> folgende Komplexbildungskonstante berechnen:



SANEMASA (1977) untersuchte die Kinetik der Disproportionierung von Hg(I) zu Hg(0) und Hg(II) und leitete aus den Messergebnissen für den Komplex [Hg<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>]<sup>0</sup> folgende Gleichgewichtskonstante ab:



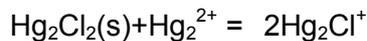
Daraus folgt zusammen mit der Konstante für die erste Hydrolysereaktion eine kumulierte Bildungskonstante:



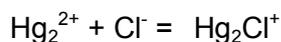
HIETANEN und HÖGFELDT (1976b) berichten zudem von der Bildung von zwei weiteren Komplexen  $(\text{Hg}_2)_2\text{OH}^{3+}$  und  $(\text{Hg}_2)_5(\text{OH})_4^{6+}$  in  $\text{NaClO}_4$ -Lösungen, die bei  $\text{Hg(I)}$ -Konzentrationen von über 0,7 mM bzw. 21 mM beobachtet werden. Solche hohen Konzentrationen sind nur zu erwarten, wenn Chlorid, Sulfat und andere schwerer lösliche Verbindungen bildende Anionen abwesend sind. Für umweltrelevante Bedingungen erscheinen solche Verhältnisse nicht wirklichkeitsnah.

### 10.3.2 Hg(I)-Chlorokomplexe

Ob  $\text{Hg(I)}$  Chlorokomplexe bildet, ist unklar. Potentiometrische Titrations von  $\text{Hg}_2^{2+}$ -Lösungen mit Chlorid zeigten, dass sich das Potential an einer Kalomel-Elektrode bei Konzentrationen bis 0,01 mol/l Chlorid nicht ändert (JONSSON et al. 1947). Die Autoren schlossen daraus, dass die Gleichgewichtskonstante für die Reaktion

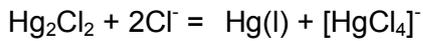


unter  $5 \cdot 10^{-6}$  liegen müsste. Das entspräche eine Komplexbildungskonstant von  $\log K = < 12,3$  für die Reaktion



HILLS und IVES (1951) wiesen darauf hin, dass bei Annahme dieser Untergrenze selbst bei einer Konzentration von 0,001 mol/l Chlorid mehr als 50 % der  $\text{Hg}_2^{2+}$ -Ionen als Chlorokomplex vorliegend müssten, diese Spezies also bedeutend sein müsste. Weitere Untersuchungen zu diesem Komplex finden sich in der Literatur nicht.

Die Untersuchung wird durch die Disproportionierung des Ions  $\text{Hg}_2^{2+}$  erschwert. Beim Zusatz von Metallchlorid zu Kalomel bildet sich elementares Quecksilber (RICHARDS und ARCHIBALD 1902):

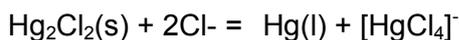


Dann wird die Speziation des Quecksilbers in Lösung vom Quecksilber(II)chlorokomplex dominiert und weniger konzentrierte potentiell vorhandene Quecksilber(I)chlorokomplexe sind nicht mehr beobachtbar oder zumindest von Quecksilber(II) nicht mehr unterscheidbar.

GARRETT et al. (1942) untersuchten die Löslichkeit von Kalomel in Natriumchlorid- und Calciumchlorid-Lösungen. In beiden Systemen zeigt sich ein drastischer Anstieg der Löslichkeit, der von  $5,9 \cdot 10^{-6}$  mol/l in reinem Wasser auf  $259 \cdot 10^{-6}$  mol/l in 1,295 mol/l  $\text{CaCl}_2$ -Lösung steigt. Die Autoren interpretierten die Ergebnisse dahingehend, dass in Chlorid-Lösungen, die mit Kalomel gesättigt sind, zwei Hg(I)-Spezies auftreten: ein neutraler Komplex  $[\text{Hg}_2\text{Cl}_2]^0$  und ein anionischer Komplex  $[\text{Hg}_2\text{Cl}_3]^-$ . Hierfür leiteten sie folgende Komplexbildungskonstanten ab:



Dieselben Messdaten wurden von MARCUS (1980) im Sinne einer Disproportionierungsreaktion ausgewertet:



Tatsächlich lassen sich die Löslichkeitsdaten von GARRETT et al. (1942) wie auch von anderen Autoren ohne Annahme von Hg(I)chlorokomplexen beschreiben (siehe Abschnitt 10.4.2).

### 10.3.3 Hg(I)-Sulfatkomplexe

INFELDT und SILLÉN (1946) untersuchten die Komplexbildung von Hg(I) mit Sulfaten mit Hilfe einer potentiometrischen Titration. Bei einer Ionenstärke von 0,5 M ( $\text{NaClO}_4$ ) fanden sie:



Die Umrechnung in Ionenstärke Null erfolgt mit dem SIT-Ansatz (CIAVATTA 1980,1990). Für die Komplexe  $[\text{Hg}_2\text{SO}_4]^0$  und  $[\text{Hg}_2(\text{SO}_4)_2]^{2-}$  wurde gemäß den Formeln

$$\varepsilon(\text{Hg}_2\text{SO}_4, \text{NaClO}_4) = \frac{1}{2} [\varepsilon(\text{Hg}_2^{2+}, \text{ClO}_4^-) + \varepsilon(\text{Na}^+, \text{SO}_4^{2-})] = \frac{1}{2} (0,09 - 0,18) = -0,045$$

$$\varepsilon(\text{Hg}_2\text{SO}_4, \text{NaClO}_4) = \frac{1}{3} [\varepsilon(\text{Hg}_2^{2+}, \text{ClO}_4^-) + 2 \varepsilon(\text{Na}^+, \text{SO}_4^{2-})] = \frac{1}{3} (0,09 - 2 \cdot 0,18) = -0,09$$

Wechselwirkungskoeffizienten abgeschätzt. Dann ergeben sich für Komplexbildungskonstanten:



## 10.4 Feste Hg(I)-Verbindungen

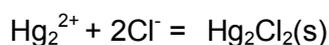
### 10.4.1 Hg(I)-Sulfate

Quecksilber(I) bildet mit Sulfat die schwer lösliche Verbindung  $\text{Hg}_2\text{SO}_4$ . In der Literatur finden sich hierzu zahlreiche Löslichkeitsmessungen, die CLEVER et al. (1985) kritisch auswerteten. Sie erhielten für die Löslichkeitskonstante der Reaktion



### 10.4.2 Hg(I)-Chloride

In Anwesenheit von Chlorid bildet  $\text{Hg}_2^{2+}$  das schwer lösliche Kalomel:

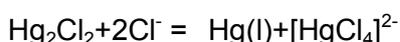


Die Löslichkeitskonstante beträgt nach der kritischen Auswertung von MARCUS (1980)

$$\log K = -17,811 \pm 0,017.$$

Das stimmt ziemlich gut mit dem auf potentiometrischen Messungen beruhenden frühen Wert von BRODSKY (1929) überein (-17,97), nicht aber mit dem Wert von JONSSON et al. (1947),  $\log K = -16,88$ .

Das Problem bei beiden Auswertungen ist, dass in den herangezogenen Messungen eine Vielzahl von Quecksilberspezies nebeneinander vorliegt, deren Existenz zum Teil unklar und deren Stabilität nur mit einer gewissen Unsicherheit bekannt ist. Es zeigte sich, dass es nicht möglich ist, mit der Löslichkeitskonstante von MARCUS (1980) die Löslichkeitsdaten von RICHARDS und ARCHIBALD (1902) sowie von GARRETT et al. (1942) nachzuvollziehen. Hier wurde jeweils die Löslichkeit von Kalomel in NaCl- bzw. CaCl<sub>2</sub>-Lösungen untersucht. Aufgrund der Disproportionierung von Hg<sub>2</sub><sup>2+</sup> und der Komplexbildung des gebildeten Hg<sup>2+</sup> stellt der Chlorokomplex [HgCl<sub>4</sub>]<sup>2-</sup> die Hauptspezies dar. Unter diesen Umständen lässt das Gleichgewicht bei den Löslichkeitsversuchen beschreiben als:

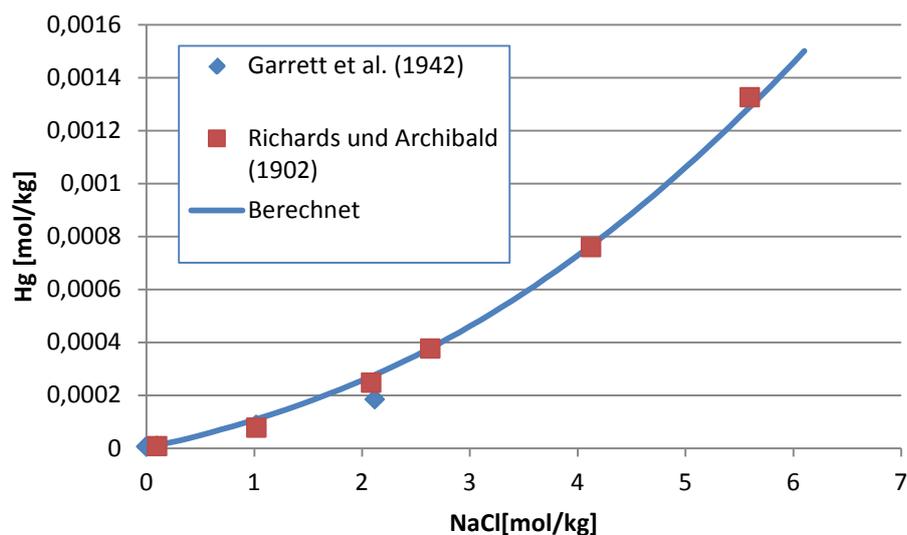


Die Gleichgewichtskonstante  $K_L$  wird beschrieben durch:

$$K_L = \frac{a_{[\text{HgCl}_4]^{2-}}}{a_{\text{Cl}^-}^2} \frac{1}{K_{\text{Disp}} \beta_4}$$

Unter Zuhilfenahme des später (Kapitel 11.4) abgeleiteten thermodynamischen Modells zur Beschreibung der Aktivitätskoeffizienten von [HgCl<sub>4</sub>]<sup>2-</sup> in NaCl-Lösungen ergibt sich für die Löslichkeitskonstante von Kalomel ein Wert von

$$\log K(\text{Kalomel}) = -17,10 \pm 0,02$$



**Abb. 10.2** Löslichkeit von Kalomel in NaCl-Lösungen

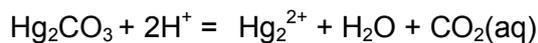
Mit diesem Wert lassen sich die Löslichkeitsuntersuchungen in NaCl-Lösungen gut wiedergeben, wenn zugleich die Bildung von  $[\text{HgCl}_3]^-$ , für das keine Ionenwechselwirkungen vorliegen, rechnerisch unterdrückt wird (Abb. 10.2).

Aus der mineralogischen Literatur sind zudem zwei basische Hg(I)-Chloride bekannt, zu denen es aber keine thermodynamischen Daten bekannt sind:

- $\text{Hg}_6\text{O}(\text{OH})\text{Cl}$  (Eglestonite, MEREITER und ZEMANN 1976)
- $\text{Hg}_3\text{OCl}$  (Poyarkovit, VASILEV et al. 1981)

#### 10.4.3 Hg(I)-Carbonate

Hg(I) bildet mit Carbonat in neutralen Lösungen (pH 4-7,4) die Verbindung  $\text{Hg}_2\text{CO}_3$  (HIETANEN und HÖGFELDT 1976a). Für diese Verbindung leiteten CLEVER et al. (1985) eine Löslichkeitskonstante von  $K = 51$  ab:



Aus der mineralogischen Literatur sind zwei basische Hg(I)-Carbonate bekannt, zu denen aber keine thermodynamischen Daten vorliegen:

- $\text{Hg}_3(\text{OH})\text{CO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  orthorhombisch (Peterbaylissit, ROBERTS et al. 1995)
- $\text{Hg}_3(\text{OH})\text{CO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  monoklin (Clearcreekit, ROBERTS et al. 2001)

Für das basische Carbonat kündigten HIETANEN und HÖGFELDT (1976a) eine Veröffentlichung an, in der eine Löslichkeitskonstante ermittelt werden sollte. Sie ist aber offenbar nie erschienen.

#### 10.4.4 Hg(I)-Oxide und -Hydroxide

Die Löslichkeit von  $\text{Hg}_2\text{O}$  wurde von BUGARSKY (1897) und IMMERWAHR (1901) untersucht. Ihre Ergebnisse wurden von BRODSKY (1929) auf der Grundlage potentiometrischer Messungen verglichen und neu ausgewertet. BRODSKY (1929) gab als Löslichkeitskonstante  $K = 1,8 \cdot 10^{-24}$  an.

Eine Reaktionsgleichung ist nicht angegeben, aber aus dem Gesamtzusammenhang ergibt sich:



BENNETT (1934) fand hingegen bei Löslichkeitsmessungen bei 18 °C für ein als Hydroxid bezeichnetes Präparat ein Löslichkeitsprodukt in Höhe von  $\log K = -23,1$ . Aufgrund potentiometrischer Messungen leitete ALLMAND (1910) einen Wert von  $4,8 \cdot 10^{-24}$  oder  $\log K = -23,3$  ab. Der Wassergehalt des Präparates wurde allerdings nicht untersucht, so dass es sich auch um  $\text{Hg}_2\text{O}$  gehandelt haben könnte. Als Mittelwert ergibt sich  $\log K = -23,4 \pm 0,3$ .

#### 10.4.5 Hg(I)-Sulfid

Die Löslichkeit von  $\text{Hg}_2\text{S}$  wurde von IMMERWAHR (1901) untersucht. BRODSKY (1929) rechnete die Daten mit Hilfe weiterer potentiometrischer Daten zu einer Löslichkeitskonstante bei 25 °C um. Er erhielt:



Leider ist nicht klar, welche Protolysekonstanten für Schwefelwasserstoff hierbei verwendet wurden.

Ebenfalls auf der Basis von IMMERWAHR (1901) leitete KOLTHOFF (1931) ein Löslichkeitsprodukt bei 18 °C ab und erhielten  $\log K = -47$ . Wegen der geringen Ionenstärke in den experimentellen Lösungen sind die Aktivitätskoeffizienten nahe Null und das Löslichkeitsprodukt entspricht einer Löslichkeitskonstante. Die verwendete zweite Protolysekonstante für Schwefelwasserstoff war  $\log K_2 = -14,92$ , das Ionenaktivitätsprodukt des Wasser  $\log K_w = -14,18$ . Dann ergibt sich für die Reaktion



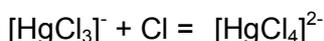


## 11 Thermodynamisches Modell für Quecksilber (II)

### 11.1 Kritische Datenauswertung von Powell et al. (2005)

Thermodynamische Daten zur Bildung von Komplexen und schwerlöslichen Feststoffen wurden von POWELL et al (2005) im Rahmen eines IUPAC-Projektes ausführlich zusammengefasst und bewertet. Auf dieser Grundlage leiteten sie empfohlene Werte für eine Reihe von Komplexen und Feststoffen ab. Diese sind in Tab. 11.1 und Tab. 11.2 zusammengefasst. Im Rahmen dieses Berichtes dienen die Daten in POWELL et al (2005) als Arbeitsgrundlage. Zu beachten ist, dass ihre Datenbasis für schwach mineralisierte Lösungen entwickelt wurde. Aus früheren Untersuchungen z.B. zur Chlorokomplexbildung von Blei (HAGEMANN 2013) ist bekannt, dass es notwendig ist, für Komplexe, die sich erst bei hohen Ionenstärken bilden, gleichzeitig ein Modell für die Wechselwirkung der Komplexe mit den Ionen der Hintergrundlösung zu entwickeln. Das Modell von Powell et al. (2005) ist daher für konzentrierte chloridische Systeme nicht ohne weiteres übertragbar.

Zweifel bestehen insbesondere im Hinblick auf die verhältnismäßig geringe Stabilität von  $[\text{HgCl}_4]^{2-}$  im Vergleich zu  $[\text{HgCl}_3]^-$ . Für die Reaktion



geben POWELL et al. (2005) eine Gleichgewichtskonstante von  $\log K = 0,61$  an, während sie bei anderen Autoren um oder über 1 liegt (SILLÉN 1949, HEPLER und OLOFSON 1975). Für Konzentrationen über 1 mol/kg Chlorid kann für neutrale und saure Lösungen angenommen werden, dass der Anteil von  $[\text{HgCl}_4]^{2-}$  an der Gesamtspeziation über 90 % beträgt. Für einige Auswertungen wird vereinfachend angenommen, dass nur noch diese Spezies vorliegt. Dies erscheint angesichts von Messfehlern im Bereich von 5 % oder mehr als gerechtfertigt.

**Tab. 11.1** Komplexbildung von Hg(II)

Reaktion	log K	Status
$\text{Hg}^{2+} + \text{H}_2\text{O} = [\text{HgOH}]^+ + \text{H}^+$	$-3,40 \pm 0,08$	Empfohlen
$\text{Hg}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} = [\text{Hg}(\text{OH})_2]^0 + 2\text{H}^+$	$-5,98 \pm 0,06$	Empfohlen
$\text{Hg}^{2+} + 3\text{H}_2\text{O} = [\text{Hg}(\text{OH})_3]^- + 3\text{H}^+$	$-21,1 \pm 0,3$	Vorläufig
$\text{Hg}^{2+} + \text{Cl}^- = [\text{HgCl}]^+$	$7,31 \pm 0,04$	Empfohlen
$\text{Hg}^{2+} + 2\text{Cl}^- = [\text{HgCl}_2]^0$	$14 \pm 0,07$	Empfohlen

Reaktion	log K	Status
$\text{Hg}^{2+} + 3\text{Cl}^- = [\text{HgCl}_3]^-$	14,93 ±0,16	Empfohlen)*
$\text{Hg}^{2+} + 4\text{Cl}^- = [\text{HgCl}_4]^{2-}$	15,5 ±0,3	Empfohlen)*
$\text{Hg}^{2+} + \text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O} = [\text{HgClOH}]^0 + \text{H}^+$	4,27 ±0,35	Vorläufig
$\text{Hg}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} = [\text{HgSO}_4]^0$	1,4 ±0,1	Vorläufig
$\text{Hg}^{2+} + 2\text{SO}_4^{2-} = [\text{Hg}(\text{SO}_4)_2]^{2-}$	2,4	Zweifelhaft
$\text{Hg}^{2+} + \text{CO}_3^{2-} = [\text{HgCO}_3]^0$	11,48	Empfohlen)**
$\text{Hg}^{2+} + \text{CO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O} = [\text{Hg}(\text{OH})\text{CO}_3]^- + \text{H}^+$	5,33	Empfohlen)**
$\text{Hg}^{2+} + \text{CO}_3^{2-} + \text{H}^+ = [\text{HgHCO}_3]^+$	15,81	Empfohlen)**

\*) abgeleitet aus anderen empfohlenen Daten

\*\*abgeleitet aus anderen empfohlenen Werten und Daten aus THEREDA (Kohlensäuregleichgewicht)

**Tab. 11.2** Stabilität von Hg(II)-Phasen

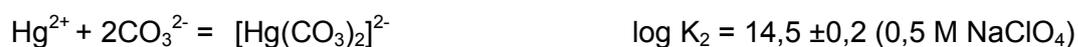
Phase	Reaktion	log K	Status gemäß Powell et al. (2005)
HgO(Montroyidite) Drei Modifikationen: rot/ gelb/ hexagonal	$\text{HgO} + 2\text{H}^+ = \text{Hg}^{2+} + \text{H}_2\text{O}$	2,37 ±0,08 (für alle Modifikationen)	Empfohlen
HgCO <sub>3</sub> ·2HgO	$\text{HgCO}_3 \cdot 2\text{HgO} + 4\text{H}^+ = 3\text{Hg}^{2+} + \text{CO}_3^{2-} + 2\text{H}_2\text{O}$	-11,49	Vorläufig)**
HgCl <sub>2</sub>	$\text{HgCl}_2 = \text{Hg}^{2+} + 2\text{Cl}^-$	-0,58	

\*\*abgeleitet aus anderen empfohlenen Werten und Daten aus der Datenbasis THEREDA

## 11.2 Weitere Komplexe und Feststoffe

### 11.2.1 Hg(II)carbonatkomplexe

BILINSKI et al. (1980) untersuchten die Komplexbildung von Hg(II) bei höheren Carbonat-Konzentrationen und fanden bei 0,5 M NaClO<sub>4</sub> für den zweiten Carbonatkomplex folgende Gleichgewichtskonstante:



Unter der Annahme, dass die Wechselwirkung des Komplexes mit Natriumperchlorat folgendermaßen ausgedrückt werden kann

$$\varepsilon([\text{Hg}(\text{CO}_3)_2]^{2-}, \text{NaClO}_4) = 1/3 [\varepsilon(\text{Hg}^{2+}, \text{ClO}_4^-) + \varepsilon(\text{Na}^+, \text{CO}_3^{2-})] = 1/3 (0,34 - 2 \cdot 0,08) = 0,06$$

ergibt sich für die Komplexbildungskonstante ein Wert von  $\log \beta_2 = 15,9$ .

### 11.2.2 Gemischte Hg(I)-Hg(II)-Verbindungen

Aus der mineralogischen Literatur sind zwei gemischte Hg(I)/Hg(II)-chloride bekannt, zu denen aber keine thermodynamischen Daten vorliegen:

- $\text{Hg}^+ \text{Hg}^{2+} (\text{Cl}, \text{OH})_2 \text{O}_3$  (Hanawaltite, ROBERTS et al. 1996)
- $\text{Hg}_2^+ \text{Hg}^{2+} \text{O}_2 \text{Cl}_2$  (Terlinguait, BRODERSON et al. 1989)

### 11.2.3 Basische Hg(II)-Chloride

Aus der mineralogischen Literatur sind zwei basische Hg(II)-chloride bekannt, zu denen aber keine thermodynamischen Daten vorliegen:

- $4\text{HgO} \cdot \text{HgCl}_2$  (Pinchite, STURMAN und MANDARINO 1974)
- $2\text{HgO} \cdot \text{HgCl}_2$  (Terlinguacreekit, ROBERTS et al. 2005)

Sie wurden in Laborversuchen beobachtet, wobei hier auch von einem  $3\text{HgO} \cdot \text{HgCl}_2$  bzw.  $3\text{HgO} \cdot \text{HgCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  berichtet wird (WEISS et al. 1955).

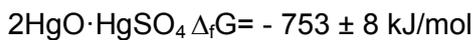
Aus Laboruntersuchungen ist zudem ein Natriumhydroxochloromercurat(II) bekannt, das mit folgender Formel beschrieben wird (WEISS und DAMM 1955):



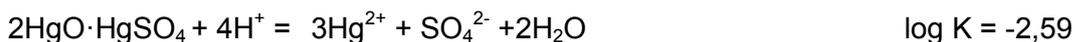
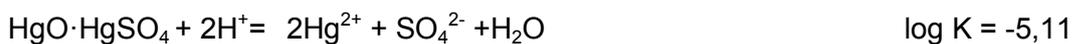
Thermodynamische Daten sind hierfür nicht bekannt.

### 11.2.4 Basische Hg(II)-Sulfate

PARKS und NORDSTROM (1979) untersuchten die Stabilität des Sulfats  $\text{HgSO}_4$  und der beiden basische Sulfate  $\text{HgO} \cdot \text{HgSO}_4$  und  $2\text{HgO} \cdot \text{HgSO}_4$  (Mineralname Schütteit, BAILEY et al. 1959, Nagorsen et al. 1962). Sie fanden folgenden freien Bildungsenthalpien:



Für die Löslichkeitskonstanten ergibt sich dann:



Das neutrale Quecksilber(II)sulfat ist nur unter extrem sauren Bedingungen stabil, die in der Natur nicht anzutreffen sind (PARKS und NORDSTROM 1979)

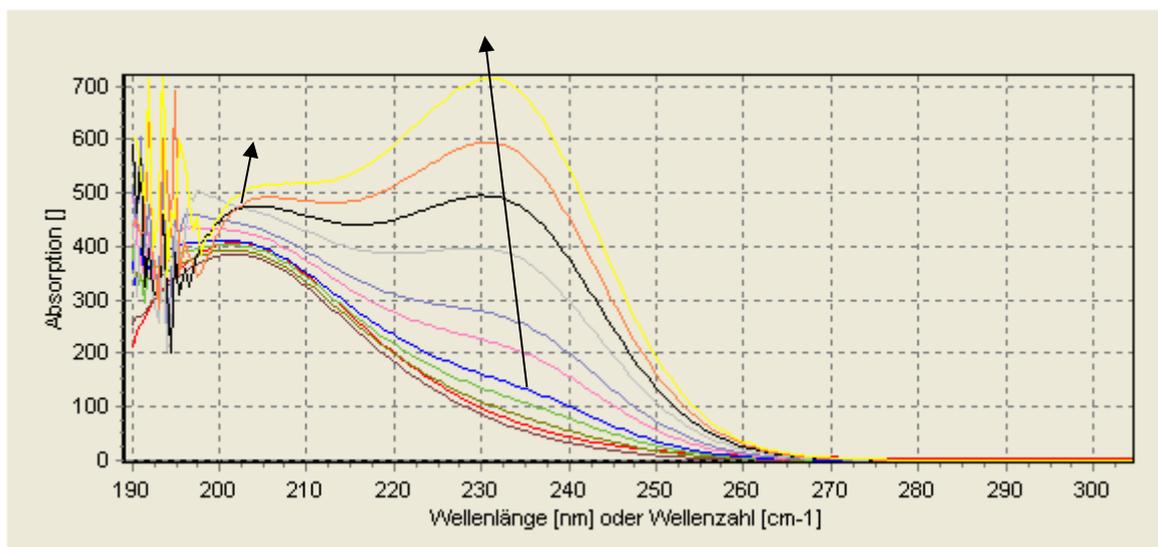
## 11.3 Komplexbildung von Hg(II) in Lösungen hoher Chloridgehalte

### 11.3.1 Auswertung der spektrophotometrischen Messungen

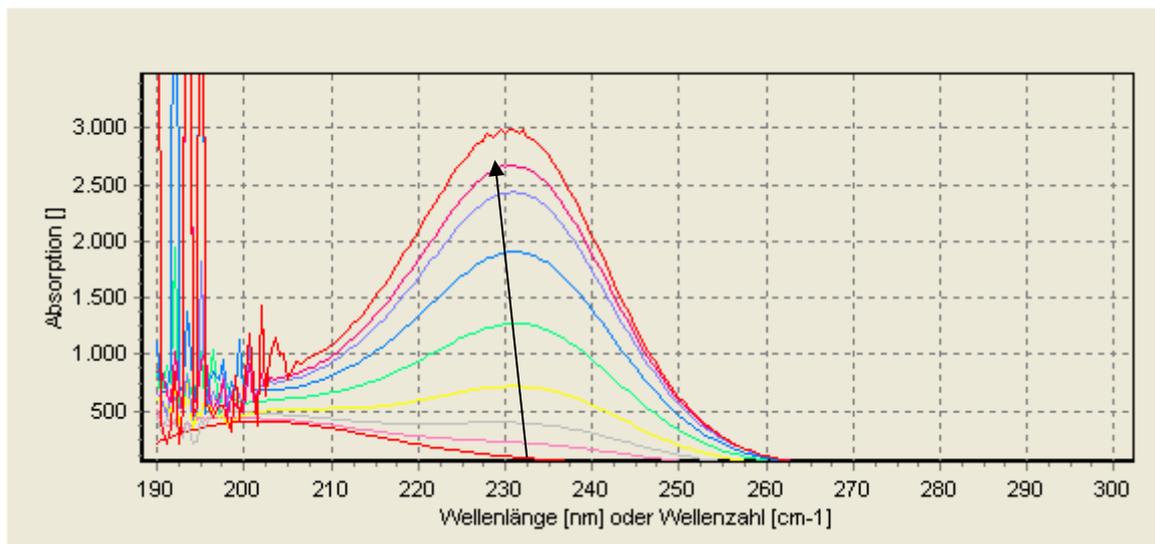
Das Ion  $\text{Hg}^{2+}$  bildet mit Chlorid Chlorokomplexe des Typs  $[\text{HgCl}_n]^{2-n}$  (POWELL et al. 2005). Spektroskopische Untersuchungen in konzentrierten NaCl- und KCl-Lösungen lagen bislang jedoch nicht vor. Die Komplexbildung von  $\text{Hg}^{2+}$  in chloridhaltigen Lösungen wurde in NaCl- und KCl-Lösungen in einem Konzentrationsbereich von 0 bis 5 mol/l untersucht. Die Zugabe von 0,01 mol/l  $\text{HClO}_4$  stellte sicher, dass keine Hydroxokomplexe anwesend waren. Das freie Quecksilberion weist eine schwache Absorptionsbande bei 202 nm mit einem Extinktionskoeffizienten von  $400 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$  auf. Ab einer Chlorid-Konzentration von 0,0037 mol/l macht sich eine Schulter bei etwa 240 nm bemerkbar. Bei weiter steigender Chlorid-Konzentration wird die Absorption in diesem Wellenlängenbereich größer, ohne dass die Absorption im Bereich der  $\text{Hg}^{2+}$ -Bande merklich sinkt. Die neue Bande wächst bei höheren Chlorid-Konzentrationen sehr stark und ändert ihre Position auf einen endgültigen Wert von 231 nm.

Ab ca. 1,2 mol/l Chlorid ändert sich das Spektrum nicht mehr. Die hier auftretende Bande hat einen maximalen Extinktionskoeffizienten von etwa  $3000 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ . Allein aufgrund dieser Tatsache lässt sich schließen, dass ab 1,2 mol/l fast ausschließlich der höchste Quecksilberkomplex vorliegt. Insgesamt lassen sich durch einfache Betrachtung der aufgenommenen Spektren drei voneinander unterscheidbare Speziesspektren ausmachen. Dies schließt die Existenz weiterer überlagerter Banden noch nicht aus.

Die detaillierte Auswertung der Messspektren erfolgt mit Hilfe der evolvierenden Faktoranalyse im Programm Wotan (siehe Anhang). Die Methodik wurde in einem früheren Vorhaben entwickelt (HAGEMANN, 2013).



**Abb. 11.1** Spektren quecksilberhaltiger Lösungen im Konzentrationsbereich von 0,001 bis 0,06 mol/l NaCl

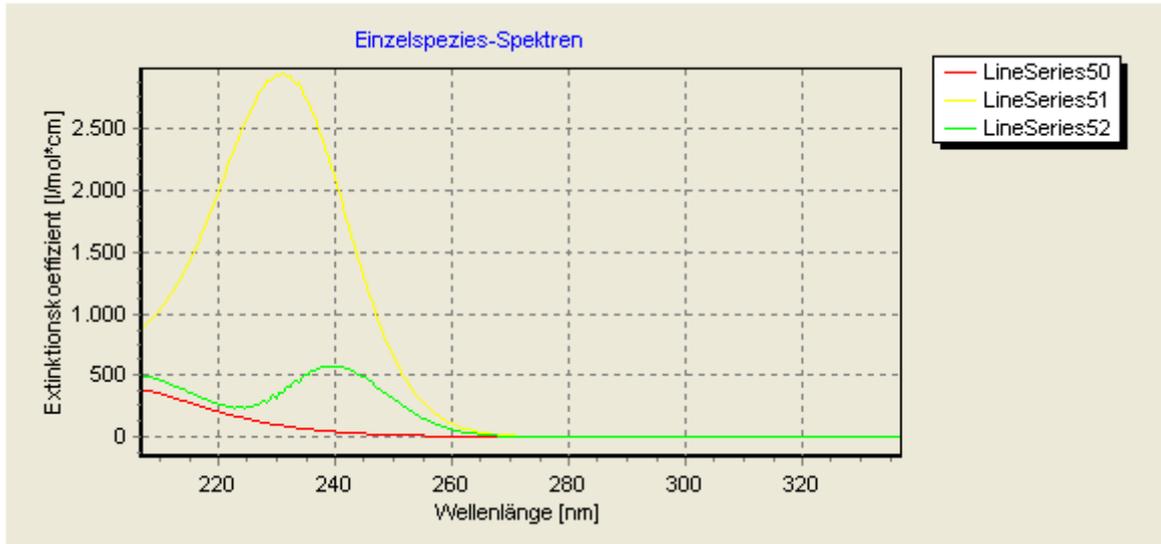


**Abb. 11.2** Spektren quecksilberhaltiger Lösungen im Konzentrationsbereich von 0,001 bis 3,9 mol/l NaCl

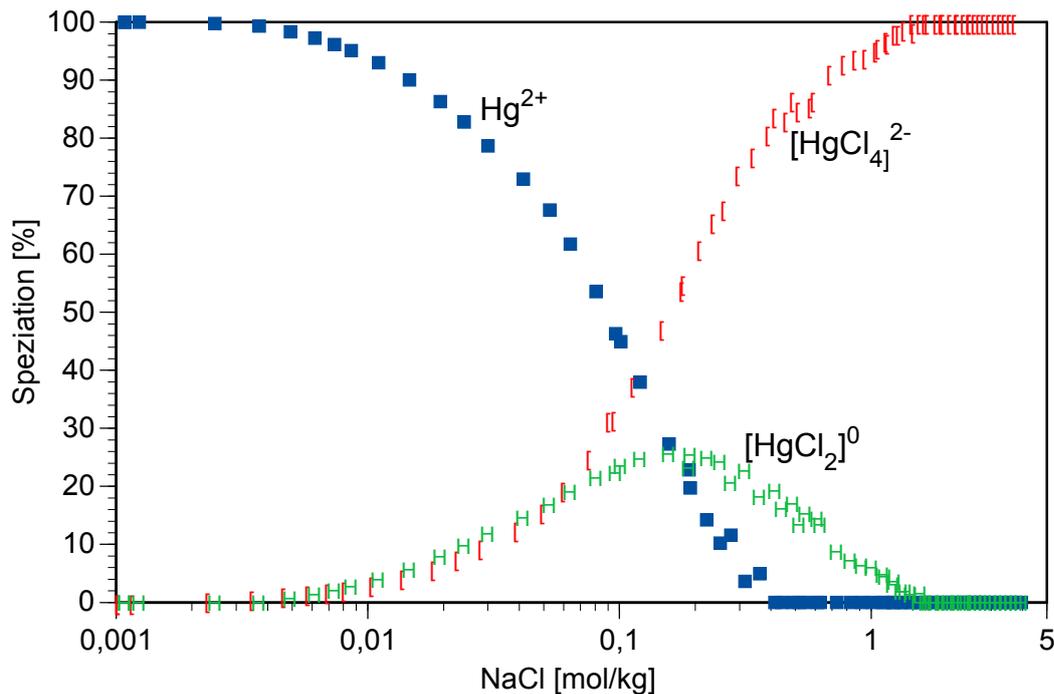
### 11.3.2 Faktoranalytische Spektrenauswertung

Oberhalb einer Konzentration von 1,2 mol/l NaCl ändert sich das Spektrum nicht mehr merklich, Quecksilber liegt also nur noch in einer Spezies mit maximaler Anzahl an komplex gebundenen Chloridionen vor. Mit Hilfe der Faktoranalyse wurde zunächst geprüft aus wie vielen statistisch unterscheidbaren Speziesspektren die Messspektren aufgebaut sein können. Dabei zeigte sich, dass Modelle mit drei Spezien die stabilsten Resultate lieferten. Modelle mit vier oder mehr Spezien konvergierten nicht oder erzeugten Spektrenguppen, in denen ein oder mehr Paare mit fast identischen Speziesspektren auftraten. Wir schlossen daher, dass sich die Chlorokomplexbildung des Quecksilber(II) mit drei Spezien erklären lässt. Hierzu gehört das freie Quecksilberion  $\text{Hg}^{2+}$ . Die an Chlorid reichste Spezies ist nach übereinstimmender Literaturmeinung  $[\text{HgCl}_4^{2-}]$ . Als mittlere Spezies vermuten wir das Neutralteilchen  $[\text{HgCl}_2]^0$ . Ramanspektroskopische Untersuchungen der Chlorokomplexbildung von Zink und Cadmium wiesen ebenfalls auf drei beteiligte Spektren hin (HAGEMANN 2013).

Abb. 11.3 und Abb. 11.4 zeigen die berechneten Speziesspektren und die daraus resultierende Speziesverteilung in NaCl- und KCl-Lösungen. Die Komplexbildung ist in beiden Lösungstypen identisch.



**Abb. 11.3** Faktoranalytisch bestimmte Einzelspektren der Spezies  $\text{Hg}^{2+}$  (rot),  $[\text{HgCl}_2]^0$  (grün) und  $[\text{HgCl}_4]^{2-}$  (gelb).



**Abb. 11.4** Speziesverteilung von  $\text{Hg}(\text{II})$  in  $\text{NaCl}$ - und  $\text{KCl}$ -Lösungen ( $0,011 \text{ mol/l HClO}_4$ )

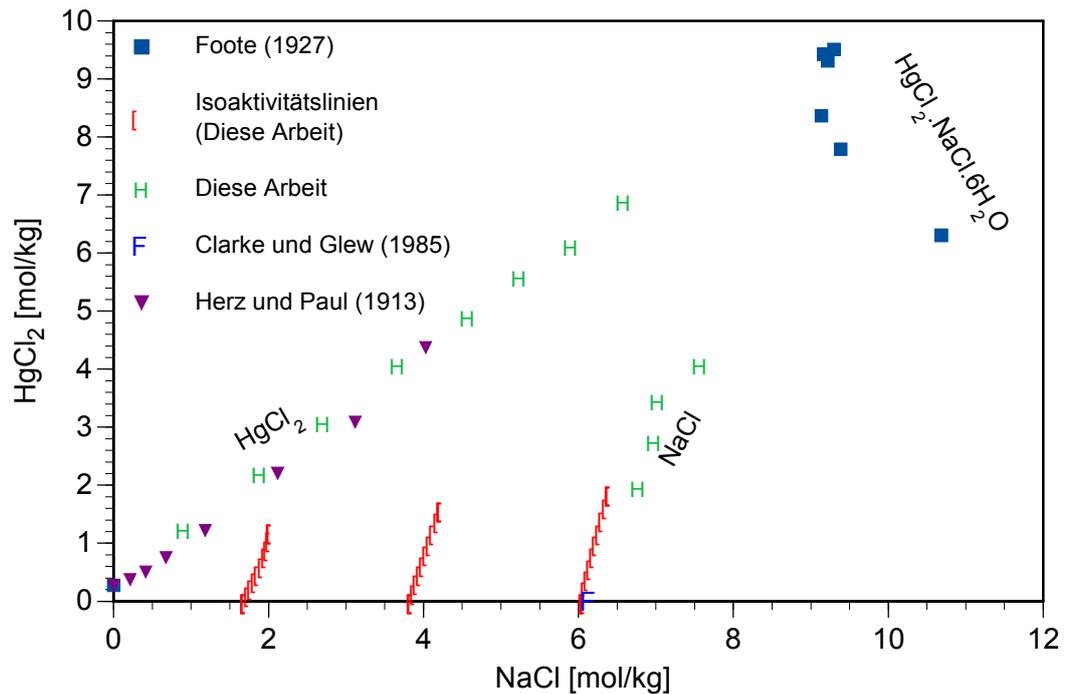
Aus den Ergebnissen lässt sich schließen, dass in salinaren Tiefenwässern zumindest unter sauren Bedingungen grundsätzlich von  $[\text{HgCl}_4]^{2-}$  als alleiniger Spezies ausgegangen werden kann. Für solche Lösungen wird kein Speziationsmodell benötigt. Es reicht aus, ein thermodynamisches Modell für Lösungen zu entwickeln, in denen nur diese Spezies auftritt.

Dies gilt aber nicht für Lösungen, die an  $\text{HgCl}_2$  gesättigt sind. Hier ist die Quecksilberkonzentration so hoch, dass der Chloridgehalt nicht ausreicht, um alles Quecksilber in  $[\text{HgCl}_4]^{2-}$  zu überführen. Die Modellierung solcher Lösungen wird mit dem von uns entwickelten Modell nicht angestrebt.

#### **11.4 Das System Hg(II)-Na-Cl-H<sub>2</sub>O**

Das System wurde erstmals von HERZ und PAUL (1913) untersucht. Die dortigen Zahlenwerte lagen zwar nur in Molaritäten vor, es konnte jedoch durch Anwendung unserer eigenen Messungen eine Funktion zur Berechnung der Dichte  $\text{HgCl}_2$ -gesättigter NaCl-Lösungen abgeleitet werden, die die Umrechnung der Daten von HERZ und PAUL (1913) in Molalitäten gestattet. Weitere Messdaten finden sich bei FOOTE und LEVY (1906). Diese beziehen sich aber ausschließlich auf hochkonzentrierte Lösungen, die im Gleichgewicht mit dem Doppelsalz  $\text{HgCl}_2 \cdot \text{NaCl} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  stehen. Unsere eigenen Löslichkeitsmessungen (Tab. A.31) und isopiastischen Messungen (Tab. A.15 ff.) ergänzen die Literaturwerte sehr gut.

Im System  $\text{NaCl-HgCl}_2\text{-H}_2\text{O}$  steigt die Löslichkeit von  $\text{HgCl}_2$  mit zunehmendem NaCl-Gehalt drastisch und erreicht in 9 molaler NaCl-Lösung einen Wert von über 9,2 mol/kg. An diesem Punkt liegen dann das Doppelsalz  $\text{HgCl}_2 \cdot \text{NaCl} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{HgCl}_2$  nebeneinander vor.



**Abb. 11.5** Phasengleichgewicht im System NaCl-HgCl<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O bei 25 °C

Für die Auswertung wurden im Gegensatz zu einer früheren Arbeit (HERBERT et al. 1999) nur solche Daten verwendet, in denen eine freie Chlorid-Konzentration (nach Abzug des in Chlorokomplexen gebundenen Chlorids) von mehr als 1 mol/kg zu erwarten war. In solchen Lösungen tritt Quecksilber(II) hauptsächlich als Tetrachloromercurat ( $\text{HgCl}_4^{2-}$ ) auf. Dementsprechend behandeln wir diese Systeme nicht mehr als Lösung von dissoziiertem HgCl<sub>2</sub> in NaCl (also mit freiem Hg<sup>2+</sup>-Ion), sondern als Lösung von Natriumtetrachloromercurat in NaCl-Lösung. Die graphische Auftragung der experimentellen Daten erfolgt in Form zweier gekoppelter Diagramme. Auf der linken Seite (Abb. 11.6) werden Lösungen dargestellt, die weniger als vier Mol Chloridionen je gelöstem Mol Hg-Ion enthalten (HgCl<sub>2</sub> in Na<sub>2</sub>HgCl<sub>4</sub>-Lösungen), auf der rechten Seite solche mit Chlorid-Überschuss, also Na<sub>2</sub>HgCl<sub>4</sub> in NaCl-Lösungen.

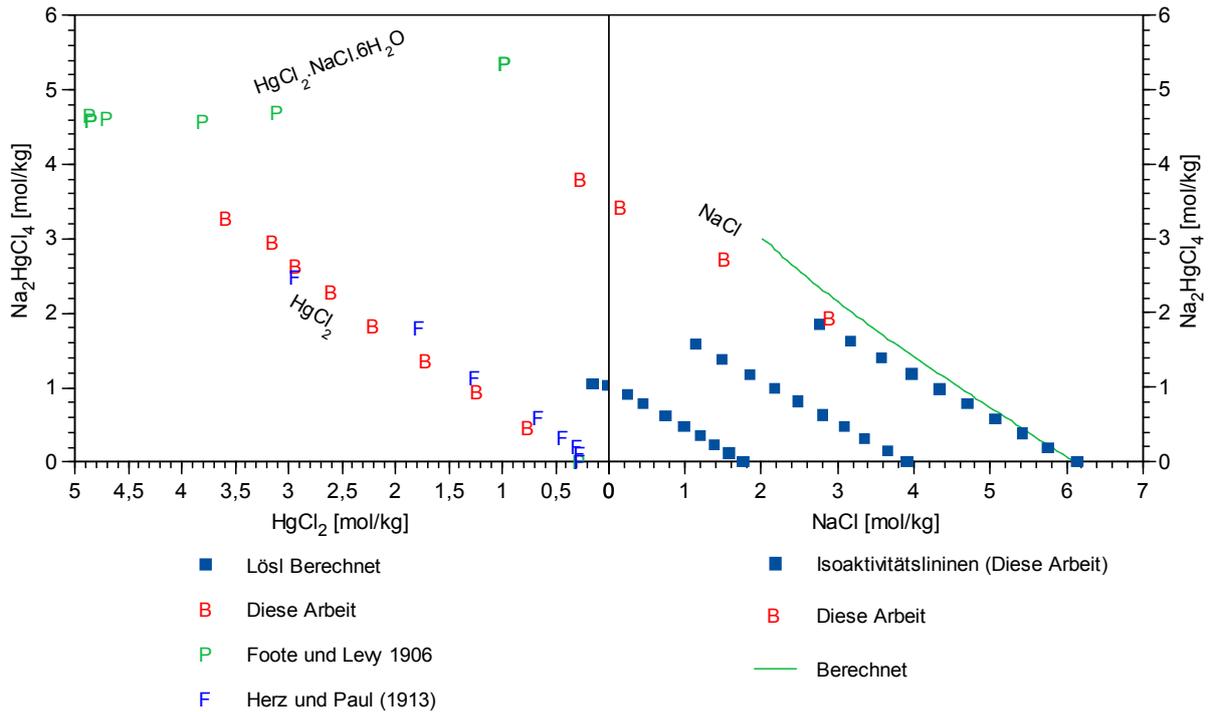
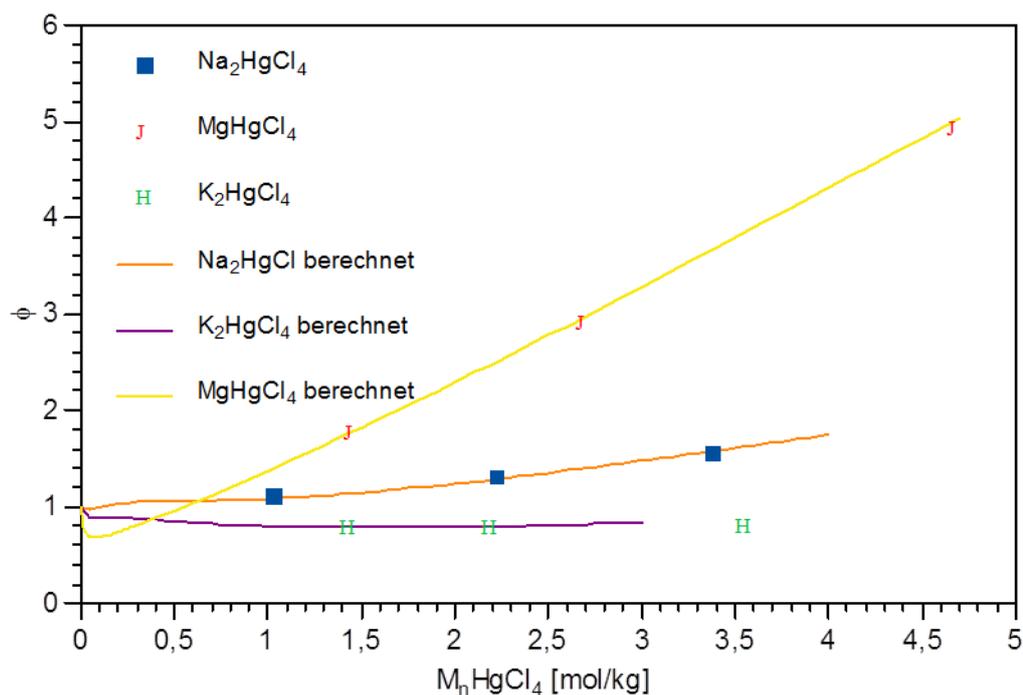


Abb. 11.6 Phasengleichgewicht im System NaCl-Na<sub>2</sub>HgCl<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O/ HgCl<sub>2</sub>-Na<sub>2</sub>HgCl<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O bei 25 °C

Zur Beschreibung des Systems NaCl-Na<sub>2</sub>HgCl<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O werden sowohl die binären Parameter der Wechselwirkung zwischen NaCl und Na<sub>2</sub>HgCl<sub>4</sub> wie auch die ternären Parameter zur Beschreibung der Wechselwirkungen zwischen Cl<sup>-</sup> und HgCl<sub>4</sub><sup>2-</sup> sowie Na<sup>+</sup>, Cl<sup>-</sup>, und HgCl<sub>4</sub><sup>2-</sup> benötigt. Reine Na<sub>2</sub>HgCl<sub>4</sub>-Lösungen sind nicht darstellbar, da die Verbindung bei Fehlen eines Chlorid-Überschusses teilweise in [HgCl<sub>2</sub>]<sup>0</sup> + 2 NaCl zerfällt. Das gleiche gilt für KCl- und MgCl<sub>2</sub>-Lösungen. Es ist jedoch möglich durch Extrapolation der linearen Isoaktivitäts-Linien bis zur Metallchlorid-Konzentration Null „hypothetische“ M<sub>n</sub>HgCl<sub>4</sub>-Lösungen und ihre Wasseraktivitäten zu erhalten. Ein solches Verfahren wurde bereits erfolgreich im System Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O angewandt, in dem binäre Eisen(III)sulfatlösungen wegen der Hydrolyse des Fe(III) nicht erhalten werden können (RUMYANTSEV et al. 2004). Hierbei ergeben sich die in Tab. 11.3 dargestellten Daten.

**Tab. 11.3** Osmotische Koeffizienten extrapoliertes Tetrachloromercurat-Lösungen

$\text{Na}_2\text{HgCl}_4$ [mol/kg]	$a_w$	$\phi$	$\text{MgHgCl}_4$ [mol/kg]	$a_w$	$\phi$	$\text{K}_2\text{HgCl}_4$ [mol/kg]	$a_w$	$\phi$
1,0328	0,94008	1,10697	1,4561	0,91132	1,7699	1,4353	0,94008	0,79655
2,2258	0,85510	1,30132	2,7001	0,75389	2,90384	2,1921	0,91132	0,7838
3,3807	0,75389	1,54617	4,6804	0,43520	4,93335	3,5505	0,85510	0,816



**Abb. 11.7** Osmotische Koeffizienten hypothetischer binärer Tetrachloromercurat-Lösungen

Jedoch reicht die Anzahl der gemessenen Linien (drei) nicht allein aus, um genügend künstliche binäre Daten zur Bestimmung der benötigten binären Parameter zu erzeugen. Es war daher nötig, die binären Wechselwirkungskoeffizienten auch aus den Ergebnissen der isopiastischen Messungen in den ternären Systemen zu bestimmen. Ternäre Parameter erwiesen sich hier wie auch in den analogen Systemen mit K und Mg als unnötig. Wir erhielten:

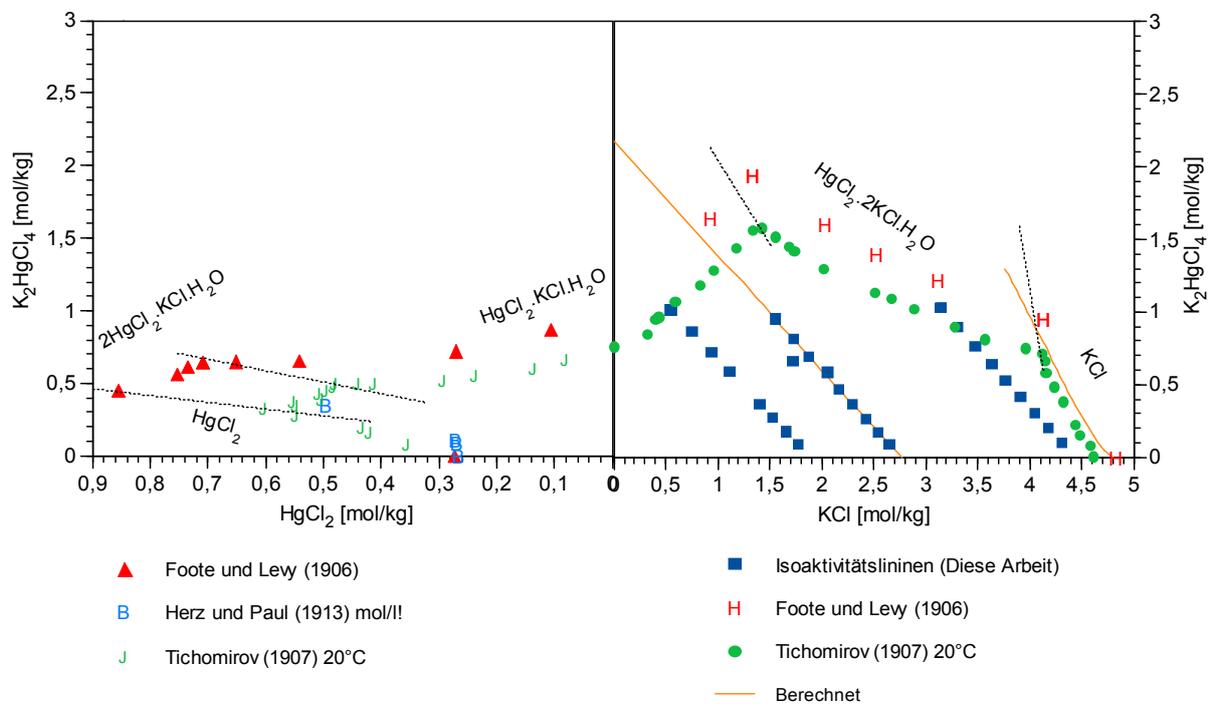
$$\beta_{\text{Na,HgCl}_4}^{(0)} = 0,234983$$

$$\beta_{\text{Na,HgCl}_4}^{(1)} = 5,03932$$

Hiermit ließen sich sowohl die isopiastischen Messungen wie auch die Löslichkeitskurve von Halit gut wiedergeben (Abb. 11.6).

## 11.5 Das System Hg(II)-K-Cl-H<sub>2</sub>O

Löslichkeitsdaten zu diesem System liegen von HERZ und PAUL (1913) und FOOTE und LEVY (1906) vor. Als Vergleich kann die ausführliche Untersuchung von TICHOMIROV (1907) bei 20 °C dienen. Leider fehlen zu den Daten von HERZ und PAUL (1913) Daten zur Dichte der gesättigten Lösungen, so dass ihre in Molaritäten angegebene Messdaten nicht in Molalitäten umgewandelt werden können. Die Lage ihrer Daten im Vergleich zu FOOTE und LEVY (1906) zeigt, dass es sich bei dem beobachteten Bodenkörper um HgCl<sub>2</sub> handeln muss. Nach FOOTE und LEVY (1906) treten im Phasendiagramm drei unterschiedliche Doppelsalze auf. Bis zu einer Konzentration von 0,8911 mol/kg KCl ist die Lösung im Gleichgewicht mit reinem HgCl<sub>2</sub> (Abb. 11.8).



**Abb. 11.8** Phasengleichgewicht im System KCl-K<sub>2</sub>HgCl<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O/ HgCl<sub>2</sub>-K<sub>2</sub>HgCl<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O bei 25 °C

Durch eine Erhöhung der KCl-Konzentration auf bis zu 1,2926 mol/kg bildet sich 2HgCl<sub>2</sub>·KCl·H<sub>2</sub>O. Die weitere Erhöhung bis zu 5,2116 mol/kg KCl führt zur Bildung von HgCl<sub>2</sub>·KCl·H<sub>2</sub>O. Bis zu 6,0215 mol/kg wird als Bodenkörper HgCl<sub>2</sub>·2KCl·H<sub>2</sub>O gefunden. Wie auch im analogen System mit Natrium wurden osmotische Koeffizienten für hypothetische reine KCl-Lösungen berechnet. Die von uns bestimmten Isoaktivitäts-Linien waren linear und

ließen eine solche Extrapolation zu. Der Wert für die höchste KCl-Konzentration wurde nicht verwendet, weil die Extrapolation sehr weit ging. Auf dieser Datengrundlage wurden folgende binären Parameter abgeleitet:

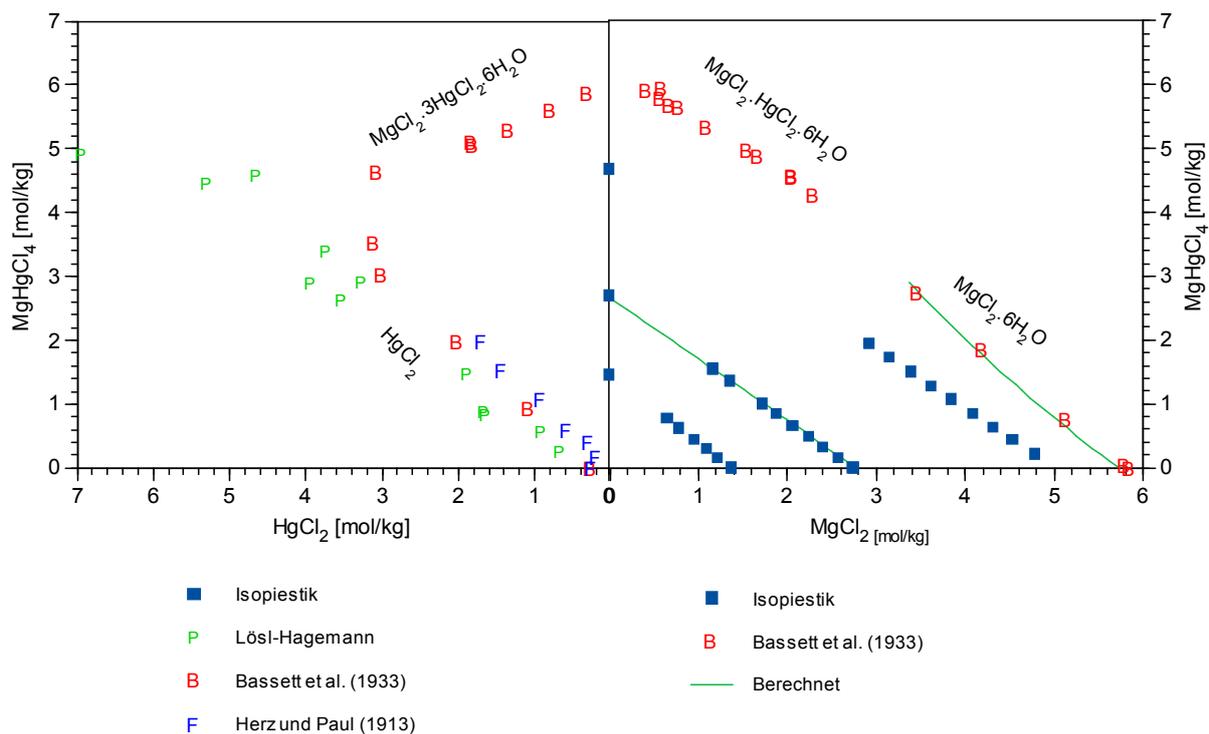
$$\beta_{\text{K,HgCl}_4}^{(0)} = 0,07843$$

$$\beta_{\text{K,HgCl}_4}^{(1)} = 3,1778$$

Hiermit ließen sich sowohl die isopiestic Messungen wie auch die Löslichkeitskurve von Sylvin gut wiedergeben (Abb. 11.8).

## 11.6 Das System Hg(II)-Mg-Cl-H<sub>2</sub>O

Die Löslichkeit für dieses System wurde von HERZ und PAUL (1913) und BASSETT et al. (1933) bei 25 °C untersucht. Hinzu kommen unsere Löslichkeitsmessungen (Tab. A.32). Die Messungen von HERZ und PAUL (1913) lagen nur als Molaritäten vor, konnten aber durch eine aus unseren Messwerten abgeleitete Funktion für die Dichte HgCl<sub>2</sub>-gesättigter MgCl<sub>2</sub>-Lösungen in Molalitäten umgerechnet werden. Im Phasendiagramm lässt sich erkennen, dass sich die Löslichkeit des HgCl<sub>2</sub> durch Zugabe von 4,63 mol/kg MgCl<sub>2</sub> auf bis zu 7,71 mol/kg steigern lässt. Bis zu dieser Konzentration bildet sich als Bodenkörper HgCl<sub>2</sub>. Zwischen 4,63 und 6,33 mol/kg MgCl<sub>2</sub> steht die Lösung im Gleichgewicht mit MgCl<sub>2</sub>·3HgCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O. Bis zu 6,63 mol/kg MgCl<sub>2</sub> entsteht MgCl<sub>2</sub>·HgCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O. Im weiteren Verlauf wird MgCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O als Bodenkörper gefunden. Auf Basis dieser Messungen liegen von EYSSELTOVÁ (2001) berechnete Aktivitätskoeffizienten von MgCl<sub>2</sub> in verschiedenen konzentrierten HgCl<sub>2</sub>-Lösungen vor, die aber zur Auswertung nicht geeignet sind.



**Abb. 11.9** Phasengleichgewicht im System  $\text{MgCl}_2\text{-HgCl}_2\text{-H}_2\text{O}$  bei  $25\text{ }^\circ\text{C}$

Hinzu kommen unsere isopiestischen Messungen. Wie in den beiden vorher beschriebenen Systemen wurden osmotische Koeffizienten für hypothetische binäre Lösungen bestimmt. Auf Grundlage der isopiestischen Daten wurden folgende Parameter bestimmt:

$$\beta_{\text{Mg,HgCl}_4}^{(0)} = 1,08316$$

$$\beta_{\text{Mg,HgCl}_4}^{(1)} = 3,47952 \quad \alpha_1 = 1,4$$

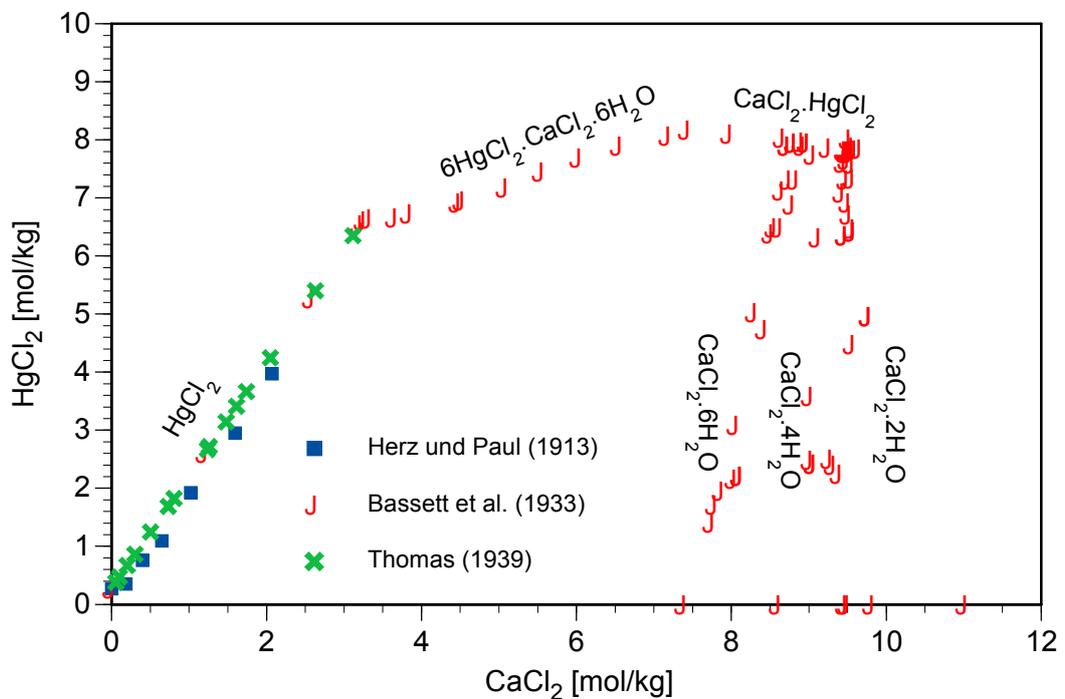
Obwohl die höchstkonzentrierte hypothetische binäre Lösung nicht bei der Parameterbestimmung berücksichtigt worden war, trifft die berechnete Kurve des osmotischen Koeffizienten diesen Punkt genau (Abb. 11.7). Auch die isopiestischen Messungen und die Löslichkeitskurve von  $\text{Mg}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  werden sehr gut wiedergegeben (Abb. 11.9).

## 11.7 Das System $\text{Hg(II)-Ca-Cl-H}_2\text{O}$

Zu diesem System liegen Löslichkeitsdaten bei  $25\text{ }^\circ\text{C}$  von BASSETT et al. (1933), THOMAS (1939) sowie HERZ und PAUL (1913) vor. Die zuletzt genannte Quelle gibt nur Daten in Molalitäten, die sich aber mit Hilfe einer aus den Ergebnissen von THOMAS (1939) abgeleiteten

Funktion zur Berechnung der Dichte  $\text{HgCl}_2$ -gesättigter  $\text{CaCl}_2$ -Lösungen in Molalität umrechnen ließen.

Die Ergebnisse der drei Arbeiten stimmen gut überein. Nach beiden Quellen steigt durch Zugabe von ca. 3,2 mol/kg  $\text{CaCl}_2$  die Löslichkeit des  $\text{HgCl}_2$  von 0,27 mol/kg auf etwa 6,5 mol/kg. Bei weiterer Erhöhung der  $\text{CaCl}_2$  Konzentration bis etwa 7,8 mol/kg  $\text{CaCl}_2$  tritt  $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{HgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  auf, bis ca. 10 mol/kg  $\text{CaCl}_2 \cdot \text{HgCl}_2$ . Im weiteren Verlauf treten drei Modifikationen des  $\text{CaCl}_2$  auf:  $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , dann  $\alpha\text{-CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  und schließlich  $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , die zum Teil metastabil nebeneinander vorliegen. Da uns Daten für ungesättigte Systeme fehlen, musste die Bestimmung von Ionenwechselwirkungskoeffizienten unterbleiben.



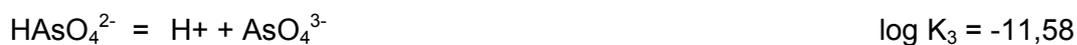
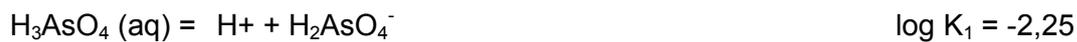
**Abb. 11.10** Phasengleichgewicht im System  $\text{CaCl}_2\text{-HgCl}_2\text{-H}_2\text{O}$  bei 25 °C



## 12 Thermodynamisches Modell für Arsenat

### 12.1 Das System $\text{H}_3\text{AsO}_4\text{-H}_2\text{O}$

Die Arsensäure  $\text{H}_3\text{AsO}_4$  weist drei Protolysestufen auf, deren erste mittelstark und deren beiden anderen schwach sind. Nach RAPOSO et al. (2002) können ihnen folgende Dissoziationskonstanten zugewiesen werden



### 12.2 Das System $\text{Na}_3\text{AsO}_4\text{-H}_2\text{O}$

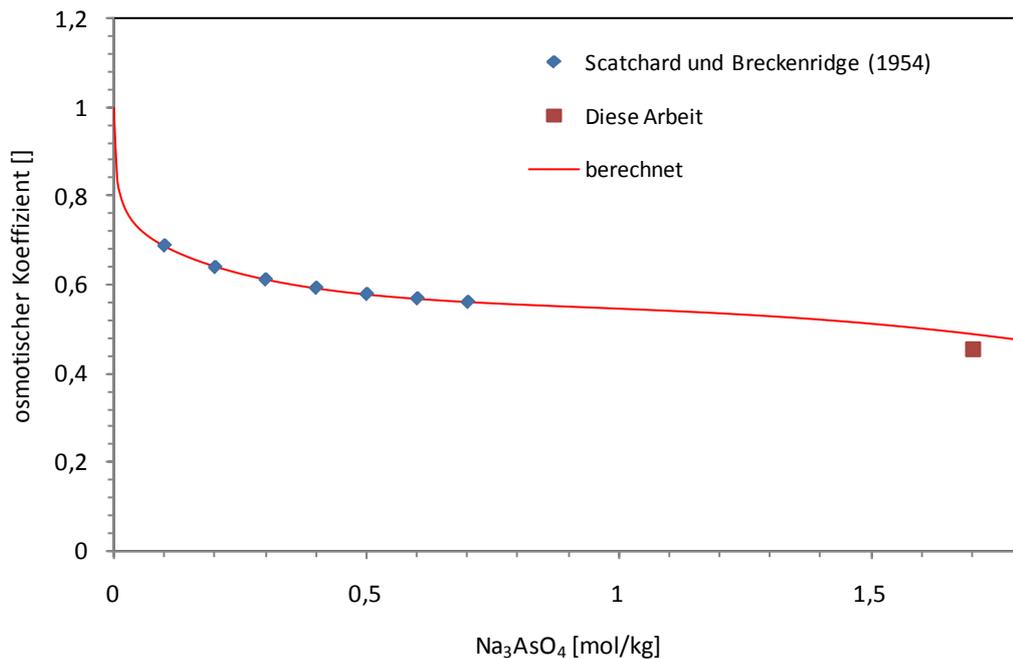
Natriumarsenat-Lösungen wurden von SCATCHARD und BRECKENRIDGE (1954) untersucht. Aus unseren eigenen Messungen des ternären Systems  $\text{Na}_3\text{AsO}_4\text{-NaCl-H}_2\text{O}$  konnte ein zusätzlicher binärer Messpunkt entnommen werden. Er liegt jedoch weit im übersättigten Bereich (1,7 mol/kg) und wurde nicht zur Parameterauswertung genutzt. Für Natriumarsenat wurden folgende Ionenwechselwirkungsparameter abgeleitet:

$$\beta_{\text{Na,AsO}_4}^{(0)} = 0,23876$$

$$\beta_{\text{Na,AsO}_4}^{(1)} = 3,9252$$

$$C_{\text{Na,AsO}_4} = -0,013805$$

Hiermit lassen sich die experimentellen Daten, auch der Messpunkt in übersättigter Lösung sehr gut beschreiben (Abb. 12.1).



**Abb. 12.1** Experimentelle und berechnete osmotische Koeffizienten im System Na<sub>3</sub>AsO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O bei 25 °C

Nach GUÉRIN und MATTRAT (1957) tritt bei 25 °C der Na<sub>3</sub>AsO<sub>4</sub>·12H<sub>2</sub>O als stabiler Bodenkörper einer gesättigten Lösung auf. Die Lösungskonzentration an Natriumarsenat beträgt hier 0,91 mol/kg. URAZOV et al. (1959, 1960) fanden hingegen ein Wert von umgerechnet 0,77 mol/kg. Da ihre Werte auch sonst von anderen Messdaten abweichen, wurde dem Wert GUÉRIN und MATTRAT (1957) eine größere Zuverlässigkeit zugestanden. Bei 25 °C berechnet sich mit den ermittelten Pitzer-Parameter ein mittlerer Aktivitätskoeffizient von  $\gamma_{\pm} = 0,09767$  und eine Wasseraktivität von  $a_w = 0,9647$ , so dass sich für die Löslichkeitskonstante ein Wert von  $\log K = -2,97$  ergibt.

### 12.3 Das System Na<sub>2</sub>HAsO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O

Dinatriumhydrogenarsenat-Lösungen wurden von SCATCHARD und BRECKENRIDGE (1954) untersucht. Der Dampfdruck einer mit Na<sub>2</sub>HAsO<sub>4</sub> gesättigten wässrigen Lösung wurde von DIENIS (1935) und DIENIS (1937) bestimmt, jedoch ohne Angabe der jeweils angetroffenen Sättigungskonzentration. Aus unseren eigenen Messreihen mit ternären Lösungen konnten zwei Punkte zu einer binären Lösung gewonnen werden. Für Dinatriumhydrogenarsenat wurden folgende Ionenwechselwirkungsparameter abgeleitet:

$$\beta_{\text{Na,HAsO}_4}^{(0)} = 0,019440$$

$$\beta_{\text{Na,HAsO}_4}^{(1)} = 1,7419$$

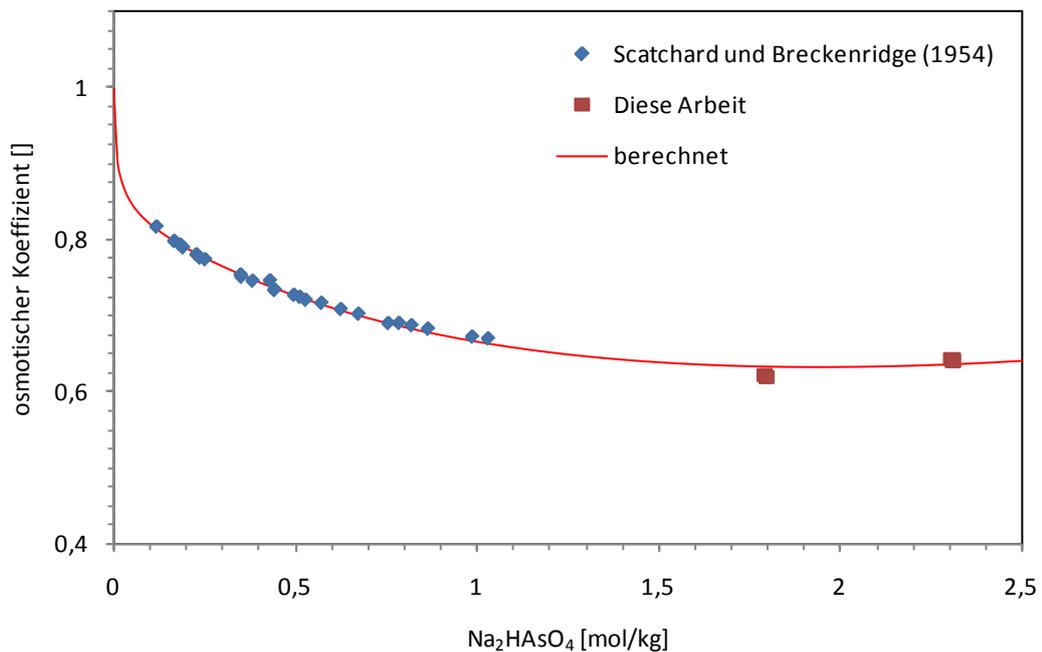
$$C_{\text{Na,HAsO}_4} = 0,0015756$$

Die Übereinstimmung zwischen berechneten und experimentellen Daten ist sehr gut (Abb. 12.2).

Bei 25 °C steht eine gesättigte Dinatriumhydrogenarsenat-Lösung im Gleichgewicht mit dem stabilen Bodenkörper  $\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ . Unterhalb 22,5 °C ist hingegen  $\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  stabil (ROSENHEIM und THON 1927). MENZEL und HAGEN (1937b) weisen darauf hin, dass der Wert von ROSENHEIM und THON (1927) zu niedrig ist und berichtigen ihn auf 29,33 Gew.-%, entsprechend 2,32 mol/kg. Weitere Angaben sind bei CHRÉTIEN und GENET (1935) für 20,4 °C 26,2 Gew% oder 1,91 mol/kg und bei GUÉRIN (1956) für 20 °C 85 g/100 g  $\text{H}_2\text{O}$ , entsprechend 4,57 mol/kg. Der letzte Wert weicht stark von den übrigen ab und stimmt auch nicht mit ihren späteren Angaben aus GUÉRIN und MATTRAT (1957) überein. Der Mittelwert der verbleibenden Werte beträgt 2,1 mol/kg beträgt (Tab. 12.1) Hieraus leitet sich eine Löslichkeitskonstante von -0,90 ab.

**Tab. 12.1** Löslichkeit von  $\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$

Temperatur [°C]	Löslichkeit [Gew.-%]	Löslichkeit [mol/kg]	Quelle
20	45,9	4,57	GUÉRIN (1956)
20,4	26,2	1,91	CHRÉTIEN UND GENET (1935)
25	29,33	2,232	MENZEL und HAGEN (1937b)
25	26,45	2,029	GUÉRIN UND MATTRAT (1957)
25	28,3	2,123	ROSENHEIM und THON (1927)
		<u>2,1 ± 0,1</u>	<u>Mittelwert</u> <u>(ohne kursive Werte)</u>



**Abb. 12.2** Experimentelle und berechnete osmotische Koeffizienten im System Na<sub>2</sub>HAsO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O bei 25 °C

#### 12.4 Das System NaH<sub>2</sub>AsO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O

Natriumdihydrogenarsenat-Lösungen wurden von SCATCHARD und BRECKENRIDGE (1954) mit der isopiestic Methode untersucht. Innerhalb unserer Messreihen an ternären Systemen waren drei Punkte mit binären Lösungen. Sie stimmen schlecht mit der Messreihe von SCATCHARD und BRECKENRIDGE (1954) überein und wurden bei der Parameterentwicklung ebenso wenig berücksichtigt wie der stark abweichende Messwert von SCATCHARD und BRECKENRIDGE (1954) bei der kleinsten Konzentration.

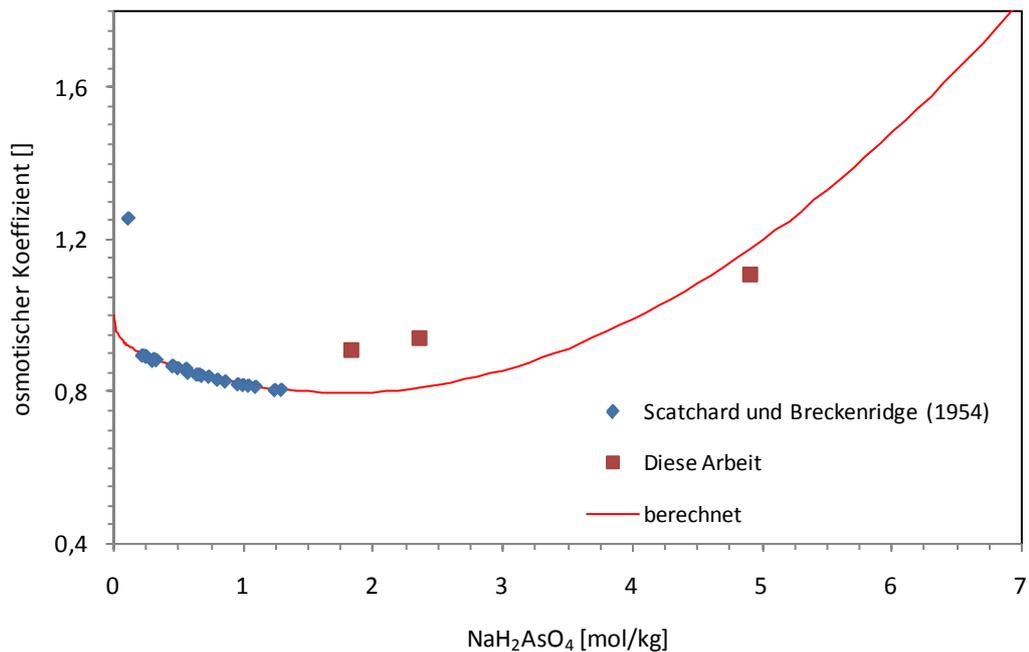
Für Natriumdihydrogenarsenat wurden folgende Ionenwechselwirkungsparameter abgeleitet:

$$\beta_{\text{Na,H}_2\text{AsO}_4}^{(0)} = -0,092136$$

$$\beta_{\text{Na,H}_2\text{AsO}_4}^{(1)} = 0,40021$$

$$C_{\text{Na,H}_2\text{AsO}_4} = 0,017456$$

Die Übereinstimmung zwischen Modellierung und den Messwerten von SCATCHARD und BRECKENRIDGE (1954) ist sehr gut.



**Abb. 12.3** Experimentelle und berechnete osmotische Koeffizienten im System NaH<sub>2</sub>AsO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O bei 25 °C

Bei 25 °C steht eine gesättigte Natriumdihydrogenarsenat-Lösung mit NaH<sub>2</sub>AsO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O im Gleichgewicht (GUÉRIN und MATTRAT 1957). Tab. 12.2 zeigt eine Übersicht über die in der Literatur berichteten Löslichkeiten von 0 bis 30 °C. Im Vergleich aller Daten zeigt sich, dass die Messwerte von GUÉRIN (1956) bei 20 °C sowie LEVI und AGUZZI (1938) zu hoch liegen müssen. Nutzt man die verbleibenden Daten zur Ableitung eines linearen Trends, so ergibt sich für 25 °C eine Löslichkeit von 7,5 mol/kg. Dieser Wert liegt etwa 2,5 mol/kg über dem höchsten für die Parameterauswertung genutzten Messwert. Eine Extrapolation erscheint zu unsicher. Deshalb wird auf die Ermittlung einer Löslichkeitskonstante verzichtet.

**Tab. 12.2** Löslichkeit von  $\text{NaH}_2\text{AsO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$

Temperatur [°C]	Löslichkeit [Gew.-%]	Löslichkeit [mol/kg]	Quelle
0	48,28	6,4	ROSENHEIM und THON (1927)
17,3	56,3	7,86	GENET (1937)
20	66,6	12,1	GUÉRIN (1956)
20	50,4	6,96	MENZEL und HAGEN (1937b)
25	52,0	7,47	GUÉRIN und MATTRAT (1957)
25	68,98	13,57	LEVI und AGUZZI (1938)
30	52,57	7,6	SEREBRENNIKOVA (1939)

**Tab. 12.3** Löslichkeitsversuche von GUÉRIN und MATTRAT (1957) am System  $\text{Na}_2\text{O}-\text{As}_2\text{O}_5-\text{H}_2\text{O}$

$\text{Na}_2\text{O}$	$\text{As}_2\text{O}_5$	$\text{Na}_2\text{O}$	$\text{As}_2\text{O}_5$	Boden körper	Löslichkeit des BK
[Gew.-%]	[Gew.-%]	[mol/kg]	[mol/kg]		[mol/kg]
10,8	41,2	3,63	3,73	$\text{NaH}_2\text{AsO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	7,47
9,3	17,15	2,04	1,01	$\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	2,03
7,05	8,76	1,35	0,45	$\text{Na}_3\text{AsO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	0,91

Die Analyse der Bodenkörper von GUÉRIN und MATTRAT (1957) wird von SEREBRENNIKOVA (1939) trotz abweichender Temperatur vollständig bestätigt. Nach übereinstimmenden Untersuchungen von MENZEL und HAGEN (1937a), ROSENHEIM und THON (1927) sowie CHRÉTIEN und GENET (1935) beträgt die Anzahl der Hydratwassermoleküle des Hydrogenarsenats bei 0 und 20,4 °C zwölf. Bei Temperaturen zwischen 20,4 °C und 56,2 °C beträgt sie sieben.

## 12.5 Das System $\text{K}_3\text{AsO}_4-\text{H}_2\text{O}$

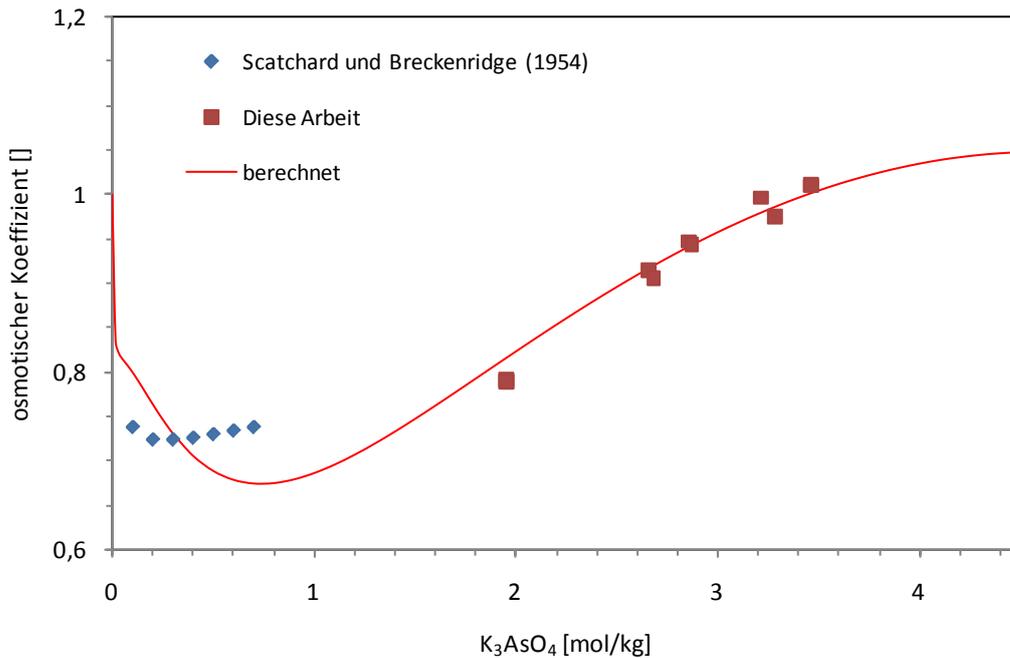
SCATCHARD und BRECKENRIDGE (1954) haben osmotische Koeffizienten für niedrige Konzentrationen bestimmt, während durch uns Messungen bei höheren Konzentrationen durchgeführt wurden. Die beiden Messreihen stimmen nicht miteinander überein, wurden aber mangels anderer Werte sämtlich in die Auswertung einbezogen.

Folgende Ionenwechselwirkungsparameter wurden erhalten:

$$\beta_{K,AsO_4}^{(0)} = 0,24918$$

$$\beta_{K,AsO_4}^{(1)} = 7,3718$$

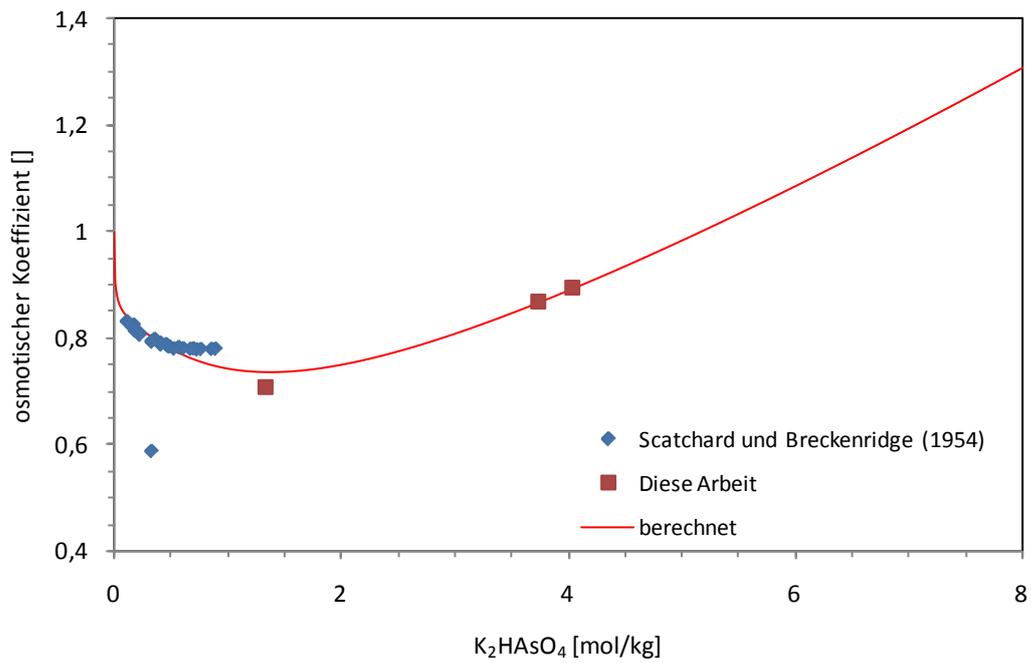
$$C_{K,AsO_4} = -0,0043413$$



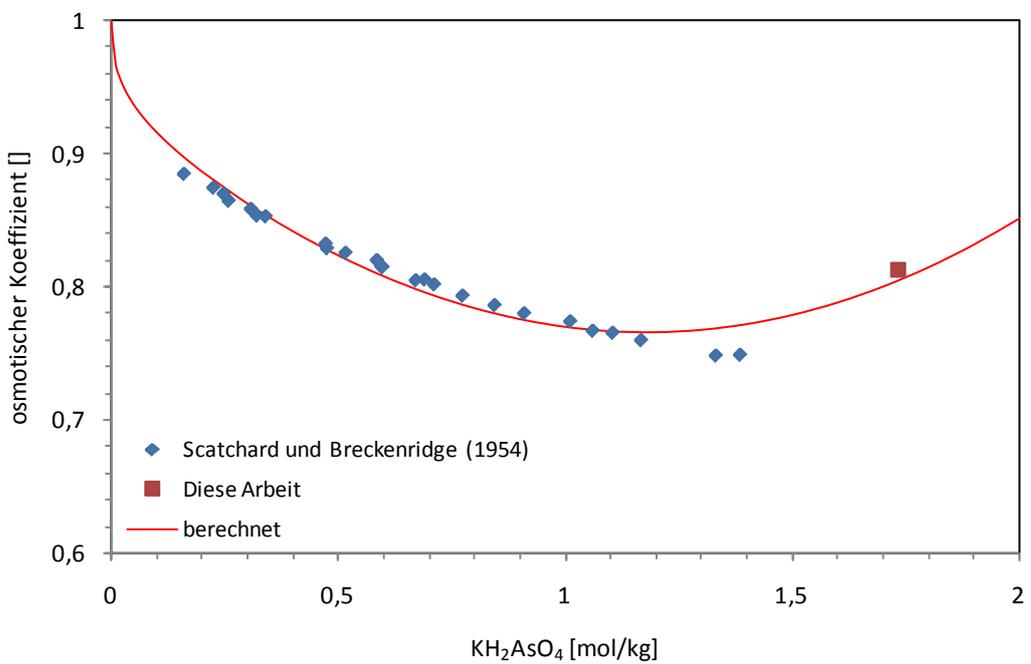
**Abb. 12.4** Experimentelle und berechnete osmotische Koeffizienten im System  $K_3AsO_4$ - $H_2O$  bei 25 °C

## 12.6 Das System $K-H_xAsO_4-H_2O$ ( $x=0-2$ )

SCATCHARD und BRECKENRIDGE (1954) haben osmotische Koeffizienten für niedrige Konzentrationen bestimmt, während durch uns Messungen bei höheren Konzentrationen durchgeführt wurden. Im Fall des Arsenats stimmen die beiden Messreihen nicht miteinander überein, wurden aber mangels anderer Werte sämtlich in die Auswertung einbezogen. Die berechnete Kurve für den osmotischen Koeffizienten stimmt mit unseren Werten gut überein. Die Daten von SCATCHARD und BRECKENRIDGE (1954) werden von den Rechnungen nicht wiedergegeben. Im Fall des Hydrogenarsenat weisen bis auf zwei alle Werte eine gute Übereinstimmung mit der berechneten Kurve auf.



**Abb. 12.5** Experimentelle und berechnete osmotische Koeffizienten im System  $K_2HAsO_4$ - $H_2O$  bei 25 °C



**Abb. 12.6** Experimentelle und berechnete osmotische Koeffizienten im System  $KH_2AsO_4$ - $H_2O$  bei 25 °C

Für das Dihydrogenarsenat musste ein Messwert aus dieser Arbeit von der Auswertung ausgenommen werden, da er stark von allen anderen abweicht. In der Abbildung ist er nicht zu erkennen, da er außerhalb des abgebildeten Bereichs liegt ( $c = 1,15 \text{ mol/kg}$ ,  $\Phi = 3,87$ ). Alle anderen Werte stimmen gut mit den Rechnungen überein. Jedoch ist die Lücke zwischen den Werten, die von SCATCHARD und BRECKENRIDGE (1954) bestimmt wurden und dem Wert aus dieser Arbeit, so groß, dass für eine Bestätigung der Rechnung weitere Messwerte mit mittleren Konzentrationen aufgenommen werden müssen.

Für das System  $\text{K}_2\text{O}-\text{As}_2\text{O}_5-\text{H}_2\text{O}$  liegen von DUC-MAUGÉ (1958) Löslichkeitsdaten bei  $20^\circ\text{C}$  vor. Die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle zusammengefasst:

**Tab. 12.4** Löslichkeitsversuche von GUÉRIN und MATTRAT (1957) bei  $20^\circ\text{C}$  am System  $\text{K}_2\text{O}-\text{As}_2\text{O}_5-\text{H}_2\text{O}$

$\text{K}_2\text{O}$ [Gew.-%]	$\text{As}_2\text{O}_5$ [Gew.-%]	$\text{K}_2\text{O}$ [mol/kg]	$\text{As}_2\text{O}_5$ [mol/kg]	Bodenkörper	Löslichkeit des BK [mol/kg]
5,7	14	0,75	0,76	$\text{KH}_2\text{AsO}_4$	1,52
28,5	34,6	8,20	4,08	$\text{K}_2\text{HAsO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	8,16
30	24,5	7,00	2,34	$\text{K}_3\text{AsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	4,69

Drei Jahre zuvor haben GUÉRIN und DUC-MAUGÉ (1955) ebenfalls die Löslichkeit der drei Salze in Wasser bei  $20^\circ\text{C}$  bestimmt. Für  $\text{KH}_2\text{AsO}_4$  wurde ein ähnlicher Wert ( $28 \text{ g}/100\text{g H}_2\text{O}$  oder  $1,56 \text{ mol/kg}$ ) gefunden. Für die beiden anderen Salze findet sich jedoch eine unerklärliche Abweichung. Nach GUÉRIN und DUC-MAUGÉ (1955) beträgt die Löslichkeit für  $\text{K}_2\text{HAsO}_4$   $426\text{g}/100\text{g H}_2\text{O}$  oder  $19,5 \text{ mol/kg}$  und für  $\text{K}_3\text{AsO}_4$   $438 \text{ g}/100\text{g H}_2\text{O}$  oder  $17,1 \text{ mol/kg}$ .

Neben dem Löslichkeitsdiagramm des Systems  $\text{K}_2\text{O}-\text{As}_2\text{O}_5-\text{H}_2\text{O}$  wird von DUC-MAUGÉ (1958) ebenfalls die Temperaturabhängigkeit der Löslichkeit für  $\text{K}_3\text{AsO}_4$ ,  $\text{K}_4\text{As}_2\text{O}_7$ , welches in wässriger Lösung dem Hydrogenarsenat entspricht, und  $\text{K}_2\text{HAsO}_4$  bestimmt. Dazu wurden für alle drei Salze zwischen  $0$  und  $60^\circ\text{C}$  vier bis fünf Messpunkte aufgenommen. Durch Extrapolation lässt sich die Löslichkeit bei  $25^\circ\text{C}$  abschätzen. Sie beträgt für  $\text{K}_3\text{AsO}_4$   $4,85 \text{ mol/kg}$ , für  $\text{K}_4\text{As}_2\text{O}_7$   $4,25 \text{ mol/kg}$ , d.h.  $8,50 \text{ mol/kg K}_2\text{HAsO}_4$ , und für  $\text{KH}_2\text{AsO}_4$   $1,73 \text{ mol/kg}$ . LEVI und AGUZZI (1938) maßen direkt die Löslichkeit von  $\text{KH}_2\text{AsO}_4$  bei  $25^\circ\text{C}$  in Wasser und erhielten einen leicht nach oben abweichenden Wert von  $1,94 \text{ mol/kg}$ . Mit temperaturabhängigen Löslichkeitsdaten aus PAUL et al. (1953) wird mittels einer Extrapolation ein leicht nach unten abweichender Wert von  $1,41 \text{ mol/kg}$  erhalten.

Eine genauere Untersuchung der temperaturabhängigen Zusammensetzung der Bodenkörper liegt für das System  $K_3AsO_4$  bei DUC-MAUGÉ und CHAUDRON (1957a) und für  $K_4As_2O_7$  bei DUC-MAUGÉ und CHAUDRON (1957b) vor. Demnach bindet das Arsenat zwischen  $-23$  und  $50,3$  °C sieben Hydratwasser und das Hydrogenarsenat zwischen  $17$  und  $66,5$  °C drei. Diese Werte wurden auch in DUC-MAUGÉ (1958) angegeben.

Aus den ermittelten Pitzer-Parametern lassen sich die Löslichkeitskonstanten der verschiedenen Phasen bei  $25$  °C berechnen. Für  $K_3AsO_4 \cdot 7H_2O$  ergibt sich bei einer Konzentration von  $4,851$  mol/kg eine mittlere Aktivität von  $\gamma_{\pm} = 0,1975$  und eine Wasseraktivität von  $a_w = 0,69376$  und damit  $\log K = 0,2453$ . Für  $K_2HAsO_4 \cdot 3H_2O$  wird mit  $\gamma_{\pm} = 0,4039$  und  $a_w = 0,55699$  bei einer Konzentration von  $8,159$  mol/kg  $\log K = 1,3935$  erhalten. Die Phase  $KH_2AsO_4$  hat bei einer Konzentration von  $1,694$  mol/kg, mit  $\gamma_{\pm} = 0,4248$  und  $a_w = 0,95235$  eine Löslichkeitskonstante von  $\log K = -0,2858$ .

## 12.7 Das System $Mg-H_xAsO_4-H_2O$ ( $x=0-2$ )

Magnesiumarsenate sind wie auch Calciumarsenate schwer löslich. Pitzer-Parameter könnten daher nur aus ternären Daten oder durch Analogieschluss zu anderen Systemen ermittelt werden. Von Interesse sind diese beiden Systeme, da durch Ausfällung die Arsenkonzentration in Wasser verringert werden kann. pH-Stabilitätsdiagramme für Calcium- und Magnesiumarsenate liegen von ROBINS (1981), MAGALHÄES (2002) und ZHU et al. (2003) vor.

Systematische Untersuchungen zur Phasenbildung im  $As_2O_5$ - $MgO$ - $H_2O$  bei  $20$  °C wurden von MATTRAT und GUÉRIN (1960) durchgeführt. Sie fanden insgesamt fünf verschiedene saure und neutrale Magnesiumarsenate. Zusätzlich wurden in der Natur mit Hörnseit und Brassit noch zwei weitere jeweils hydrätärmere Varianten gefunden (Tab. 12.6).

**Tab. 12.5** Magnesiumarsenate

Mineralname	Chemische Idealformel	Quelle
Hörnesit	$Mg_3(AsO_4)_2 \cdot 8H_2O$	JAMBOR und DUTRIZAC (1995)
	$Mg_3(AsO_4)_2 \cdot 10H_2O$	MATTRAT und GUÉRIN (1960)
	$MgHAsO_4 \cdot H_2O$	MATTRAT und GUÉRIN (1960)
Brassit	$MgHAsO_4 \cdot 4H_2O$	FONTAN et al. (1973)
	$MgHAsO_4 \cdot 7H_2O$	MATTRAT und GUÉRIN (1960)
	$MgH_4(AsO_4)_2 \cdot 2H_2O$	MATTRAT und GUÉRIN (1960)
	$MgH_{10}(AsO_4)_4$	MATTRAT und GUÉRIN (1960)

Löslichkeitsbestimmungen zu Magnesiumarsenaten liegen von einer Reihe von Autoren vor (Tab. 12.6), jedoch wurden Löslichkeitskonstanten bislang nur von RAPOSO et al. (2004) sowie LEE und NRIAGU (2007) für die beiden Verbindungen  $Mg_3(AsO_4)_2 \cdot 8H_2O$  und  $MgHAsO_4 \cdot 4H_2O$  vorgelegt.

**Tab. 12.6** Löslichkeitskonstante der Magnesiumarsenate

Phase (Mineralname)	log K	T [°C]	Quelle
$Mg_3(AsO_4)_2 \cdot 8H_2O$ (Hörnesit)	-22,32	25	RAPOSO et al. (2004)
$Mg_3(AsO_4)_2 \cdot 10H_2O$	-20,20	25	NISHIMURA et al. (1987), Löslichkeitsprodukt
$Mg_3(AsO_4)_2 \cdot xH_2O$	-21,09	25	LEE und NRIAGU (2007)
$Mg_3(AsO_4)_2 \cdot xH_2O$	-19,7	20	ČUCHLANCEV (1956) Löslichkeitsprodukt
$MgHAsO_4 \cdot 4H_2O$ (Brassit)	-5,66	25	RAPOSO et al. (2004)

## 12.8 Das System $Ca-H_xAsO_4-H_2O$ ( $x = 0 - 2$ )

Aus der mineralischen und chemischen Literatur ist eine große Anzahl von Calciumarsenaten bekannt. Sie sind in Tab. 12.7 zusammengefasst. Nur für einen Teil der Verbindungen liegen thermodynamische Daten vor.

**Tab. 12.7** Calciumarsenate

Mineralname	Chemische Idealformel	Quelle
	$\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ( $x = 2..10$ )	PIERROT (1964)
Rhauentalit	$\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	PIERROT (1964)
Phaunouxit	$\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_3 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$	BARI et al. (1982)
Vladimirit	$\text{Ca}_5\text{H}(\text{AsO}_4)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	YANG et al. (2011)
Sainfeldit	$\text{Ca}_5\text{H}_2(\text{AsO}_4)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	FERRARIS und ABONA (1972)
	$\text{Ca}_5\text{H}_2(\text{AsO}_4)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	CATTI und IVALDI (1981), (beschrieben als Polymorph von Vladimirit) durch Dehydratation von Ferrarisit
Ferrarisit	$\text{Ca}_5\text{H}_2(\text{AsO}_4)_4 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	CATTI et al. (1980)
Guérinit	$\text{Ca}_5\text{H}_2(\text{AsO}_4)_4 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	CATTI und FERRARIS (1974)
Weillite	$\text{CaHAsO}_4$	FERRARIS und CHIARI (1970)
Haidingerit	$\text{CaHAsO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	CASSIEN et al. (1966)
Pharmacolit	$\text{CaHAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	FERRARIS (1969)
Švenekit	$\text{CaH}_4(\text{AsO}_4)_2$	YANG et al. (2011)
Johnbaumit	$\text{Ca}_5(\text{AsO}_4)_3\text{OH}$	DUNN et al. (1980)
	$\text{Ca}_5(\text{AsO}_4)_3(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	PIERROT (1964)
Turneureit	$\text{Ca}_5(\text{AsO}_4)_3\text{Cl}$	NARASARAJU et al. (1985) Natürliches Turneureit enthält i.d.R. auch Phosphat

Das Mineral Johnbaumit ist isomorph mit Hydroxylapatit und kann wie dieses das Hydroxid teilweise oder ganz durch Chlorid ersetzen. Die reine Chloridphase ist isomorph mit Chlorapatit und hat im Grenzfall die Zusammensetzung  $\text{Ca}_5(\text{AsO}_4)_3\text{Cl}$  (NARASARAJU et al. 1985). Zusätzlich sind in der Literatur noch gemischte Calcium-Magnesiumarsenate beschrieben (Tab. 12.8). Daten zur Löslichkeit liegen in keinem Fall vor.

**Tab. 12.8** Gemischte Calcium-Magnesiumarsenate

Mineralname	Chemische Idealformel	Quelle
Picropharmacolit	$\text{Ca}_4\text{MgH}_2(\text{AsO}_4)_4 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$	CATTI et al. (1981)
Talmessit	$\text{Ca}_2\text{Mg}(\text{AsO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	PIERROT (1964)
Adelit	$\text{CaMgAsO}_4(\text{OH})$	JAMBOR et al. (1980)
Berzeliite	$\text{NaCa}_2\text{Mg}_2(\text{AsO}_4)_3$	ITO (1968)
Cabalarite	$\text{CaMg}_2(\text{AsO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	BRUGGER et al. (2000)
Wendwilsonite	$2\text{Mg}(\text{AsO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	DUNN et al. (1987)
Camgasite	$\text{CaMg}(\text{AsO}_4)(\text{OH}) \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	WALENTA und DUNN (1989)

Das ternäre Calciumarsenat  $\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  kann laut Literaturangaben mit einer unterschiedlichen Anzahl von Hydratwassermolekülen auftreten. Beschrieben sind Werte zwischen 2,25 und 10 (Tab. 12.9). Deren Löslichkeitskonstanten unterscheiden sich jedoch nur unwesentlich. Abgesehen von einem Wert für  $\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  von Nishimura und Robins (1998) und einer Konstante bei ČUCHLANCEV (1956), bei der keine Hydratwasser angegeben waren, liegen alle Löslichkeitskonstanten in der um -21 bis -21,4. Diese Bandbreite liegt innerhalb der üblichen Fehlergrenzen.

Bei den Hydrogenarsenaten werden Löslichkeitskonstanten zu drei Verbindungen berichtet: Ferrarisit, Guérinit - beide  $\text{Ca}_5\text{H}_2(\text{AsO}_4)_4 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  – sowie Haidingerit -  $\text{CaH}_4(\text{AsO}_4)_2$ . Soweit ersichtlich, ist die Löslichkeit von Ferrarisit und Guérinit sehr ähnlich. Die Literaturangaben zu Haidingerit stimmen gut überein und liefern einen Mittelwert von  $\log K = -15,8$ .

Beim basischen Calciumarsenate  $\text{Ca}_5(\text{AsO}_4)_3\text{OH}$  liegen zwei gut übereinstimmende Literaturangaben vor (ZHU et al. 2006, BOTHE UND BROWN 1999), deren Mittelwert bei  $\log K = -25,1$  liegt. Etwas stärker streuen die Daten für  $\text{Ca}_4(\text{AsO}_4)_2(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . Sie umfassen 3,8 log-Einheiten mit einem Mittelwert bei  $\log K = 1,1$ .

Weiterhin liegt eine Löslichkeitskonstante für das gemischte Calciumnatriumarsenat  $\text{CaNaAsO}_4 \cdot 7,5\text{H}_2\text{O}$  vor ( $\log K = -9,08$ , RAPOSO et al. 2004). NARASARAJU et al. (1985) lieferte einen Wert für die Verbindung  $\text{Ca}_5(\text{AsO}_4)_3\text{Cl}$ . Dieser ist aber mit Vorsicht zu behandeln, da die in der gleichen Untersuchung bestimmten Löslichkeitskonstanten für  $\text{Ca}_5(\text{AsO}_4)_3\text{OH}$  deutlich niedriger als in anderen Literaturquellen liegen.

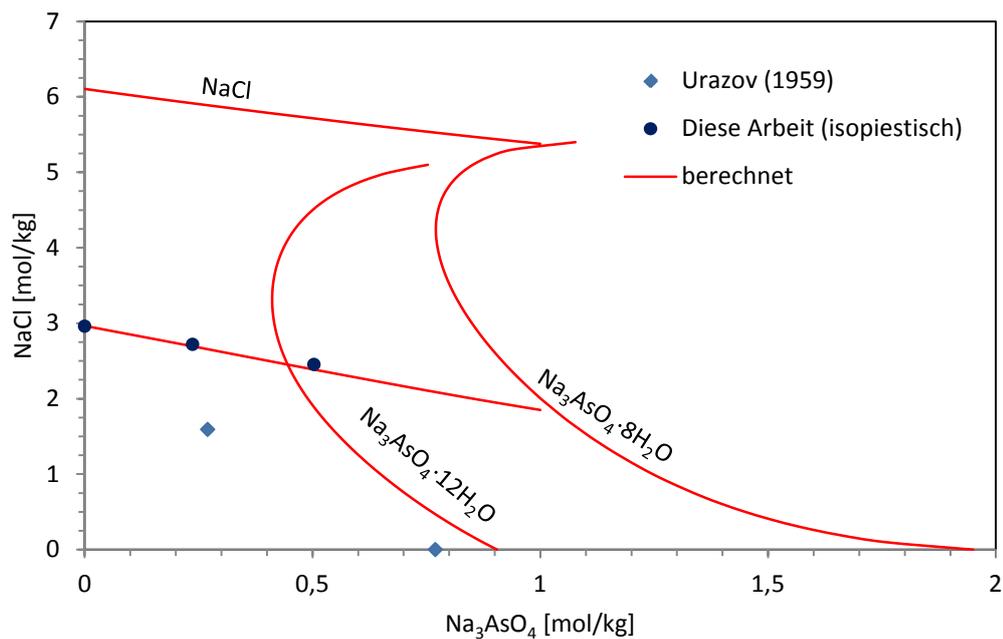
**Tab. 12.9** Löslichkeitskonstanten von Calciumarsenate (jeweils als Reaktion zu  $\text{AsO}_4^{3-}$  und mit  $\text{H}^+$ )

Phase	Quelle	T [°C]	log K
<b>Arsenate</b>			
$\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 2,25\text{H}_2\text{O}$	ZHU et al. (2006)	25	-21,40
$\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	ZHU et al. (2005b), ZHU et al. (2006)	25	-21,14
$\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 3,67\text{H}_2\text{O}$	BOTHE und BROWN (1999)	23	-21,00
$\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	NISHIMURA und ROBINS (1998)	25	-17,63
$\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 4,25\text{H}_2\text{O}$	BOTHE und BROWN (1999)	23	-21,00
$\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	RAPOSO et al. (2004)	25	-21,21
$\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	ČUCHLANCEV (1956)	20	-18,2
<b>Hydrogenarsenate</b>			
$\text{Ca}_5\text{H}_2(\text{AsO}_4)_4 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (Ferrarisit)	BOTHE und BROWN (1999)	23	-31,49
$\text{Ca}_5\text{H}_2(\text{AsO}_4)_4 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (Guérinit)	BOTHE und BROWN (1999)	23	-30,69
$\text{CaHAsO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	NISHIMURA und ROBINS (1998)	25	-15,14
$\text{CaHAsO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Haidingerit)	BOTHE und BROWN (1999)	23	-16,39
$\text{CaHAsO}_4$	MAHAPATRA et al. (1986), Temperaturfunktion extrapoliert auf 25 °C	25	-16,18
$\text{CaH}_4(\text{AsO}_4)_2$	NISHIMURA et al. (1987)	25	1,1
<b>Basische Arsenate</b>			
$\text{Ca}_5(\text{AsO}_4)_3\text{OH}$	ZHU et al. (2006)	25	-26,12
$\text{Ca}_5(\text{AsO}_4)_3\text{OH}$	BOTHE UND BROWN (1999)	23	-24,04
$\text{Ca}_5(\text{AsO}_4)_3\text{OH}$	MAHAPATRA ET AL. (1989) Löslichkeitsprodukt	35	-31,66
$\text{Ca}_5(\text{AsO}_4)_3\text{OH}$	NARASARAJU et al. (1985)	37	-32,4
$\text{Ca}_4(\text{AsO}_4)_2(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	ZHU et al. (2006)	25	1,9
$\text{Ca}_4(\text{AsO}_4)_2(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	BOTHE UND BROWN (1999)	23	-1,2
$\text{Ca}_4(\text{AsO}_4)_2(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	NISHIMURA und ROBINS (1998)	25	2,58
<b>Gemischte Arsenate</b>			
$\text{CaNaAsO}_4 \cdot 7,5\text{H}_2\text{O}$	RAPOSO et al. (2004)	25	-9,08
$\text{Ca}_5(\text{AsO}_4)_3\text{Cl}$	NARASARAJU et al. (1985)	37	-51,66

## 12.9 Das System $\text{Na-H}_x\text{AsO}_4\text{-Cl-H}_2\text{O}$ ( $x=0-2$ )

Von URAZOV et al. (1959) liegen Daten zu Löslichkeitsversuchen von  $\text{NaOH-NaCl-Na}_3\text{AsO}_4$  in Wasser bei 25 °C vor. Davon könnte ein Messwert, bei dem die Konzentration des Natri-

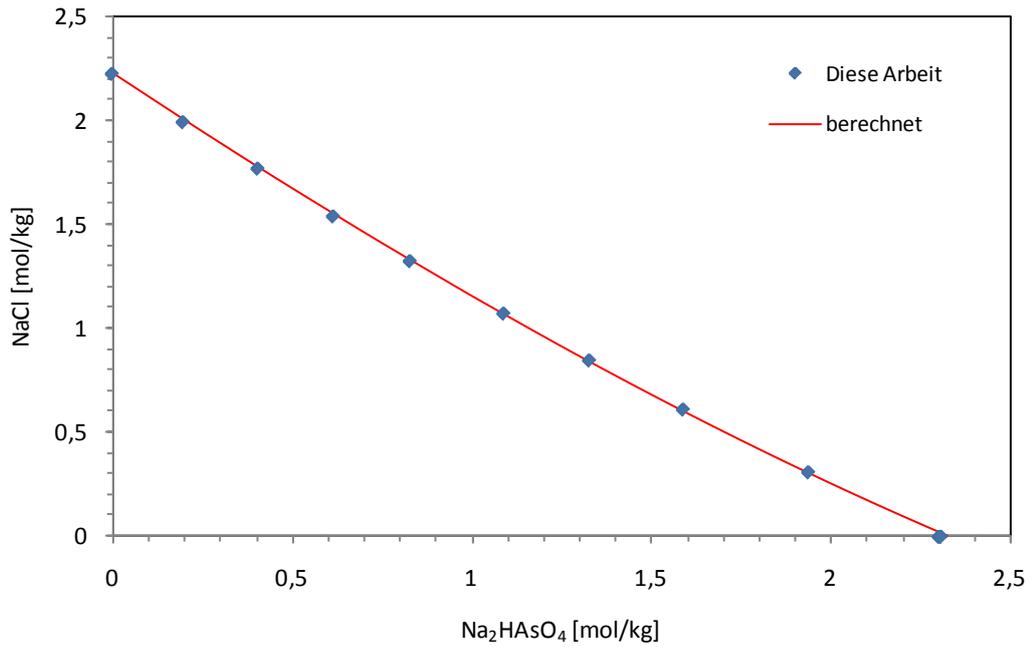
umhydroxids Null ist, für die Bestimmung von Pitzer-Parametern für dieses System verwendet werden. Jedoch fehlt die Angabe der ausgefallenen Phase. Daher wurden Rechnungen für zwei mögliche Phasen,  $\text{Na}_3\text{AsO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{Na}_3\text{AsO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  durchgeführt und im Phasendiagramm eingetragen. Es ist zu erkennen, dass die Messwerte von URAZOV et al. (1959) besser mit den Rechnungen zu dem Arsenat mit 12 Hydratwassern übereinstimmen. Generell sind die berechneten Phasenübergänge stark fehlerbehaftet, welches sich durch einen unstetigen Verlauf äußert.



**Abb. 12.7** Phasengleichgewicht im System  $\text{Na}_3\text{AsO}_4$ - $\text{NaCl}$ - $\text{H}_2\text{O}$  bei 25 °C

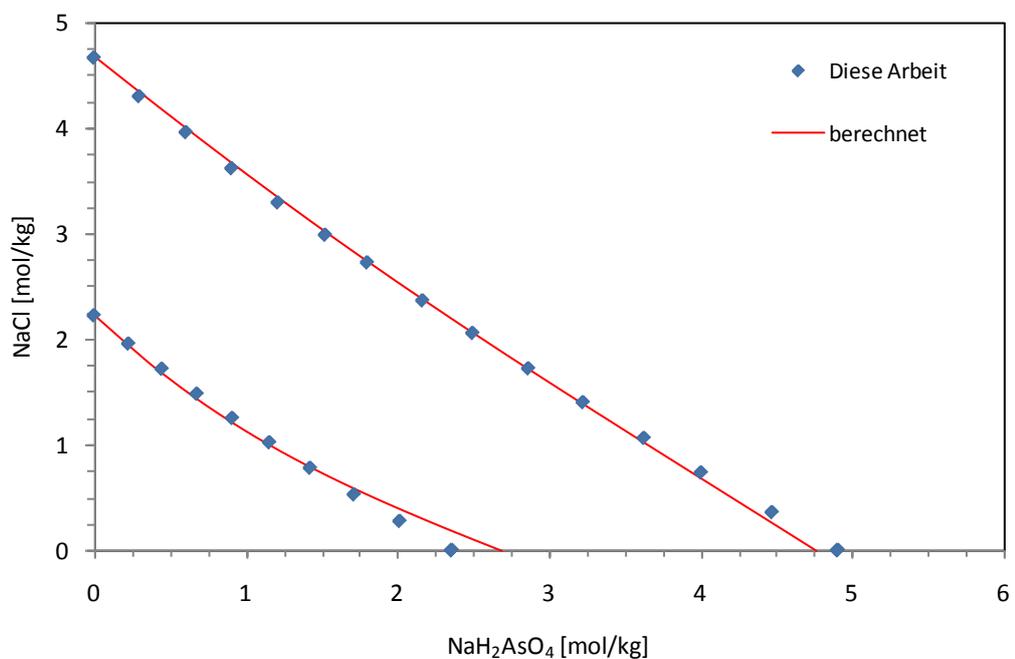
Zu diesem System liegen aus dieser Arbeit isopiestiche Daten vor. Drei Messwerte können für die Bestimmung von Pitzer-Parameter verwendet werden. Bei den übrigen Messungen bildete sich eine feste Phase, so dass sie nicht für eine weitere Auswertung geeignet sind. Die Berechnung der Isoaktivitätskurve gibt die wenigen isopiestiche Messwerte gut wieder.

Zu dem ternären System  $\text{Na}_2\text{HAsO}_4$ - $\text{NaCl}$ - $\text{H}_2\text{O}$  lagen keine Literaturdaten vor. Die ermittelten Pitzer-Parameter stützen sich auf experimentelle Werte dieser Arbeit. Die so berechnete Isoaktivitätskurve stimmt gut mit den Messwerten überein.



**Abb. 12.8** Isoaktivitätslinie im System Na<sub>2</sub>HAsO<sub>4</sub>-NaCl-H<sub>2</sub>O bei 25 °C

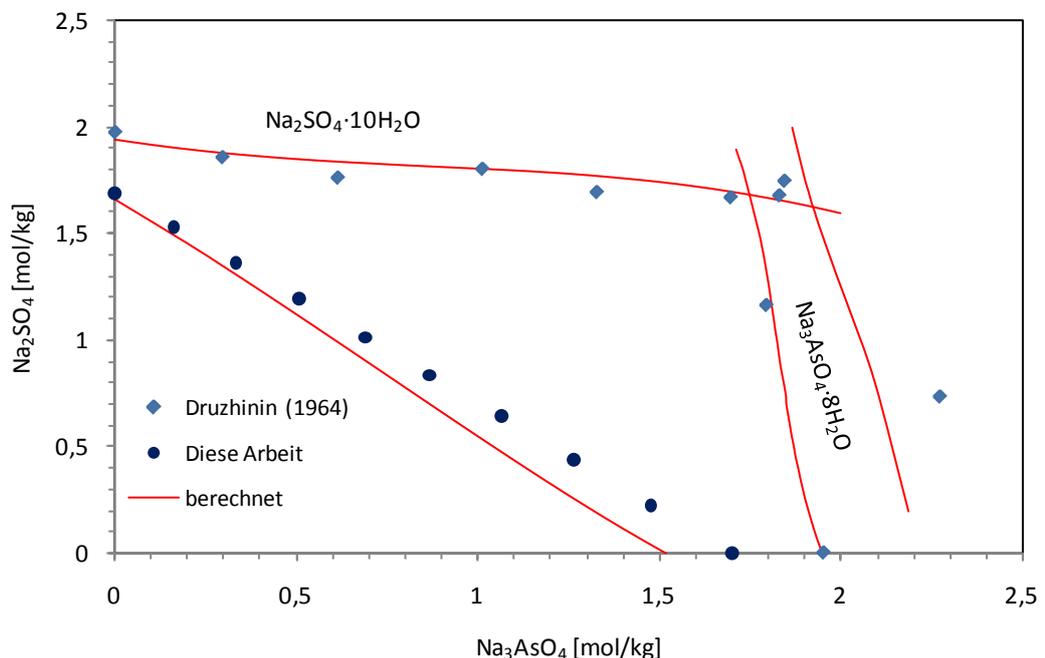
Auch zum System NaH<sub>2</sub>AsO<sub>4</sub>-NaCl-H<sub>2</sub>O entstanden während dieser Arbeit die ersten isopiastischen Messungen. Diese wurden zu Bestimmung der Pitzer-Parameter vollständig verwendet. Die so berechneten Isoaktivitätskurven stimmen gut mit den Messungen überein und zeigen nur bei geringen NaCl-Konzentrationen Abweichungen.



**Abb. 12.9** Isoaktivitätslinien im System NaH<sub>2</sub>AsO<sub>4</sub>-NaCl-H<sub>2</sub>O bei 25 °C

## 12.10 Das System $\text{Na-H}_x\text{AsO}_4\text{-SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ ( $x=0-2$ )

Zu dem System  $\text{Na}_3\text{AsO}_4\text{-Na}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$  liegen Löslichkeitsdaten von AKBAEV und DRUZHININ (1962) und mit einem ausführlicheren Datensatz in DRUZHININ und AKBAEV (1964) bei 25 °C unter Angabe der ausgefallenen Phase vor. Demnach liegt bis zu einer Konzentration von 1,70 mol/kg  $\text{Na}_3\text{AsO}_4$  als Bodenkörper  $\text{Na}_2\text{SO}_4\cdot 10\text{H}_2\text{O}$  vor. Zwischen 1,70 und 1,80 mol/kg bildet sich  $\text{Na}_2\text{SO}_4\cdot 10\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{Na}_3\text{AsO}_4\cdot 8\text{H}_2\text{O}$  und bei größeren Konzentrationen reines  $\text{Na}_3\text{AsO}_4\cdot 8\text{H}_2\text{O}$ . In dem zuletzt genannten Bereich wurden nur drei Messpunkte aufgenommen, von denen der mittlere stark von den äußeren abweicht. Aufgrund der wenigen Daten werden alle Messwerte bei der Bestimmung der Pitzer-Parameter berücksichtigt. Im Bereich, in der Mirabilit als Phase auftritt, stimmen die Rechnungen gut mit den Messungen überein. Beim  $\text{Na}_3\text{AsO}_4\cdot 8\text{H}_2\text{O}$  jedoch wird ein besonderes Verhalten beobachtet. Die Löslichkeitskonstante kann durch zwei unterschiedliche Konzentrationspaare realisiert werden. Daher existieren zwei Löslichkeitskurven, wie auch im Phasendiagramm dargestellt. Diese Eigenheit kann auch die Ursache für die Abweichung des mittleren Messwertes von den beiden äußeren sein.



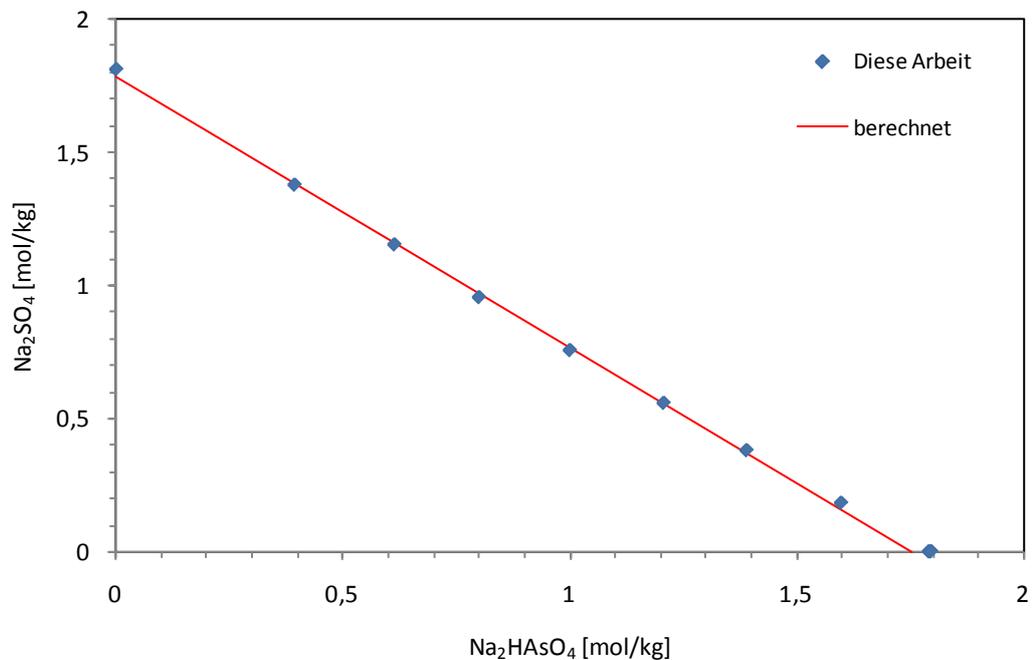
**Abb. 12.10** Phasengleichgewicht im System  $\text{Na}_3\text{AsO}_4\text{-Na}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$  bei 25 °C

Die berechnete Isoaktivitätskurve stimmt bei kleinen Konzentrationen von  $\text{Na}_3\text{AsO}_4$  besser mit den Messwerten überein als bei großen. Weitere isopiestic Messungen können hier

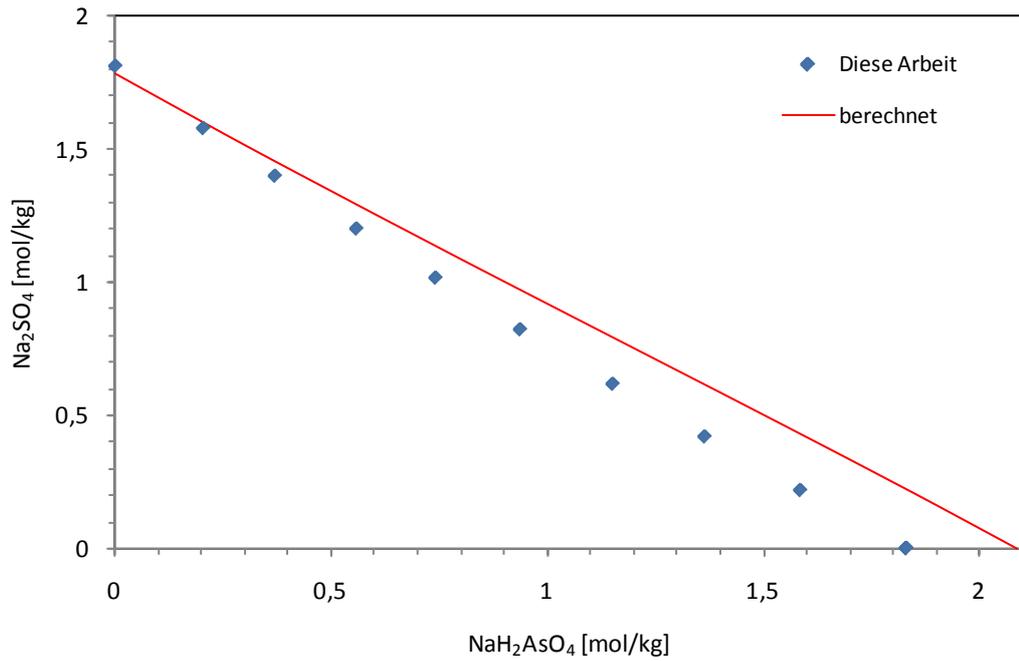
zu Verbesserungen führen. Dann wäre die Parameterbestimmung aus rein isopiastischen Daten vermutlich genauer als unter Berücksichtigung der Löslichkeitsdaten.

Bei der Betrachtung der Löslichkeit von reinem  $\text{Na}_3\text{AsO}_4$  wird wiederum der Widerspruch deutlich, der schon im Kapitel „Das System  $\text{Na}-\text{H}_x\text{AsO}_4-\text{H}_2\text{O}$ “ auftrat. AKBAEV und DRUZHININ (1962) geben als Löslichkeit einen Wert von 28,88 Gew.-% oder 1,95 mol/kg an, welches mit dem Wert aus AKBAEV (1973) gemessen bei 40 °C besser übereinstimmt als mit den Angaben von GUÉRIN und MATTRAT (1957) und URAZOV et al. (1960), gemessen bei 25 °C.

Zum den Systemen  $\text{Na}_2\text{HAsO}_4-\text{Na}_2\text{SO}_4-\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{NaH}_2\text{AsO}_4-\text{Na}_2\text{SO}_4-\text{H}_2\text{O}$  lagen bislang keine Literaturdaten vor. Die Bestimmung der Pitzer-Parameter erfolgte mit experimentellen Werten dieser Arbeit. Die so berechneten Isoaktivitätskurven geben die Messwerte gut wieder.



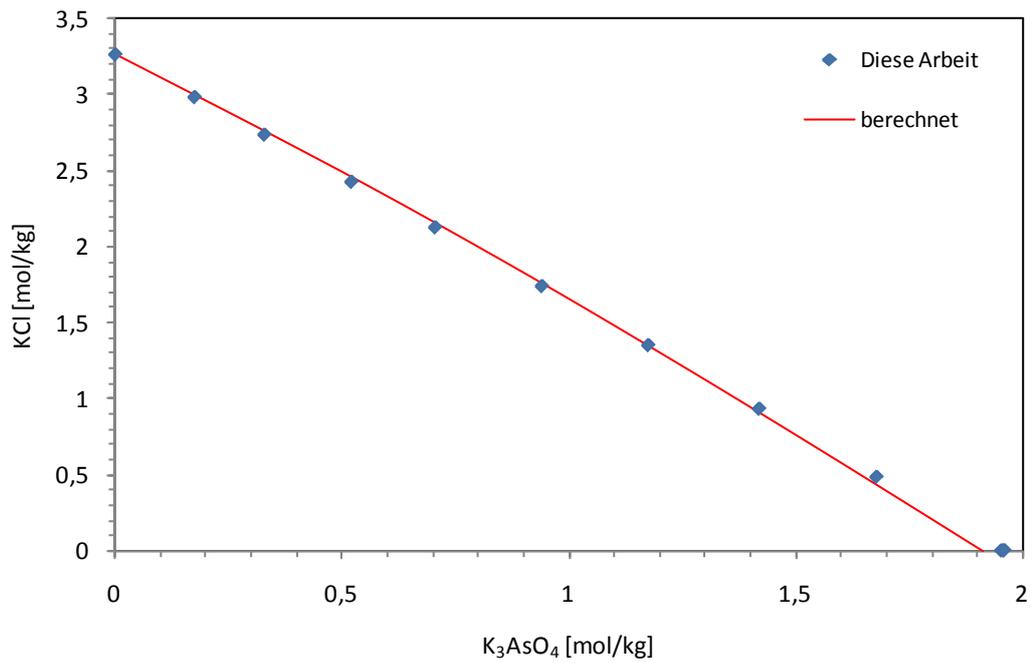
**Abb. 12.11** Isoaktivitätslinie im System  $\text{Na}_2\text{HAsO}_4-\text{Na}_2\text{SO}_4-\text{H}_2\text{O}$  bei 25 °C



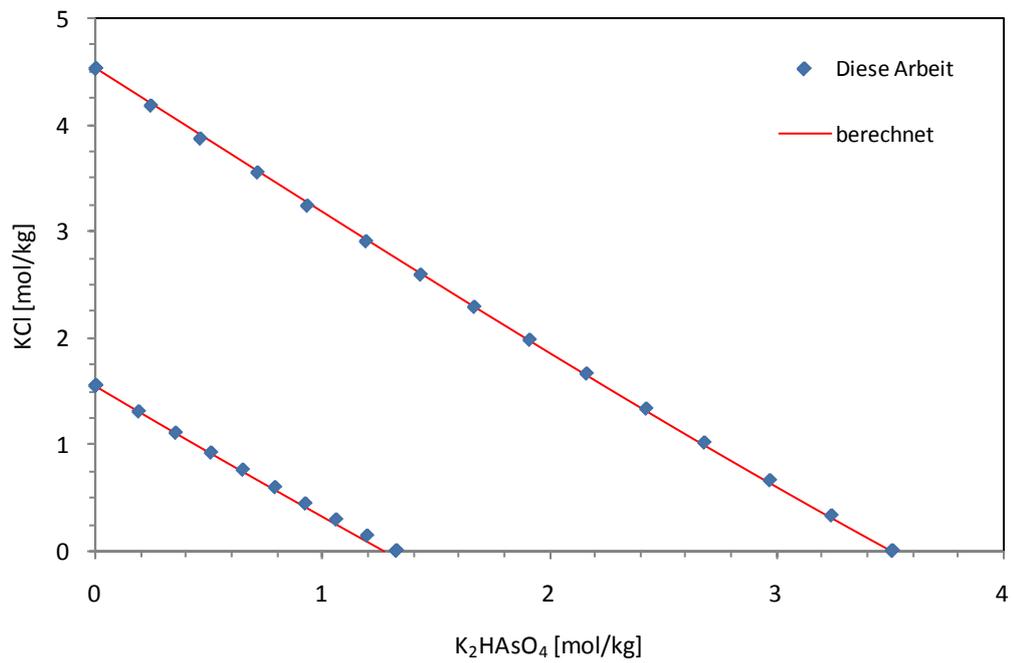
**Abb. 12.12** Isoaktivitätslinie im System NaH<sub>2</sub>AsO<sub>4</sub>-Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O bei 25 °C

### 12.11 Das System K-H<sub>x</sub>AsO<sub>4</sub>-Cl-H<sub>2</sub>O (x=0-2)

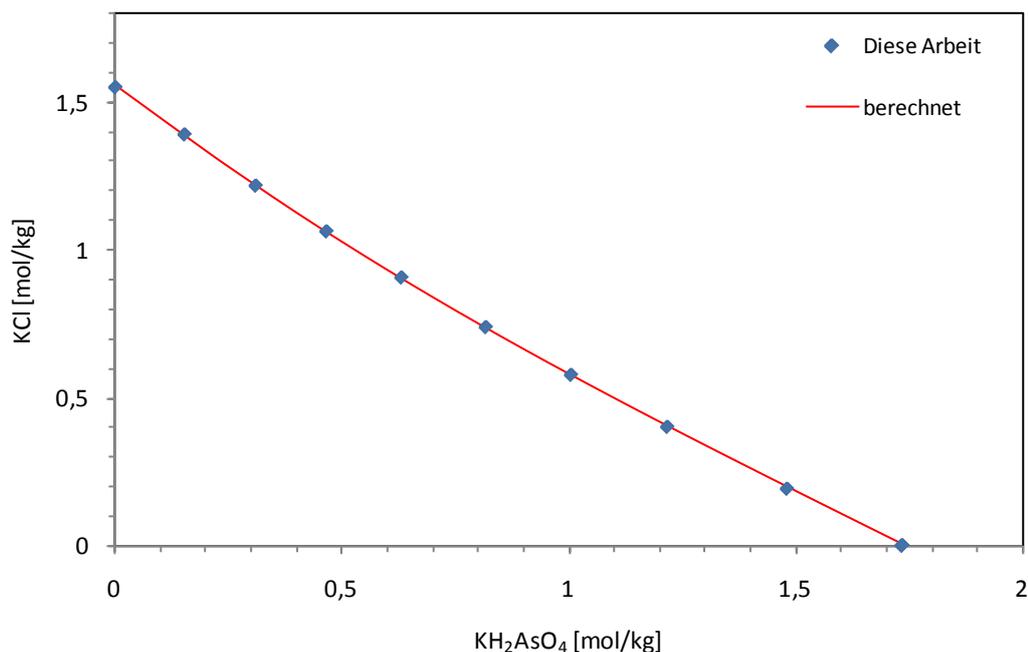
Von diesen Systemen liegen bislang keine Literaturdaten vor. Zu der Bestimmung der Pitzer-Parameter werden die experimentellen Werte dieser Arbeit verwendet. Die so berechneten Aktivitätslinien stimmen gut mit den Messwerten überein.



**Abb. 12.13** Isoaktivitätslinie im System  $K_3AsO_4$ -KCl- $H_2O$  bei 25 °C



**Abb. 12.14** Isoaktivitätslinien im System  $K_2HAsO_4$ -KCl- $H_2O$  bei 25 °C



**Abb. 12.15** Isoaktivitätslinie im System  $\text{KH}_2\text{AsO}_4\text{-KCl-H}_2\text{O}$  bei 25 °C

### 12.12 Das System $\text{Ca-Na-AsO}_4\text{-H}_2\text{O}$

Von ARIGUIB-KBIR und GUÉRIN (1973a,b) wurden Löslichkeitsversuche an dem System  $\text{Na}_3\text{AsO}_4\text{-Ca}_3(\text{AsO}_4)_2\text{-H}_2\text{O}$  bei 22 °C durchgeführt. Da im Vordergrund die Analyse der Mischkristalle stand, werden nur zwei Werte für das Phasendiagramm angegeben. Bei einer Konzentration von 1,28 Gew.-% oder  $6,24 \cdot 10^{-2}$  mol/kg  $\text{Na}_3\text{AsO}_4$  sowie  $2,30 \cdot 10^{-3}$  Gew.-% oder  $5,85 \cdot 10^{-5}$  mol/kg  $\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2$  wird als Bodenkörper  $\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O} + \text{NaCaAsO}_4 \cdot 7,5\text{H}_2\text{O}$  gefunden. Mit 14,3 Gew.-% oder 0,81 mol/kg  $\text{Na}_3\text{AsO}_4$  und weniger als  $10^{-4}$  Gew.-%  $\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2$  fällt  $\text{NaCaAsO}_4 \cdot 7,5\text{H}_2\text{O} + \text{Na}_3\text{AsO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  aus. RAPOSO et al. (2004) berechnete mittels Löslichkeitsversuchen die Löslichkeitskonstante von  $\text{CaNaAsO}_4$  in Wasser bei 25 °C zu  $\log K = -9,08 \pm 0,07$ .

### 12.13 Das System $\text{Ca-K-AsO}_4\text{-H}_2\text{O}$

Analog zum vorangegangenen System wurden von ARIGUIB-KBIR und GUÉRIN (1972) Löslichkeitsversuche an dem System  $\text{K}_3\text{AsO}_4\text{-Ca}_3(\text{AsO}_4)_2\text{-H}_2\text{O}$  bei  $22 \pm 2$  °C durchgeführt. Auch hier lag die Aufmerksamkeit bei der Analyse der Mischkristalle, so dass nur ein Messwert für das Phasendiagramm aufgeführt wird. Bei einer Konzentration von 55 Gew.-% oder

4,77 mol/kg  $K_3AsO_4$  und  $10^{-5}$  Gew.-% oder  $8,57 \cdot 10^{-7}$   $Ca_3(AsO_4)_2$  wurde als Bodenkörper  $KCaAsO_4 \cdot 8H_2O + K_3AsO_4 \cdot 7H_2O$  gefunden.

## 12.14 Übersicht

Die folgenden Tabellen fassen alle im Zuge dieser Arbeit erhaltenen thermodynamischen Parameter und Konstanten zum Arsen zusammen.

**Tab. 12.10** Binäre Ionenwechselwirkungskoeffizienten von Arsen

Ionenpaar	$\beta^{(0)}$	$\alpha^{(1)}$	$\beta^{(1)}$	$C_\gamma$
$Na^+ - AsO_4^{3-}$	0,23876	2	3,9252	-0,013805
$K^+ - AsO_4^{3-}$	0,24918	2	7,3718	-0,0043413
$Na^+ - HAsO_4^{2-}$	0,019440	2	1,7419	0,0015756
$K^+ - HAsO_4^{2-}$	0,070924	2	2,1122	0,00031980
$Na^+ - H_2AsO_4^-$	-0,092136	2	0,40021	0,017456
$K^+ - H_2AsO_4^-$	-0,24990	2	0,56122	0,061334

**Tab. 12.11** Ternäre Ionenwechselwirkungskoeffizienten von Arsen

Ionenpaar	$\Psi$	$\theta$
$AsO_4^{3-} - Cl^-$		0,097795
$AsO_4^{3-} - SO_4^{2-}$		-0,25989
$HAsO_4^{2-} - Cl^-$		-0,013679
$H_2AsO_4^- - Cl^-$		0,44446
$Na^+ - AsO_4^{3-} - Cl^-$	0	
$Na^+ - AsO_4^{3-} - SO_4^{2-}$	0,074760	
$Na^+ - HAsO_4^{2-} - Cl^-$	0,024928	
$K^+ - HAsO_4^{2-} - Cl^-$	0,012499	
$Na^+ - H_2AsO_4^- - Cl^-$	-0,083788	
$K^+ - H_2AsO_4^- - Cl^-$	-0,17817	

**Tab. 12.12** Löslichkeitskonstanten arsenhaltiger Verbindungen

Verbindung	Reaktion	log K
$\text{Na}_3\text{AsO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	$\text{Na}_3\text{AsO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O} = 3\text{Na}^+ + \text{AsO}_4^{3-} + 12\text{H}_2\text{O}$	-2,97
$\text{K}_3\text{AsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	$\text{K}_3\text{AsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} = 3\text{K}^+ + \text{AsO}_4^{3-} + 7\text{H}_2\text{O}$	0,2453
$\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	$\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} = 2\text{Na}^+ + \text{HAsO}_4^{2-} + 7\text{H}_2\text{O}$	-0,90
$\text{K}_2\text{HAsO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	$\text{K}_2\text{HAsO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O} = 2\text{K}^+ + \text{HAsO}_4^{2-} + 3\text{H}_2\text{O}$	1,3935
$\text{KH}_2\text{AsO}_4$	$\text{KH}_2\text{AsO}_4 = \text{K}^+ + \text{H}_2\text{AsO}_4^-$	-0,2858



## 13 Zusammenfassung und Ausblick

Mit diesem Vorhaben wurden Daten zur Beschreibung der physikalisch-chemischen Eigenschaften nicht-radioaktiver anorganischer Schadstoffe zusammengestellt, kritisch bewertet und ausgewählt. Im Fokus standen die chemischen Elemente Arsen, Quecksilber, Kobalt, Nickel, Kupfer und Mangan, nachdem in früheren Arbeiten bereits Zink, Blei und Cadmium untersucht worden sind. Allen Elementen ist gemeinsam, dass sie in natürlich auftretenden oder in Kontakt mit Abfällen entstehenden Lösungen eine große Bandbreite von chemischen Lösungsspezies und zahlreiche auch komplex zusammengesetzte Festphasen bilden können. Im Rahmen dieses Vorhabens war es nicht möglich ein umfassendes chemisch-thermodynamisches Modell für alle Oxidationsstufen und alle chemischen Randbedingungen zu entwickeln. Dies muss zukünftigen Forschungsarbeiten vorbehalten bleiben. Die in diesem Bericht vorgestellten thermodynamischen Modelle beschränken sich in der Regel auf das Verhalten der genannten sechs Schadstoffe in sauren und neutralen Lösungen des Systems der ozeanischen System  $\text{Na-K-Mg-Ca-Cl-SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ .

Als Grundlage zur Bestimmung thermodynamische Parameter (Löslichkeitskonstanten, Ionenwechselwirkungskonstanten) dienten Daten aus der Literatur sowie eigene experimentelle Bestimmungen. Der Schwerpunkt des Labormessprogramms lag bei Löslichkeitsuntersuchungen und isopiastischen Versuchen. Sie wurde ergänzt durch spektrophotometrische Bestimmungen zur Bewertung der Chlorokomplexbildung. Ebenfalls einbezogen wurde insbesondere die mineralogische Literatur, die wichtige Hinweise auf die Existenz von Festphasen gab, auch wenn nur für einen Teil der dort beschriebenen Phasen Informationen zur thermodynamischen Stabilität vorlagen.

Bei Chromat konnten nun erstmals alle binären und ternären Systeme, an denen Calcium und Kalium beteiligt sind, in die Auswertung einbezogen werden. Wenn auch einige Kenntnislücken geschlossen werden konnten, so verbleiben noch offene Fragen wie z.B. bei den experimentell schwer zu fassenden ternären Systemen mit Magnesiumchromat. Aufgrund der Hydrolyse von Chromat neigen diese Systeme zur Ausbildung basischer pH-Werte, die zur Ausfällung basischer Magnesiumverbindungen führen.

Bei den Dichromaten erschwert die in der Vergangenheit häufig unterschätzte Dissoziation des Dichromats zu Hydrogenchromat die Auswertung der Messdaten. So lassen sich insbesondere die Messergebnisse in Kaliumdichromat- und Natriumdichromatlösungen nicht miteinander vereinbaren. Für sich genommen erlauben sie zwar die Ableitung von Wechselwir-

kungsparametern, mit denen auch ternäre Systeme beschrieben werden können. Nimmt man aber die plausiblen Überlegungen zur Dissoziation von Dichromat hinzu, so lassen sich die Daten im Natriumdichromat-System nicht mehr erklären. Es müssen hier also systematische Messfehler vorliegen, die durch weitere Messungen aufgeklärt werden müssten.

Für Mangan wurde erstmals eine in sich konsistente Datenbasis vorgestellt, mit der sich die Aktivitätskoeffizienten und die Löslichkeit von Mangan(II) in den Lösungen gut bis sehr gut beschreiben lassen. Schwierigkeiten ergeben sich in konzentrierten KCl-haltigen Systemen. Hier wäre eine explizite Berücksichtigung von Mn(II)chlorokomplexen notwendig.

Auch für die binären und ternären Systeme mit Kobalt war es möglich ein Modell zu entwickeln, mit dem sich die experimentellen Daten gut bis sehr gut beschreiben lassen. Zur Modellentwicklung wurden auch einige „künstliche“ Messdaten herangezogen, die die in der Literatur beschriebene aber mit experimentellen Messdaten nicht mehr hinterlegte Linearität der Wasseraktivitäten in  $\text{CoSO}_4\text{-MgSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ -Mischsystemen widerspiegeln. Im System  $\text{CoCl}_2\text{-MgCl}_2\text{-H}_2\text{O}$  kommt das Modell bei gleichzeitig hohen  $\text{MgCl}_2$ - und  $\text{CoCl}_2$ -Konzentrationen an seine Grenzen. Zum einen lassen die stark streuenden experimentellen Daten keinen sicheren Schluss auf die Lösungsgleichgewichte zu, zum anderen ist es nicht möglich ein Modell zu entwickeln, dass im gesamten System eine gleichermaßen gute Übereinstimmung mit den Messdaten erlaubt. Ggf. ist hier wie auch bei Mn(II) eine explizite Berücksichtigung von Chloro-Komplexen notwendig.

Beim Nickel traten die beim Kobalt beschriebenen Probleme nicht auf. Stattdessen traten größere prozentuale Abweichungen zwischen Modell und Experimenten beim System  $\text{NiSO}_4\text{-K}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$  auf. Das sich hier bildende Doppelsalz  $\text{K}_2\text{SO}_4\cdot\text{NiSO}_4\cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ist viel weniger löslich als das analoge Doppelsalz im Kobalt-System. Seine Löslichkeit lässt sich besonders bei hohen  $\text{NiSO}_4$ -Konzentrationen nur unbefriedigend wiedergeben. Im System  $\text{NiCl}_2\text{-CaCl}_2\text{-H}_2\text{O}$  fehlen weiterhin Messdaten, so dass hierfür keine Parameter entwickelt werden konnten.

Für das einwertige Kupfer konnte gezeigt werden, dass ein in der Literatur vorgeschlagenes Speziations- und Aktivitätsmodell in der Lage ist die Literaturdaten zur Löslichkeit von Kupfer(I)-Verbindungen gut wiederzugeben. Noch nicht beschrieben werden kann das Verhalten von Kupfer(I) in konzentrierten Magnesiumchlorid-Lösungen. Hier fehlen noch unterstützende Speziationsmessungen.

Für das zweiwertige Kupfer konnten dank ergänzender isopiesticer Untersuchungen und einiger neuerer Literaturdaten frühere Kenntnislücken geschlossen werden. Damit war es möglich einen Parametersatz zu entwickeln, der die Löslichkeit und die thermodynamische Aktivität von Kupfer(II) im gesamten ozeanischen System beschreiben kann.

Zum Lösungsverhalten von elementarem Quecksilber in Salzlösungen lagen nur unzureichend Daten vor. Es scheint aber, dass sich Quecksilber ähnlich verhält wie schwere anorganische Gase wie  $H_2S$ . Wechselwirkungskoeffizienten wurden daher zunächst von dieser Spezies übernommen.

Für einwertiges Quecksilber wurde Literaturdaten zur Komplexbildung und zur Bildung von Festphasen zusammengetragen und ausgewertet, die ein geschlossenes Bild des Lösungsverhaltens über einen weiten pH-Bereich liefern. In salzhaltigen Lösungen ist davon auszugehen, dass die Speziation durch Hg(II)-Komplexe bestimmt wird, da die primär vorhandenen Hg(I)-Verbindungen aufgrund der Dissoziation zu elementarem Hg(0) und Hg(II) zurückgedrängt werden.

Beim zweiwertigen Quecksilber konzentrierten sich Anstrengungen auf die Untersuchung des Lösungsverhaltens in stark chloridhaltigen Lösungen, da für den schwach mineralisierten Bereich schon ein gut abgesichertes thermodynamisches Modell vorlag. Eine Premiere waren die isopiesticen Untersuchungen an konzentrierten quecksilberhaltigen Lösungen. Ausgehend von einem neuartigen Ansatz, der auf der spektroskopisch begründeten Kenntnis der Chlorokomplexbildung des Quecksilber(II)-Ions beruht, konnten für alle relevanten chloridhaltigen Systeme leistungsfähige Modelle entwickelt werden, die für umweltrelevante Lösungssysteme sehr verlässliche Voraussagen der Aktivitätskoeffizienten erlauben.

Isopiestic Messungen an Arsenat-Systemen, die bislang nur in einer über 50 Jahre alten Arbeit vorlagen, erlauben nun tiefere Einblicke in das Verhalten dieses Schadstoffions in salinaren Lösungen. Die zum Teil sehr widersprüchlichen Literaturdaten konnten bewertet und durch unsere eigenen Messungen neu eingeordnet werden. Für viele Teilsysteme konnten Modelle entwickelt werden, doch verbleiben trotz intensiver Anstrengungen einige Unklarheiten, die noch näherer Untersuchung bedürften. Von besonderem Interesse sind die schwerlöslichen Phasen des Calciums und des Magnesiums und ihr Verhalten in konzentrierten Lösungen von Natrium- und Magnesiumsalzen.

Mit den in diesem Vorhaben neu ermittelten oder aus anderen Quellen zusammengestellten thermodynamischen Parametern lässt sich das Lösungsverhalten und die Löslichkeit von Arsenat(V), Quecksilber(0), Quecksilber(I), Quecksilber(II), Kobalt(II), Nickel(II), Kupfer(I) und Kupfer (II) und Mangan(II) in einem breiten Salinitätsbereich modellieren. Dabei wird eine in der Regel gute Übereinstimmung mit experimentellen Daten erreicht. Die identifizierten Schwachstellen der entwickelten Modellen beschränken sich auf wenige Zonen in ternären Mischsystemen, die für anthropogen beeinflusste Lösungen in natürlichen Systemen keine Relevanz haben dürften.

Basische Systeme, bei denen mit dem Auftreten von Hydroxide oder Carbonaten gerechnet werden muss, können mit den entwickelten Modellen (abgesehen vom Modell für Arsenat) nicht modelliert werden. Hier ergibt sich wie auch bei vielen anderen Übergangsmetallen und schweren Hauptgruppenelementen das Problem, dass sich Wechselwirkungen der auftretenden Hydroxo- oder Carbonatkomplexe mit den Ionen des ozeanischen Systems nur in wenigen Fällen zuverlässig beschreiben lassen. Diese Aufgabe bleibt ein offenes Forschungsfeld. In diesem Zusammenhang hilft auch die Zusammenstellung von (in der Literatur vorhandenen) Löslichkeitsdaten für basische Verbindungen nur wenig. Vielmehr würde die Bereitstellung den unrichtigen Eindruck erwecken, dass es in salinaren Lösungen bereits möglich wäre, die Löslichkeit basischer Verbindungen zu berechnen.

Zusammengefasst konnten für die in diesem Vorhaben behandelten Elemente deutlich sichtbare Fortschritte bei der Entwicklung einer thermodynamischen Datenbasis erzielt werden. Es besteht aber weiterhin Bedarf für physikalisch-chemische Untersuchungen, um die wasser gebundenen Prozesse erklären und voraussagen zu können, die für die spezifische deutsche Entsorgungsoption „Salz“ zu berücksichtigen sind.

Die Arbeiten haben zudem einen aktuellen umweltpolitischen Bezug. Im Zuge der Neuerstellung der Europäischen Quecksilberverordnung wurde die Lagerung bzw. Entsorgung von flüssigem Quecksilber neu geregelt. Derzeit besteht bei Regierungen, Behörden und Entsorgern großer Wissensbedarf hinsichtlich der Langzeitstabilität möglicher chemischer Bindungsformen für das in den kommenden Jahren anfallende nicht mehr benötigte flüssige Quecksilber aus der Chloralkali-Produktion. Die Frage, welche Bindungsform unter welchen geochemischen Randbedingungen die stabilere ist, kann nur auf der Basis gesicherter thermodynamischer Erkenntnisse geklärt werden, wie sie u.a. diese Arbeit liefert. Hieraus dürfte sich das hohe nationale wie auch internationale Interesse an den Ergebnissen unserer Untersuchungen erklären, das bereits vor Abschluss der Arbeiten deutlich geworden ist.

## Literatur

- ADDLESTONE, J. A. (1938): The system Nickel sulfate - sulfuric acid - water at 25°C and 0°C, J. Phys. Chem. (42), 437-440.
- AKBAEV, A. (1973): Izoterma sistemy iz arsenata, bikarbonata natrija, vody i tverdyh faz pri 40°, Žurn. Prikl. Chim. (46), 648-650.
- AKBAEV, A.; DRUŽININ, I. G. (1962): Novye chimičeskie soedinenija na osnove arsenata, karbonata, sul'fata medi in natrija, Izv. Akad. Nauk Kirgizsk. SSR Ser. Estest. Techn. Nauk (6,9), 5-20.
- ALLMAND, A. J. (1910): Ein Beitrag zur Kenntnis der elektromotorischen Eigenschaften der Quecksilberoxyde, Z. Elektrochem. (16), 254-263.
- ALISOĞLU, V. (2004): Étude de la solubilité et de phases en équilibre dans le système  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mn}^{2+}/\text{Cl}^-$ ,  $(\text{H}_2\text{PO}_4)^-//\text{H}_2\text{O}$ , J. Soc. Alg. Chim. (14,1), 167-70.
- ALLUARD, M. (1864): De la solubilité des sels, C. R. Hebd. Seances Acad. Sci. (59), 500-504.
- AMADORI, M.; CIAMICIAN, G. (1912): Chimica Sul comportamento reciproco die solfath, cromati, molibdati e wolframati alcalini a bassa e ad alle temperatura, Atti. Accad. Lincei (21/1), 667-673.
- APELBLAT, A. (1993): The vapour pressures of saturated aqueous solutions of potassium bromide, ammonium sulfate, copper(II) sulfate, iron(II) sulfate, and manganese(II) dichloride, at temperatures from 283K to 308K, J. Chem. Thermodyn. (25), 1513-1520.
- ARCHER, D. G. (1999): Thermodynamic properties of the  $\text{KCl}+\text{H}_2\text{O}$  system, J. Phys. Chem. Ref. Data (28,1), 1-17.
- ARIGUIB-KBIR, N.; GUÉRIN, H. (1972): Sur les orthoarséniates doubles alcalins-alcalino-terreux. Étude du système:  $\text{K}_3\text{AsO}_4\text{-Ca}_3(\text{AsO}_4)_2\text{-H}_2\text{O}$  à 22 °C, Bull. Soc. Chim. Fr. (4), 1254-1257.
- ARIGUIB-KBIR, N.; GUÉRIN, H. (1973a): Sur les orthoarséniates doubles alcalins-alkalino-terreux. II. Étude du système  $\text{Na}_3\text{AsO}_4\text{-Ca}_3(\text{AsO}_4)_2\text{-H}_2\text{O}$  à 22 °C et du polymorphisme de  $\text{NaCaAsO}_4$ , Bull. Soc. Chim. Fr. (3), 863-868.

- ARIGUIB-KBIR, N.; GUÉRIN, H. (1973b): Alkaline-alkaline earth double arsenates. Sodium arsenate-calcium, strontium, or barium arsenate-water system at 22°C, Bull. Soc. Chim. Fr. (276,9), 767-770.
- AVERINA, R. A.; SHEVCHUK, V. G. (1967): The  $\text{CuSO}_4\text{-MgSO}_4\text{-H}_2\text{O}$  System at 25 °C, Russ. J. Inorg. Chem. (12,11), 1661-1662.
- AVERINA, R. A.; SHEVCHUK, V. G. (1968): The  $\text{CuSO}_4\text{-MgSO}_4\text{-(NH}_4\text{)}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$  System at 25 °C, Russ. J. Inorg. Chem. (13,1), 138-140.
- BABAJEWA, A. W.; DANILUSCHKINA, E. I. (1936): Zur Löslichkeit des Nickelsulfats in Mischungen von Schwefelsäure und Wasser, Z. Anorg. Allg. Chem. (226), 338-340.
- BAILEY, E. H.; HILDENBRAND, F. A.; CHRIST, C. L.; FAHEY, J. J. (1959): Schuetteite, A new supergene mercury mineral, Am. Miner. (44), 1026-1038.
- BALAREV, C.; OJKOVA, T.; KARAIVANOVA, B. (1973a): Izledvane na sistemite  $\text{CdSO}_4\text{-CoSO}_4\text{-H}_2\text{O}$  i  $\text{CdSO}_4\text{-NiSO}_4\text{-H}_2\text{O}$  pri 25,0°C, God. Višs. Chim. Tech. Inst. Burgas (10), 535-543.
- BALAREV, C.; DOBREVA, P.; OJKOVA, T. (1973b): Izledovane na sistemite  $\text{MgSO}_4\text{-ZnSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ ,  $\text{MgSO}_4\text{-CoSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ ,  $\text{MgSO}_4\text{-FeSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ , God. Višs. Chim. Tech. Inst. Burgas (10), 523-534.
- BALAREV, Kh.; SPASSOW, D. (1980): Formation of double salts from Chloride of bivalent metals, Russ. J. Inorg. Chem. (25,10), 1551-1556.
- BALAREW, C.; KARAIVANOVA, V. (1975): On the isodimorphous cocrystallization in the systems  $\text{FeSO}_4\text{-CdSO}_4\text{-H}_2\text{O}$  and  $\text{FeSO}_4\text{-CuSO}_4\text{-H}_2\text{O}$  at 25.0°C, Chimia (11), 1497-1500.
- BALAREW, C.; OJKOVA, T. (1975): Thermodynamische Untersuchung des Systems Zinksulfat-Kobaltsulfat-Wasser bei 25,0°C, Izv. Chim. Bolg. Akad. Nauk, ( 4), 640-648.
- BALAREW, C.; SPASSOV, D. L. (1979): Formation of mixed crystals in the systems of the type  $\text{MeCl}_2\text{-Me}'\text{Cl}_2\text{-H}_2\text{O}$  (Me, Me'= $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ), C. R. Acad. Bulg. Sci. (32, 6), 763-766.

- BALAREW, C.; SPASSOW; SIMEONOWA, B. (1979): Untersuchung einiger Dreistoffsysteme vom Typ  $\text{MeCl}_2\text{-HCl-H}_2\text{O}$  ( $\text{Me}=\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ), *Z. Anorg. Allg. Chem.* (451), 181-188.
- BALL, J. W.; NORDSTROM, D. K. (1998): Critical evaluation and selection of standard state thermodynamic properties for chromium metal and its aqueous ions, hydrolysis species, oxides, and hydroxides, *J. Chem. Eng. Data* (43), 895-918.
- BARTLETT, M.S. (1950): Tests of significance in factor analysis, *Brit. J. Psych.* (3), 77-85.
- BASIKHINA, L. A.; DRUZHININ, I. G. (1974): The  $\text{CoSO}_4\text{-K}_2\text{SO}_4\text{-CO(NH}_2)_2\text{-H}_2\text{O}$  System at 10-60 °C, *Russ. J. Inorg. Chem.* (19,1), 152-155.
- BASSETT, H.; CROUCHER, H. H. (1930): A Phase-rule Study of the Cobalt Chloride Colour Change., *J. Chem. Soc.*, 1784-1819.
- BASSETT, H.; HENSHALL, J. H. (1950): The double salts, sodium cobalt sulphate and sodium magnesium sulphate, *J. Chem. Soc.* (17), 1970-1971.
- BASSETT, H.; SANDERSON, I. (1932): The compounds of lithium chloride with cobalt chloride. Water as a linking agent in polynuclear kations, *J. Chem. Soc.*, 1855-1864.
- BASSETT, H.; BARTON, G. W.; FOSTER, A. R.; PATEMAN, C. R. J. (1933): The ternary systems constituted by mercuric chloride, water, and an alkaline-earth chloride or cupric chloride, *J. Chem. Soc.*, 151-165.
- BASSETT, H.; GORDON, H. F.; HENSHALL, J. H. (1937): The Three-component Systems composed of Cobalt Chloride and Water with either Calcium, Strontium, or Thorium Chloride., *J. Chem. Soc.*, 971-973.
- BASSETT, H.; HENSHALL, J. H.; SERGEANT, G. A.; SHIPLEY, R. H. (1939): Isomorphous replacement in hydrated salts. Part I. The systems  $\text{CoCl}_2\text{-CuCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ ;  $\text{CdCl}_2\text{-NiCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ ;  $\text{CdCl}_2\text{-CoCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ , *J. Chem. Soc.*, 646-653.
- BASSETT, H.; STRAIN, R. N. C. (1952): Isomorphous replacement in hydrated salts. Part III. The systems  $\text{CdCl}_2\text{-M}^{\text{II}}\text{Cl}_2\text{-H}_2\text{O}$  ( $\text{M}^{\text{II}} = \text{Mg}$ ,  $\text{Mn}$ ,  $\text{FeII}$ ,  $\text{Cu}$ , or  $\text{Ca}$ ), with a discussion of ceratin solid solutions found in these systems, *J. Chem. Soc.*, 1795-1806.
- BELL, J. M.; TABER, W. C. (1907): The Action of Lime in Excess on Copper Sulphate Solutions, *J. of Phys. Chem.* (11), 632-639.

- BELL, J. M.; TABER, W. C. (1908): The three component system-CuO, SO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O at 25°, J. Phys. Chem. (12), 171-179.
- BENNETT, W. H. (1934): An electrometric study of the precipitation of mercurous hydroxide, J. Phys. Chem. (38), 573-579.
- BENRATH, A. (1927): Über die Systeme CoCl<sub>2</sub>-MeCl oder MeCl<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O, Z. Anorg. Chem. (163), 396-404.
- BENRATH, A. (1929): Über die Polythermen der ternären Systeme, die neben Wasser je ein Sulfat der Alkalien und der Vitriolbildner enthalten. I., Z. Anorg. Chem. (183), 296-380.
- BENRATH, A. (1930): Über die Polythermen der ternären Systeme, die neben Wasser je ein Sulfat der Alkalien und der Vitriolbinder enthalten. II., Z. Anorg. Chem. (189), 82-90.
- BENRATH, A. (1932a): Über die Polythermen der ternären Systeme, die neben Wasser je ein Sulfat der Alkalien und der Vitriolbildner enthalten. VI., Z. Anorg. Allg. Chemie (208), 169-176.
- BENRATH, H. (1932b): Die Polythermen der ternären Systeme: CuCl<sub>2</sub>(LiCl)<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O und NiCl<sub>2</sub>(LiCl)<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O, Z. Anorg. Allg. Chem. (205,4), 417-424.
- BENRATH, H. (1934a): Die Polytherme des ternären Systems: MnCl<sub>2</sub>-(LiCl)<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O., Z. Anorg. Allg. Chem. (220), 148-153.
- BENRATH, A. (1934b): Die Polytherme CoCl<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O, Z. Anorg. Allg. Chem. (220), 142-144.
- BENRATH, A.; BLANKENSTEIN, A. (1933): Über Mischkristalle in der Vitriolreihe I., Z. f. anorg. allgem. Chemie (216), 41-48.
- BENRATH, A.; NEUMANN, E. (1938): Das System Kobaltchlorid-Natriumchlorid-Wasser zwischen 25 und 100 °C, Z. Anorg. Allg. Chem. (240, 22), 80-86.
- BILINSKI, H.; MARKOVIĆ, M.; GESSNER, M. (1980): Solubility and equilibrium constants of mercury(II) in carbonate solutions (25°C, I=0,5 mol dm<sup>-3</sup>), Inorg. Chem. (19), 3440-3443.

- BLIDIN, V. P.; GORDIENKO, V. I. (1954): Diagrammy rastvorimosti trojnyx sistem LiCl-CuCl<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O i LiCl-ZnCl<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O, (24,6), 1081-1084.
- BLIDIN, V. P.; ANDREEVA, T. A. (1958): Solubility Isotherms of the Systems Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-FeSO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O, Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-CoSO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O, and Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-NiSO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O at 25°C, Russ. J. Inorg. Chem. (3), 249-252.
- BODLÄNDER, G.; STORBECK, O. (1902): Beiträge zur Kenntnis der Cuproverbindungen I., Z. Anorg. Allg. Chem. (31), 1-41.
- BOGOJAVLENSKIJ, P. S. (1952): Ravnovesija rastvorimosti v sisteme K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>-K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O, Zurn. Obšč. Chim. (22), 551-557.
- BORBIEVA, D.; IMANAKUNOV, B.; DRUŽININ, I. G. (1969): Četvernaja sistema iz sulfatov kobal'ta, ammonija i kalija pri 25, 50, 75°C, Izv. Akad. Nauk Kirg. SSR, (3), 64-68.
- BOROVSKI, L.; VILNJANSKI, J. (1959): Trudy konferenzii po usovershenstvovaniju tehnologij proizvodstva hromovqh i fluoridovqh solei, 46-54. Quelle zitiert in CHRISTOV (2001).
- BOTHE, J. V.; BROWN, P. W. (1999): The stabilities of calcium arsenates at 23 ± 1 °C, J. Hazard. Mat. (B69), 197-207.
- BOTHE, J. V.; BROWN, P. W. (2002): CaO-As<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-H<sub>2</sub>O system at 23±1°C, J. Am. Ceramic Soc. (85,1), 221-224.
- BOYE, E. (1933a): Über die Löslichkeiten des Kupfer-2-chlorids in Wasser und die Umwandlungspunkte seiner Hydrate, Z. Anorg. Allg. Chem., 75-80.
- BOYE, E. (1933b): Die Löslichkeiten der Hydrate des Nickelchlorides, Z. Anorg. Allg. Chem. (216), 29-32.
- BREDIG, M. A.; ARTSDALEN, E. R. (1956): Zinc and cadmium chloride complexes in molten salts, J. Chem. Phys. (24), 478-479.
- BREMER, M.; CHRISTOV, C. (1999): Erstellung einer Datenbasis zur Modellierung der Wechselwirkung von chrom-, kupfer- und nickelhaltigem Deponiegut mit Lösungen des Salzgesteins einer UTD. Abschlußbericht 02 C 0405, Bericht, 93 S.
- BRODERSEN, K.; GÖBEL, G.; LIEHR, G. (1989): Terlinguait Hg<sub>4</sub>O<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> - ein Mineral mit ungewöhnlichen Hg<sup>3+</sup>-Baueinheiten, Z. Anorg. Allg. Chem. (575), 145-153.

- BRODSKY, A. E. (1929): Zur Elektrochemie des Mercurions, Z. Elektrochem. (35), 833-837.
- BRÖNSTED, J. N. (1912): Studien zur chemischen Affinität VII, Z. Phys. Chem. (80), 206-234.
- BROWN, J. B. (1948): The constitution of cupric chloride in aqueous solution, Trans. Roy. Soc. New Zeal. (77), 19-23.
- BRUHN, B. (1916): Experimentelle Untersuchung über die Dampfspannung bei 0°C der wässrigen Lösungen von Schwefelsäure und Sulfaten, Dissertation, 30 S.
- BUGARSZKY, S. (1897): Über die Änderung der freien Energie bei Bildung unlöslicher Quecksilberverbindungen, Z. Anorg. Allg. Chem. (14), 146-163.
- BURSA, S.; STANISH-LEVITSKA, M. (1980): Solubility in the  $\text{CoCl}_2\text{-CoSO}_4\text{-H}_2\text{O}$  System at 20°, 25°, 35°, 45°, 50°, 55°, and 60°C, Russ. J. Inorg. Chem. (25,9), 1400-1405.
- CADBURY, W. E. (1945): The System Sodium Chromate-Sodium Molybdate-Water, J. Am. Chem. Soc. (67), 262-268.
- ČALTYKJAN, O. A. (1948): O svojstvach kupro-kompleksov, Žurn. Obšč. Chim. (18), 1626-1638.
- CASSIEN, M.; HERPIN, P.; PERMINGEAT, F. (1966): Structure cristalline de la haidingérite, Bull. Soc. Franc. Miner. Crist. (89), 18-22.
- CATTI, M.; FERRARIS, G. (1974): Crystal structure of  $\text{Ca}_5(\text{HAsO}_4)_2(\text{AsO}_4)_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  (guérinite), Acta Cryst. B (B30), 1789-1794.
- CATTI, M.; IVALDI, G. (1981): Mechanism of the reaction  $\text{Ca}_5\text{H}_2(\text{AsO}_4)_4 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  (ferrarisite)  $\rightarrow$   $\text{Ca}_5\text{H}_2(\text{AsO}_4)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (dimorph of vladimirite), and structure of the latter phase, Z. Krist. (157), 119-130.
- CATTI, M.; CHIARI, G.; FERRARIS, G. (1980): The structure of ferrarisite,  $\text{Ca}_5(\text{HAsO}_4)_2(\text{AsO}_4)_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ , Bull. Minéral. (103), 541-546.
- CATTI, M.; FERRARIS, G.; IVALDI, G. (1981): The crystal structure of picropharmacolite,  $\text{Ca}_4\text{Mg}(\text{HAsO}_4)_2(\text{AsO}_4)_2 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ , Am. Miner. (66), 385-391.

- CAVEN, R. M.; JOHNSTON, W. (1926a): Equilibrium in the Systems Nickel Sulphate-Potassium Sulphate-Water, Zinc Sulphate-Potassium Sulphate-Water, and Manganese Sulphate-Potassium Sulphate -Water, J. Chem. Soc.(129), 2628-2632.
- CAVEN, R. M.; JOHNSTON, W. (1927): CCCXVII.-Equilibrium in the System  $\text{MnSO}_4\text{-K}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$  and  $\text{MnSO}_4\text{--(NH}_4)_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$  at 0 °; also in the System  $\text{CuSO}_4\text{-Na}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$  at 0 °, 25 °, and 37.5 °., J. Colloid Sci., 2358-2365.
- CAVEN, R. M.; JOHNSTON, W. (1928): Equilibrium in the Systems  $\text{ZnSO}_4\text{-Na}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$  at 0 ° and 25 °;  $\text{MnSO}_4\text{-Na}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$  at 0 °, 25 °, and 35 °; and  $\text{CoSO}_4\text{-K}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$  at 25 °., J. Chem. Soc. , 2506-2514.
- CAVEN, R. M.; JOHNSTON, W. (1929): Double Salt Isotherms, J. Roy. Tech. College Glasgow (2), 30-35.
- CAVEN, R. M.; MITCHELL, T. C. (1924): Equilibrium in the System Cupric Sulphate-Potassium Sulphate-Water and Cupric Sulphate-Ammonium Sulphate-Water at 25 °, 51 °, and 61 °, J. Chem. Soc. (125), 1428-1431.
- CAVEN, R. M.; GARDNER, W. K. (1933): Equilibria in the Systems  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4\text{-ZnSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ ,  $\text{NiSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4\text{-CoSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4\text{-ZnSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-NiSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ , and  $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-CoSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ , at 25 °., J. Colloid Sci., 943-947.
- ČERNOVA, L. P. (1973): Rastvorimost' v sisteme  $\text{CoCl}_2\text{-Co(ClO}_4)_2\text{-H}_2\text{O}$  pri 25°C, Sb. Naučn. Tr. Jarosl. Gos. Ped. Inst. (120), 10-12.
- CHRÉTIEN, A.; GENET, P. (1935): Sur l'orthoarséniat disodique et sur ses hydrates, Compt. Rend.Hebd. Seanc. Acad. Sci. (200), 834-836.
- CHRÉTIEN, A.; WEIL, R. (1935): Le Système eau-chlorure de potassium-chlorure cuivrique, Bull. Soc. Chim. Fr. (5,2), 1577-1590.
- CHRISTOV, C. (1994): Thermodynamic study of  $(b_1\text{RbCl}+b_2\text{MeCl}_2)(\text{aq})$ , where b denotes molality and Me denotes Mn, Co, Ni, or Cu, at the temperature 298,15 K, on the Basis of Pitzer's model, J. Chem. Thermodyn. (26), 1071-1080.
- CHRISTOV, C. (1999): Study of  $(m_1 \text{KCl} + m_2 \text{MeCl}_2) (\text{aq})$  and  $(m_1 \text{K}_2\text{SO}_4 + m_2 \text{MeSO}_4) (\text{aq})$  where m denotes molality and Me denotes Cu, or Ni at the temperature 298.15 K, J. Chem. Thermodyn. (31), 71-83.

- CHRISTOV, C.; VELIKOVA, S.; IVANOVA, K.; TANEV, S. (1999): Thermodynamic study of  $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7(\text{Aq})$  at 25 degrees C, Collect. Czech. Chem. Commun. (64,4), 595-599.
- CHRISTOV, C. (2000): Thermodynamic study of the Na-Cu-Cl- $\text{SO}_4$ - $\text{H}_2\text{O}$  system at the temperature 298.15 K, J. Chem. Thermodyn. (32), 285-295.
- CHRISTOV, C.; IVANOVA, K.; VELOKOVA S.; TANEV, S. (2002): Thermodynamic study of aqueous sodium and potassium chloride and chromate systems at the temperature 298.15 K, J. Chem. Thermodyn. (34), 987-994.
- CIAVATTA, L. (1980): The specific interaction theory in evaluating ionic equilibria, Ann. Chim. (Roma) (70), 551-567.
- 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.
- 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.
- CLEVER, H. L. (1987): Mercury in liquids, compressed gases, molten salts and other elements, IUPAC Solubility Data Ser. (29).
- CLEVER, H. L.; JOHNSON, S. A.; DERRICK, M. E. (1985): The solubility of mercury and some sparingly soluble mercury salts in water and aqueous electrolyte solutions, J. Phys. Chem. Ref. Data (14), No. 3, 631-680.
- COHEN-ADAD, R.; SAID, J. (1967): Le système ternaire  $\text{CoCl}_2$ - $\text{KCl}$ - $\text{H}_2\text{O}$  étude dans l'intervalle de température - 20, 60 °C, Bull. Soc. Chim. Fr. (2), 564-569.
- COHEN-ADAD, R.; SAID, J.; SAUGIER, M.-T.; SEBAOUN, A. (1968): Le système binaire  $\text{H}_2\text{O}$ - $\text{CoCl}_2$ . Étude à basse température, C. R. Acad. Sci. Paris (267), 962-964.
- COSTA, R. L.; HARTFORD, W. H. (1958): Magnesium Dichromate Hydrates, J. Am. Chem. Soc. (80), 1809-1811.
- COTTRELL, F. G. (1900): On the Solubility of Manganous Sulphate, J. Phys. Chem. (4), 637-656.

- CROCKFORD, H. D.; WEBSTER, M. M. (1930): The system:  $\text{CuSO}_4\text{-Li}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ , J. Phys. Chem. (34,), 2375-2377.
- CROCKFORD, H. D.; BRAWLEY, D. J. (1932): The system:  $\text{CuSO}_4\text{-CoSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ , J. Phys. Chem. (36), 1594-1597.
- CRUYWAGEN, J. J.; HEYNS, J. B. B.; ROHWER, E. A. (1998): New spectrophotometric evidence for the existence of  $\text{HCrO}_4^-$ , Polyhedron (17), 1741-1746.
- ČUCHLANCEV, V. G. (1956): Proizvedeneie rastvorimosti rjada arsenatov, Žurn. Neorg. Chim. (1), 1975-1982.
- DAWSON, H. M.; WILLIAMS, P. (1899): On the stable hydrates of manganese chloride above  $0^\circ$ ., Z. Phys. Chem. (Leipzig) (31), 59-68.
- DERBY, I. H.; YNGVE, V. (1916): The Dissociation Tensions of certain Hydrated Chlorides and the Vapor Pressures of their saturated Solutions, J. Am. Chem. Soc. (38,8), 1439-1451.
- DIESNIS, M. (1935): Sur la détermination des états hygrométriques critiques., Bull. Soc. Chim. Fr. (5,2), 1901-1907.
- DIESNIS, M. (1937): Contribution a l'étude de la déliquescence et de l'efflorescence. Détermination des états hygrométriques critiques, Ann. Chim. (Paris) (11,7), 5-69.
- DIETERICI, C. (1923): Über die Dampfdruckverminderung einiger Metallsalze in wässriger Lösung bei  $0^\circ\text{C}$ , Ann. Phys. (375), 617.
- DOWNES, C. J. (1973): Osmotic and activity coefficients for system  $\text{NaCl-MnCl}_2\text{-H}_2\text{O}$  at  $25^\circ\text{C}$ , J. Chem. Eng. Data (18), 412-416.
- DOWNES, C. J. (1975): Thermodynamics of Mixed Electrolyte Solutions: The Systems  $\text{H}_2\text{O-NaCl-CoCl}_2$  and  $\text{H}_2\text{O-CaCl}_2\text{-CoCl}_2$  at  $25^\circ\text{C}$ , J. Solution Chem. (4,3), 191-204.
- DOWNES, C. J.; PITZER, K. S. (1976): Thermodynamics of Electrolytes. Binary Mixtures Formed from Aqueous  $\text{NaCl}$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{CuCl}_2$ , and  $\text{CuSO}_4$  at  $25^\circ\text{C}$ , J. Solution Chem. (5,6), 389-398.

- DRUZHININ, I. G.; AKBAEV, A. (1964): Aqueous Systems formed by the Sulfates and Arsenates of Copper and Sodium at 25°C and 50°C, J. Appl. Chem. USSR (37,6), 1194-1199.
- DRUZHININ, I. G.; MAKHONINA, N. V. (1980): Formation of a Double Salt and Solid Solutions in the KCl-CoCl<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O System at 25-95 °C, Russ. J. Inorg. Chem. (25,9), 1424-1427.
- DRUŽININ, I. G.; AKBAEV, A. (1960): Trojnaja gidratirovannaja sol' arsenatno-sul'fathnoj medi, Izv. Akad. Nauk Kirgizsk. SSR Ser. Estest. Techn. Nauk (2,11), 5-12.
- DRUŽININ, I. G.; GOROCHOVA, V. N. (1961): Izučenie trojnyh sistem iz chloridov marganca i natrija i chlorida i sulfata marganca pri 25°C, Izv. Vyšs. Učeb. Zaved. SSSR Chim. Chim. Tech. (5), 765-771.
- DRUŽININ, I. G.; GOROCHOVA, V. N. (1962): Izoterma sistemy iz sulfatov marganca i natrija pri 25°C, Izv. Akad. Nauk Kirgizsk. SSR Ser. Estest. Techn. Nauk (4, 9), 81-84.
- DRUŽININ, I. G.; KAJKIEV, A. (1960): Diagrammy "sostav-svojstva" vodnyh ravnovesnyh rastvorov iz močeviny s sul'fatami nikelja i železa pri 25 i 40°, Izv. Akad. Nauk Kirgizsk. SSR Ser. Estest. Techn. Nauk (2, 11), 13-20.
- DRUŽININ, I. G.; KOSJAKINA, O. A. (1961): Izučenie rastvorivosti i tverdych faz v vodnoj vzaimnoj sisteme CuCl<sub>2</sub> + Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ↔ CuSO<sub>4</sub> + Na<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> pri 25°C, Žurn. Neorg. Chim. (6), 1702-1712.
- DRUŽININ, I. G.; USMANOVA, M. Ch. (1969a): Sistema sul'fat kalija - sul'fat nikelja - voda pri 20° i 45°. Soobščeniya I, Uč. Zap. Mosk. Obl. Ped. Inst. (236), 107-111.
- DRUŽININ, I. G.; USMANOVA, M. Ch. (1969b): Trojnye sistemy: sul'fat kalija - sul'fat magnija i voda, sul'fat magnija - sul'fat nikelja i voda pri 20°C. Soobščeniya II, Uč. Zap. Mosk. Obl. Ped. Inst. (236), 101-106.
- DRUŽININ, I. G.; KUZNECOV, V. G.; IMANAKUNOV, B. (1960): Politerma sistemy iz sulfatov nikelja, aluminija natrija i vody pri 25-65° i tverdye fazy, Izv. Akad. Nauk Kirgizsk. SSR Ser. Estest. Techn. Nauk (2, 3), 25-49.
- DRUŽININ, I. G.; BESKOV, S. D.; KOKOREVA, A. I. (1969): Izoterma rastvorivosti sistemy chromat natrija-chromat magnija -voda pri 25°C, Uč. Zap. Leningr. Gos. Ped. Inst. Imeni Gertsena (422), 70-75.

- DUC-MAUGÉ, C.; CHAUDRON, G. (1957a): Sur la solubilité des orthoarséniates mono- et bipotassiques., C. R. Acad. Sci. Paris (245), 805-808.
- DUC-MAUGÉ, C.; CHAUDRON, G. (1957b): Sur la solubilité de l'orthoarséniate tripotassique., C. R. Acad. Sci. Paris (244), 64-67.
- DUC-MAUGÉ, C. (1958): Contribution a l'Étude des arséniates de potassium, Ann. Chim. (A-3), 815-871.
- DUNN, P. J.; PEACOR, D. R.; NEWBERRY, N. (1980): Johnbaumite, a new member of the apatite group from Franklin, New Jersey, Am. Miner. (65), 1143-1145.
- DUNN, P. J.; STRUMAN, B. D.; NELEN, J. A. (1987): Wendwilsonite, the Mg analogue of rose-lite, from Morocco, New Jersey, and Mexico, and new data on roselite, Am. Miner. (72), 217-221.
- DŽABAROV, A. I.; AGAJEV, A. I.; ALIJEV, V. A. (1970a): Fiziko-chimičeskoe issledovanie vodnoj vzaimnoj sistemy iz bromidov i sulfatov kalija i manganca v širokom temperaturnom intervale, Uč. Zap. Azerb. Gos. Univ. (No. 3), 6-11.
- DŽABAROV, A. I.; AGAJEV, A. I.; ALIJEV, V. A. (1970b): Izoterma rastvorivosti, udel'nogo vesa i vjakosti trojnoj vodnoj sistemy  $K_2SO_4$ - $MnSO_4$ - $H_2O$  pri 0°, +25°, +50°C (Soobščenie II), Uč. Zap. Azerb. Gos. Univ. (4), 3-8.
- ELLINGBOE, J. L. (1964): Phase diagrams for the  $Na_2SO_4$ - $Na_2Cr_2O_7$ - $H_2O$  system, J. Chem. Eng. Data (9,1), 91-93.
- ESELEVA, V. N.; DRUŽININ, I. G. (1968): Izotermy rastvorivosti vodnoj četvernoj sistemy iz sulfatov litija, kalija, medi pri 25, 30 i 50°C, Uč. Zap. Mosk. Oblast. Ped. Inst. (193), 204-212.
- ÉTARD, A. (1891): De la coloration des solution de cobalt, et de l'état des sels dans les solutions, C. R. Acad. Sci. Paris, 699-701.
- EYSSELTOVÁ, J.; ZBRANEK, V.; JIRSAK, J. (1999): Solubility in the  $CuCl_2$ - $NaCl$ - $H_2O$  system and hydration analysis in the case of complexation, Coll. Czech. Chem. Com. (64, 8), 1262-1268.

- EYSSELTOVÁ, J. (2001): Ionic processes in saturated solutions of  $MgCl_2 \cdot 6H_2O$  in solutions of other divalent metals, *Collect. Czech. Chem. Commun.* (66), 89-98.
- FARRAH, H. E.; LAWRENCE, G.A.; WANLESS, E.J. (2007): Solubility of Calcium sulfate salts in acidic manganese sulfate solutions from 30 to 105°C, *Hydrometallurgy* (86), 13-21.
- FEDOTIEFF, P. P. (1928): Die elektrolytische Kupferausscheidung aus Kupferchlorürlösungen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* (173), 81-91.
- FELMY, A. R.; RAI, D.; MASON, M. J. (1992): The solubility of  $CaMoO_4(c)$  and an aqueous thermodynamic model for  $Ca^{2+}$  -  $MoO_4^{2-}$  ion-interactions, *J. Solution Chem.* (21), 525-532.
- FERRARIS, G. (1969): The crystal structure of pharnacolite,  $CaH(AsO_4) \cdot 2H_2O$ , *Acta Cryst.* (B25), 1544-1550.
- FERRARIS, G.; ABBONA, F. (1972): The crystal structure of  $Ca_5(HAsO_4)_2(AsO_4)_2 \cdot 4H_2O$  (sainfieldite), *Bull. Soc. Franc. Miner. Crist.* (95), 33-41.
- FERRARIS, G.; CHIARI, G. (1970): The crystal structure of  $CaHAsO_4$  (weilite), *Acta Cryst.* (B26), 403-410.
- FILIPPOV, V. K.; CHARYKOV, N. A. (1989): Phase equilibria in the  $Na^+$ ,  $Mn^{2+}$   $Cl^-$ ,  $SO_4^{2-}$   $H_2O$ , *Russ. J. Inorg. Chem.* (34), 916-918.
- FILIPPOV, V. K.; NOKHRIN, V. I. (1985a):  $Li_2SO_4$  -  $MSO_4$  -  $H_2O$  (M=Mn, Co, and Cu) Systems at 275 °C, *Russ. J. Inorg. Chem.* (30,2), 289-292.
- FILIPPOV, V. K.; NOKHRIN, V. I. (1985b): Solubility in the  $Na_2SO_4$ - $CuSO_4$ - $H_2O$  system at 25°C, *Russ. J. Inorg. Chem.* (30), 1688-1689.
- FILIPPOV, V. K.; RUMYANTSEV, A. V. (1988): Thermodynamic Study of the ternary systems  $K^+$ ,  $Ni^{2+}$   $SO_4^{2-}$  -  $H_2O$ , *J. Appl. Chem. USSR* (61,12), 2395-2400
- FILIPPOV, V. K.; YAKOVLEVA, S. I. (1979): Thermodynamic Study of the System  $K_2SO_4$ - $CoSO_4$ - $H_2O$  at 25 °C, *J. Appl. Chem. USSR* (52), 526-530.
- FILIPPOV, V. K.; JAKOVLEVA, S. I.; DMITRIEV, G. V. (1979): Rascet aktivnostej komponentov sistemy  $Na_2SO_4$ - $CoSO_4$ - $H_2O$  po metodu pitzera, *Vest. Leningr. Univ.* (16), 58.

- FILIPPOV, V. K; FEDOROV, Yu. A.; CHARYKOV, N. A. (1983): Solubility in the NaCl-MnCl<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O and NaCl-CoCl<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O systems at 25°C, Russ. J. Inorg. Chem. (28), 1795-1797.
- FILIPPOV, V. K; CHARYKOV, N. A.; SOLECHNIK, N. D. (1985a): Thermodynamics of the System Ni, Cl, SO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O and Co, Cl, SO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O at 25°C, Russ. J. Gen. Chem. (58), 1811-1814.
- FILIPPOV, V. K; VERETENNIKOVA, G. A.; NOKHRIN, V. I. (1985b): Thermodynamic study of the system Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-NiSO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O at 25°C, J. Appl. Chem. USSR (Engl. Transl.) (57), 1793-1796.
- FILIPPOV, V. K; NOCHRIN, V. I.; KRYLOVA, I. L. (1985d): Termodinamiceskoe izučenie sistem Li, Mn(II) || SO<sub>4</sub> - H<sub>2</sub>O i Na, Mn || SO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O pri 25°C, Vest. Leningr. Univ. (18), 45-50.
- FILIPPOV, V. K.; CHARYKOV, N. A.; FEDOROV, Yu. A. (1986c): The NaCl-NiCl<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O and NaCl-CuCl<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O Systems at 25 °C, Russ. J. Inorg. Chem. (31,7), 1071-1074.
- FILIPPOV, V. K; RUMYANTSEV, A. V.; CHARYKOV, N. A. (1991): Thermodynamic Study of the ternary Systems K<sup>+</sup>, Co<sup>2+</sup> || Cl<sup>-</sup> - H<sub>2</sub>O and K<sup>+</sup>, Ni<sup>2+</sup> || Cl<sup>-</sup> - H<sub>2</sub>O at 25 °C, J. Appl. Chem. USSR (64), 2093-2096.
- FILIPPOV, V. K.; UDOVENKO, A. G.; NIKITIN, V. A.; CHARYKOVA, M. V.; PUCHKOV, L. V.; Charykov, N. A. (1998): Phase equilibria in the Na<sup>+</sup>, Cu<sup>2+</sup> || Cl<sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> - H<sub>2</sub>O system at 25°C, Russ. J. Inorg. Chem. (43), 1961-1965.
- FLÖTTMANN, F. (1928): Über Löslichkeitsgleichgewichte, Z. Anal. Chem. (73), 1-39.
- FONTAN, F.; ORLIAC, M.; PERMINGEAT, F. (1973): La brassite, MgHAsO<sub>4</sub>.4H<sub>2</sub>O une nouvelle espèce minérale, Bull. Soc. Franc. Miner. Crist. (96), 365-370.
- FOOTE, H. W. (1919): Equilibrium in the system Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-CuSO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O, Ind. Eng. Chem. (11), 629-631.
- FOOTE, H. W. (1923): Equilibrium in the systems, nickel chloride, cobalt chloride, cupric chloride - hydrochloric acid - water, J. Am. Chem. Soc. (45), 663-667.
- FOOTE, H. W. (1927): Equilibrium in the Systems: Alkali Chloride-Cobalt Chloride-Water, Am. J. Sci. (5,13), 158-166.

- FOOTE, H. W.; LEVY, L. H. (1906): The double salts of mercuric chloride with alkali chlorides and their solubility, *Am. Chem. J.* (35), 236-246.
- FORSLING, W.; HIETANEN, S.; SILLÉN, L. G. (1952): Studies on the hydrolysis of metal ions III. The hydrolysis of the mercury(I) ion,  $\text{Hg}_2^{2+}$ , *Acta Chem. Scand.* (6), 901-909.
- FRITZ, J. J. (1981): Representation of the solubility of CuCl in solutions of various aqueous chlorides, *J. Phys. Chem.* (85), 890-894.
- FRITZ, J. J. (1996): Copper(I) halides and pseudohalides, *Solubility Data Series* (65), 1-170.
- FROLOVA, S. I.; KUDRYASHOV, S. F.; EFREMOV, A. V. (1973): Solubility of sodium chloride-sodium chromate-water systems, *Naucnye trudy. Permskij politechniceskij Institut* (135), 62-68.
- FROLOV, Yu. G.; NIKOLAEV, V. P.; NASONOVA, G. I.; IK SUN, K. (1973): Isopiestic Study of Mixed Solutions of Alkali and Alkaline Earth Metal Chlorides. I. Constant Water Activity Plots for Mixed Solutions of Nickel, Cobalt, and Alkali Metal Chlorides, *Russ. J. Inorg. Chem.* (47,10), 1524-1525.
- FROLOV, JU. G.; NIKOLAEV, V. P.; JABOV, V. P.; AGEEV, A. A. (1974): Issledovanie izopiesticnim metodom smešannyh rastvorov elektrolitov soderžaščich  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ , *Termodin. Stroen. Rastv.* (2), 55-63.
- FROLOV, JU. G.; NIKOLAEV, A. V.; RJABOV, V.; AGEEV, A. A. (1976): Issledovanie vzaimodejstvija v smesannyh rastvorach sulfatov nikleja, kopal'ta i medi s sulfatami scelocnyh metallov., *VINITI* 3244-74.
- GALIMOVA, L. A.; DANILOV, V. P.; LEPESKOV, I. N.; JUDOVIC, B. E.; SEBANOV, N. A. (1988): Izučenie processov obrazovanija i razloženija dvojnogo osnovnogo sulfata kal'cija-železa(III)  $\text{Ca}_6\text{Fe}_2(\text{OH})_{12}(\text{SO}_4)_2 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$  v sisteme  $3\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \rightleftharpoons 3\text{CaSO}_4 + 2\text{Fe}(\text{OH})_3 - \text{H}_2\text{O}$  pri  $20^\circ\text{C}$ , *Žurn. Neorg. Chim.* (33), 791-796.
- GAMPP, H.; MAEDER, M.; MEYER, C. J.; ZUBERBÜHLER, A. D. (1985a): Calculation of equilibrium constants from multiwavelength spectroscopic data -I. Mathematical considerations, *Talanta* (32), 95-101.

- GAMPP, H.; MAEDER, M.; MEYER, C. J.; ZUBERBÜHLER, A. (1985b): Calculation of equilibrium constants from multiwavelength spectroscopic data - III. Model-free analysis of spectrophotometric and ESR titrations, *Talanta* (32), 1133-1139.
- GARRET, A. B; NOBLE, M. V.; MILLER, S. (1942): The chemistry of group I: Silver, Mercury, Lead, *J. Chem. Ed.* (19), 485-489.
- GE, X.; WANG, X.; ZHANG, M.; SEETHARAMAN, S. (2007): Correlation and prediction of activity and osmotic coefficients of aqueous electrolytes at 298.15 K by the modified TCPC model, *J. Chem. Eng. Data* (52), 538-547.
- GENET, M. P. (1937): Sur l'orthoarseniate monosodique et sur ses hydrates, *C. R. Acad. Sci. Paris* (205), 732-734.
- GERASIMOV, JA. I. (1931): Ravnovesie v sisteme  $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7\text{-NH}_4\text{Cl-H}_2\text{O}$ , *Tr. Leningr. Tech. Inst. Im. Lensoveta* (11), 34-61.
- GLEW, D. N.; HAMES, D. A. (1972): Aqueous nonelectrolyte solutions. Part XI. Mercury solubility in 6.10 molal sodium chloride, *Can. J. Chem.* (50), 3124-3128.
- GOKHALE, S. D. (1951): Behaviour of cuprous chloride in sodium chloride solutions, *J. Univ. Bombay* (20,3), 53-60.
- GOODWIN, H. M.; HORSCH, W. G. (1919): Electrical conductivity and other properties of saturated solutions of copper sulphate in the presence of sulphuric acid, (21), 181-182.
- GREENSPAN, L. (1977): Humidity fixed points of binary saturated aqueous solutions, *J. Res. Natl. Bur. Stand.* (81A), 89-96.
- GUENDOUZI, M. EI.; MOUNIR, A.; DINANE, A. (2002): Thermodynamic properties of the system  $\text{MgSO}_4\text{-MnSO}_4\text{-H}_2\text{O}$  at 298.15 K, (202), 221-231.
- GUENDOUZI, M. EI.; MOUNIR, A.; DINANE, A. (2003): Water activity, osmotic and activity coefficients of aqueous solutions of  $\text{Li}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{SO}_4$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ,  $\text{MgSO}_4$ ,  $\text{MnSO}_4$ ,  $\text{NiSO}_4$ ,  $\text{CuSO}_4$ , and  $\text{ZnSO}_4$  at  $T=298.15$  K, *J. Chem. Thermodyn.* (35), 209-220.

- GUÉRIN, H. (1941): Sur les arseniates alcalino-terreux: Etude du système  $\text{As}_2\text{O}_5\text{-OCa-OH}_2$ , Ann. Chim. (Paris) (16), 101-153.
- GUÉRIN, H.; DUC-MAUGÉ, C. (1955): Étude du système  $\text{As}_2\text{O}_5 - \text{OK}_2 - \text{OH}_2$  à 20 °C, C. R. Acad. Sci. Paris (240), 2409-2411.
- GUÉRIN, H. (1956): Sur les arsénates de sodium et sur la nature des pseudophosphates, arsénates et vanadates trisodiques., C. R. Acad. Sci. Paris (243), 156-159.
- GUÉRIN, H.; MATTRAT, P. (1957): Sur les arsénates alcalins. I. Étude du système  $\text{As}_2\text{O}_5 - \text{ONa}_2 - \text{OH}_2$  à 25 °C, Bull. Soc. Chim. Fr., 323-329.
- HAGEMANN, S.; MOOG, H. C.; HERBERT, H.; ERICH, A. (2012) Rückhaltung und thermodynamische Modellierung von Iod und Selen in hoch-salinaren Lösungen. GRS-Bericht 245.
- HAGEMANN, S. (2013): Entwicklung eines thermodynamischen Modells für Zink, Blei und Cadmium in salinaren Lösungen, GRS Bericht 219.
- HARING, M. M.; VANDEN BOSCHE, E. G. (1929): The Potential of the Nickel Electrode, J. Phys. Chem. (33), 161-178.
- HARKINS, W. D.; PAINE, H. M. (1919): Intermediate and Complex Ions. V. The Solubility Product and Activity of the Ions in Bi-Bivalent Salts, J. Am. Chem. Soc. (41), 1155-1168.
- HARTFORD, W. H. (1941): Note on the system sodium dichromate-Water, J. Am. Chem. Soc. (63), 1473-1474.
- HARTFORD, W. H. (1946): Magnesium dichromate and its hydrates, J. Am. Chem. Soc. (68), 2192-2193.
- HARTFORD, W. H. (1949): Properties of technically important hexavalent chromium compounds, Ind. Eng. Chem. (41), 1993-1997.
- HARTFORD, W. H.; LANE, K. A.; MEYER, A. (1950): Calcium Dichromate, J. Am. Chem. Soc. (72), 3353-3356.

- 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<sub>4</sub>-OH-HCO<sub>3</sub>-CO<sub>3</sub>-CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O 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.
- HEPLER, L. G.; OLOFSSON, G. (1975): Mercury: thermodynamic properties, chemical equilibria, and standard potentials, *Chem. Rev.* (75), 585.
- 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..
- HERZ, W.; PAUL, J. (1913): Die Löslichkeit der Quecksilberhaloide in Haloidsalzlösungen, *Z. Anorg. Chem.* (81,1), 431-437.
- HERZ, W.; HIEBENTHAL, F. (1929): Über Löslichkeitsbeeinflussungen, *Z. Anorg. Chem.* (177), 363-381.
- HIETANEN, S.; HÖGFELDT, E. (1976a): A Potentiometric Study of the Solid Phases in the Systems Hg(I)-HCO<sub>3</sub> and Hg(II)-HCO<sub>3</sub>, *Chem. Scripta* (9), 24-29.
- HIETANEN, S.; HÖGFELDT, E. (1976b): On the hydrolysis of Hg(I)-perchlorate in 3M (Na)ClO<sub>4</sub>, *Chem. Scripta* (10), 41-44.
- HILL, A. E.; DURHAM, G. S.; RICCI, J. E. (1940): Ternary Systems. XXV. Solid Solutions of Some Picromerites at 25 °C, *J. Am. Chem. Soc.* (62), 1031-1038.
- HILLS, G. J.; IVES, D. J. G. (1951): The hydrogen-calomel cell. Part II The calomel electrode, *J. Chem. Soc.*, 311-318.
- IMMERWAHR, C. (1901): Beiträge zur Kenntnis der Löslichkeit von Schwermetallniederschlägen auf elektrochemischem Wege, *Z. Elektrochem.* (7), 477-483.
- INFELDT, G.; SILLÉN, L. G. (1946): On complexes of mercury with nitrate and sulfate ions, *Svensk Kem. Tid.* (58), 104-112.

- ITO, J. (1968): Synthesis of the berzeliite ( $\text{Ca}_2\text{NaMgAs}_2\text{O}_{22}$ ) - manganese berzeelite ( $\text{Ca}_2\text{NaMn}_2\text{As}_3\text{O}_{12}$ ) series (arsenate garnet), *Am. Miner.* (53), 316-319.
- JAMBOR, J. L.; DUTRIZAC, J. E. (1995): Solid solutions in the annabergit-erythrite-hörnesite syntehtic system, *Can. Min.* (33), 1063-1071.
- JAMBOR, J. L.; OWENS, D. R.; DUTRIZAC, J. E. (1980): Solid solution in the adelite group of arsenates, *Can. Min.* (18), 191-195.
- JONSSON, A.; QVARFORT, I.; SILLEN, L. G. (1947): Electrometic investigation of equilibria between mercury and halogen ions. III. The "millimolar" potentials of mercury and the solubility product of mercury(I) chloride, *Acta Chem. Scand.* (1), 461-472.
- KARNAUCHOV, A. S.; RUNOV, N. N. (1967): Trojnaja sistema  $\text{K}_2\text{SO}_4\text{-MnSO}_4\text{-H}_2\text{O}$  pri  $20^\circ\text{C}$ , *Izv. Vyšs. Učeb. Zaved. SSSR Chim. Chim Technol.* (12), 1299-1302.
- 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 Systemy at  $25^\circ\text{C}$ , *Russ. J. Inorg. Chem.* (19), 1086-1087.
- KARNAUKHOV, A. S.; OVSJANNIKOV, M. N.; IVANOV, S. A. (1976): Ravnoveija v trojnoj sisteme sulfat marganca - perchlorat marganca - voda pri  $25^\circ\text{C}$ , *Sb. Naucn. Tr. Jarosl. Gos. Ped. Inst.* (154), 58-60.
- KASATKIN, I. A.; TREIVUS, E. B.; IVANOVA, T. I. (2000): Solubility isotherm in the system  $\text{MgSO}_4\text{-NiSO}_4\text{-H}_2\text{O}$  at  $25^\circ\text{C}$ , *Russian Journal of Applied Chemistry* (73,11), 1795-1797.
- KAWAKAMI, S. (1957): Sodium sulfate-sodium dichromate-water system, *Kogyo Kagaku Zasshi* (60), 1258-1259.
- KIRGINCEV, A. N.; TRUSNIKOVA, L. N.; LAVRENT'EVA, V. G. (1972): Rastvorimost' neorganiceskich vescestv v vode, *Izdatel'stvo Chimij, Leningrad*, 248 S.
- KITAEVA, L. G.; SEMENOV, I. A.; LAZAREV, V. F. (1976): O rastvorimosti  $\text{CuCl}$  v rastvorach  $\text{NaCl}$ , 103-105.
- KLJAČKO-GURVIČ, L. L.; OGANDZANOVA, N. (1935): Ravnovesie v sisteme: sernokislyj kobal't - sernaja kislota - voda, *Žurn. Obsc. Chim.* (5), 1781-1785.

- KOKAREVA, A. I.; BESKOV, S. D.; DRUŽININ, I. G. (1968): Izotermy rastvorimosti trojnyh sistem: chromat kalija - chromat natrija - voda; Chromat kalija - chromat magnija - voda pri 25°C, Uč. Zap. Karelo-Finsk. Ped. Inst (23), 211-217.
- KOLESNIKOV, M. M.; DRUŽININ, I. G.; BESKOV, S. D. (1969): Četvernaja vzaimnaja sistema iz chloridov i chromatov kalija, kal'cija v vodnoj srede pri 25°C, Uč. Zap. Leningr. Gos. Ped. Inst. Imeni Gertsena (236), 73-78.
- KOLTHOFF, I. M. (1931): The solubilities and solubility products of metallic sulfides in water, J. Phys. Chem. (35), 2711-2721.
- KONOPKINA, Z. I. (1956): Equilibriums of solubility in the ternary system calcium dichromate-potassium dichromate-water, Zurn. Prikl. Chim. (29), 22-27.
- KONOPKINA, Z. I. (1958): Rastvorimost' v sisteme chloristij kal'cij - bichromat kalija - voda, Žurn. Prikl. Chim. (31), 1310-1318.
- KOPPEL, J. (1903): Die Bildungs- und Löslichkeitsverhältnisse des Natriumkupfersulfats, J. Phys. Chem. (42), 1-16.
- KOPPEL, J. (1905): Die Bildungs- und Löslichkeitsverhältnisse analoger Doppelsalze, Z. Phys. Chem. (52), 385-436.
- KOPPEL, J.; BLUMENTHAL, R. (1907): Gleichgewichte im System:  $K_2O-CrO_3-H_2O$ , Z. Anorg. Chem. (53), 228-267.
- KORF, D. M.; FOMINA, E. A. (1963): Issledovanie rastvorimosti v sisteme  $MnSO_4-CaSO_4-H_2O$  pri 25 i 75°, Zh. Neorgan. Chim. (8), 1022-1023.
- 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.
- KOSJAKINA, O. A. (1962): Rastvorimost' v trojnoj sisteme  $CuCl-NaCl-H_2O$  pri 25°C, Dokl. Nauc. Konf. Jarosl. Gos. Ped. Inst. (1), 21-25.
- KREMANN, R.; NOSS, F. (1912): Die gegenseitige Löslichkeit von  $CuCl$  und  $FeCl_2$  sowie von  $CuCl$  und  $NaCl$  und der Umwandlungspunkt  $FeCl_2 \cdot 2H_2O \rightarrow FeCl_2 \cdot 4H_2O$ , Monatsh. Chem. (33), 1205-1215.

- KREMERS, P. (1854): Versuch , die relative Löslichkeit der Salze aus ihrer Konstitution abzuleiten, Pogg. Ann. (8), 497-520.
- KREPELKA, J. H.; REJHA, B. (1933): Solubility of the hydrates of manganous sulphate., Collect. Czech. Chem. Commun. (5), 67-75.
- KUČAROV, Ch.; TUČTAJEV, S.; CHAIMOV, B. M. (1978): Sistema  $K_2SO_4$ - $MgSO_4$ - $CoSO_4$ - $H_2O$  pri 25°C, Dokl. Akad. Nauk Uzbek. SSR, (7), 43-44.
- KUPINA, N. A. (1957): Tenzimetričeskoe i termochimičeskoe izučenie vodnyh rastvorov êlektrolitov ( $CoCl_2$ ,  $NH_4Cl$ ,  $NaCl$ ,  $MgCl_2$ ), Tr. Leningr. Tech. Inst. Im. Lensoveta (40), 92-111.
- KYAZIMOVA, E. M.; ALIEV, V. A.; BABANLY, M. B. (2004):  $NaCl$ - $MnCl_2$ - $H_2O$  system at 25°C, Azerb. Chim. Zur. (1), 135-137.
- LÄNGAUER, D. (1933): Über das reziproke Salzpaar  $CoSO_4+K_2Cl_2 = CoCl_2+K_2SO_4$ , Z. Anorg. Allg. Chem. (213), 180-182.
- LATTEY, R. (1923): Über die Löslichkeit von Doppelsalzen des Kupfers und Nickels und Gleichgewichte im System:  $CuSO_4$ ,  $NiSO_4$ ,  $(NH_4)_2SO_4$   $H_2O$ . TH Braunschweig, Dissertation, 48 S.
- LEE, J. S.; NRIAGU, J. O. (2007): Stability constants for metal arsenates, Environmental Chemistry (4), 123-133.
- LEVI, G. R.; AGUZZI, A. (1938): Solubilità reciproca in acqua, di  $H_3BO_3$  con  $KH_2PO_4$ ,  $NaH_2PO_4$ ,  $KH_2AsO_4$ ,  $NaH_2AsO_4$ . Sui borofosfati e boroarsenati - Nota IV. (68), 179-184.
- LIBUŠ, W.; SADOWSKA, T.; LIBUŠ, Z. (1980): Correlation between thermodynamic properties and coedination states of aqueous bivalent transition metal sulfates, J. Solution Chem. (9,5), 341-354.
- LILIČ, L. S.; SAPOŽNIKOVA, O. V. (1963): Davlenie para v sistemach  $CuCl_2$ - $HCl$ - $H_2O$  i  $Cu(ClO_4)_2$ - $HClO_4$ - $H_2O$ , Izv. Vyšs. Učeb. Zaved. SSSR Chim. Chim Technol. (No. 4), 572-577.

- LILIEEV, A. S.; TEPAVICHAROVA, S.; LYASHENKO, A. K.; BALAREV, KH. (1989): Dielectric properties of saturated solutions and the solubility diagram of the CsCl-NiCl<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O system, Russ. J. Inorg. Chem. (34), 281-284.
- LINEBARGER, C. E. (1893): The hydrates of manganous sulfate, Am. Chem. J. (15,4), 225-248.
- LINKE, W. F. (1954): The solubility of potassium chromate in aqueous ethanol solutions at 25°, J. Am. Chem. Soc. (76), 291-292.
- MAGALHÃES, M. C. F. (2002): Arsenic. An environmental problem limited by solubility, Pure Appl. Chem. (74,10), 1843-1850.
- MAHAPATRA, P. P.; MAHAPATRA, L. M.; MISHRA, B. (1986): Solubility of calcium hydrogen arsenate in aqueous medium, Ind. J. Chem. (25A), 647-649.
- MAHAPATRA, P. P.; MAHAPATRA, L. M.; MISHRA, B. (1989): Physicochemical studies on solid solutions of calcium phosphorus arsenic hydroxyapatites, Bull. Chem. Soc. Jpn. (62), 3272-3277.
- MAJIMA, H.; AWAKURA, Y. (1988): Water and solute activities of the solutions systems of H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-CuSO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O and HCl-CuCl<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O, Metall. Trans. (B19), 347-354.
- MAKAROV, S. Z. (1938): Raboty ionch akademii nauk v oblasti izučeniya sul'fatno-kalievyyx sistem i tverdye rastvory glazeritovogo tipa, Bull. Acad. Sci. U.R.S.S, Classe sci. Math. Nat., Ser. Chim. (1), 111-122.
- MAKAROV, S. Z.; DRUŽININ, I. G. (1937): O tverdykh rastvorach glazeritnogo tipy sernokislych i chromovokislych solej natrija i kalija, Izv. Akad. Nauk SSR Otd. Mat. Estest. Ser. Chim., 1291-1339.
- MAKAROV, L. L.; MALYŠEV, V. N. (1964): Koefficienty aktivnosti CoCl<sub>2</sub> i NH<sub>4</sub>Cl v vodnykh rastvorach ich smesej pri 25°C, Chim. Termodin. Rastvor., 53-62.
- 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<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, Ni(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, CdSO<sub>4</sub>, CoSO<sub>4</sub>, and NiSO<sub>4</sub>, J. Solution Chem. (28), 593-618.

- MALATESTA, F.; TROMBELLA, S.; FANELLI, N. (2000): Activity and osmotic coefficients from the EMF of liquid membrane cells. IX:  $\text{Mn}(\text{ClO}_4)_2$  and  $\text{MnSO}_4$  in Water at 25 °C, J. Solution Chem. (29, 8), 685-698.
- MALIK, W. U.; RAHMAN, S. M. F.; Ali, S. A. (1959): Chemical analysis in the aqueous phase, Z. Anorg. Allg. Chem. (299), 322-327.
- MALINOWSKI, E. R. (1977): Determination of the number of factors and the experimental error in a data matrix, Anal. Chem. (49), 612-617.
- MALINOWSKI, E. R. (1991): Factor analysis in chemistry. Second Edition., from: Wiley Interscience, New York. 250S., ,
- MARCUS, Y. (1980): Compilation and evaluation of solubility data in the mercury (I) chloride-water system, J. Phys. Chem. Ref. Data (9,4), 129-199.
- MATTRAT, P.; GUÉRIN, H. (1960): Sur les arsénates de magnésium. Étude du système  $\text{As}_2\text{O}_5$  -  $\text{MgO}$  -  $\text{H}_2\text{O}$  à 60° et à 20°, Bull. Soc. Chim. Fr. (4), 601-609.
- MAZZETTI, C. (1926): I sistemi  $\text{CoCl}_2$ - $\text{NaCl}$ - $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CoCl}_2$ - $\text{KCl}$ - $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CoCl}_2$ - $\text{BaCl}_2$ - $\text{H}_2\text{O}$  a 20°C, Gazz. Chim. Ital. (56), 601-605.
- MEINRATH, G. (1997): Chemometric and statistical analysis of uranium(VI) hydrolysis at elevated U(VI) concentrations, Radiochim. Acta (77), 221-234.
- MENZEL, H.; HAGEN, W. (1937a): Studien an Alkaliphosphaten und -arsenaten. III Tertiäre Natriumarsenate, Z. Anorg. Allg. Chem. (233,3), 49-88.
- MENZEL, H.; HAGEN, W. (1937b): Studien an Alkaliphosphaten und -arsenaten IV. Sekundäres Natriumarsenat, Z. Anorg. Allg. Chem. (233,3), 209-235.
- MEREITER, K.; J. ZEMANN (1976) Neubearbeitung des Quecksilberminerals Eglestonit: Kristallstruktur, chemische Zusammensetzung und Synthese. Tschermarks Mineral. Petrog. Mitt., 23, 105–115
- MILES, F. T.; MENZIES, A. W. C. (1937): Solubilities of cupric sulfate and strontium chloride in deuterium water, J. Am. Chem. Soc. (59), 2392-2395.
- MILLERO, F. J.; HUANG, F.; LAFERIERE, A. L. (2002): The solubility of oxygen in the major sea salts and their mixtures at 25°C, Geochim. Cosmochim. Acta (66), 2349-2359.

- MOOG, H. C.; HAGEMANN, S. (2004) Thermodynamische Modellierung hochsalinärer Lösungen. GRS-Bericht 195.
- MOSER, H. C.; VOIGT, A. F. (1957): Dismutation of the mercurous dimer in dilute solutions, J. Am. Chem. Soc. (79), 1837-1839.
- MU, S.-G.; PENG, C.-H.; HONG, H. (2006): Equilibrium Solubility in Ternary System of  $\text{MeSO}_4\text{-(NH}_4\text{)}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$  at 298 K, Guocheng Gongcheng Xuebao (6,1), 32-36.
- MYLIUS, F.; FUNK, R. (1900): Die Natriumsalze der Chromsäure, Wiss. Abh. Phys. Tech. Reichsanstalt Berlin (3), 449-458.
- MYLIUS, F.; von WROCHEM, J. (1900): Das Calciumchromat, Wiss. Abhandl. Phys. Tech. Reichsanstalt Berlin (3), 459-477.
- NABIEV, M. N.; TUKHTAEV, S.; KUCHAROV, K. (1979): The  $\text{CuSO}_4\text{-K}_2\text{SO}_4\text{-MgSO}_4\text{-H}_2\text{O}$  System at 25 °C, Russ. J. Inorg. Chem. (24,7), 1086-1088.
- NADŽAFOVA, T. A.; ABDULLAJEVA, T. N.; ALIJEVA, U. R.; GAŠYMOVA S. A. (1988): Fiziko-chimičeskoe issledovanie sistemy  $\text{K}_2\text{SO}_4\text{-MnSO}_4\text{-H}_2\text{O}$  pri 40°, Azerb. Chim. Žur., No. 2, 102-104.
- NAGORSEN, G.; LYG, S.; WEISS, A.; WEISS, A. (1962): Zur Konstitution von  $\text{HgSO}_4\cdot 2\text{HgO}$ , Angew. Chem. (74), 119.
- NARASARAJU, T. S. B.; LAHIRI, P.; YADAV, P. R.; RAI, U. S. (1985): Solubility equilibria of solid solutions of hydroxyl- and chlor-apatite of arsenic, Polyhedron (4), 53-58.
- NIELSEN, R. F.; BROWN, D. J. (1927): The Potential of a proposed standard form of copper and the activity of copper sulfate, J. Am. Chem. Soc. (49), 2423-2426.
- NISHIMURA, T.; TOZAWA, K.; ROBINS, R. G. (1983): The calcium - arsenic - water system, Metallurgie, 105-120.
- NISHIMURA, T.; ITOH, C. T.; TOZAWA, K. (1987): Stabilities and solubilities of metal arsenites and arsenates in water, from: Arsenic Metallurgy Fundamentals and Applications: Proceedings of a Symposium, 77-98.

- NISHIMURA T.; ROBINS R. G. (1998): A re-evaluation of the solubility and stability regions of calcium arsenites and calcium arsenates in aqueous solution at 25°C, *Mineral Process. Extractive Metall. Rev.* (18), 283-308.
- NOONAN, E. C. (1948): Solubility of salts in deuterium oxide, *J. Am. Chem. Soc.* (70), 2915-2918.
- NORDENSKJÖLD, A. E. (1869): VIII. Über den Einfluss der Temperatur auf die Fähigkeit des Wassers, Salze aufzulösen, *Pogg. Ann.* (136), 309-317.
- OCCLESHAW, V. J. (1925): The equilibrium in the systems aluminium sulphate - copper sulphate - water and aluminium sulphate - ferrous sulphate - water at 25°C, *J. Chem. Soc.* (127), 2598-2602.
- 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.
- OIKOVA, T. (1979): The  $MgCl_2$ - $NiCl_2$ - $H_2O$  and  $CoCl_2$ - $MgCl_2$ - $H_2O$  System at 25 °C, *Russ. J. Inorg. Chem.* (24), 122-124.
- 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.
- OJKOVA, T.; BALAREW, C.; MAKAROW, L. L. (1975): Untersuchung des Systems Nickelsulfat - Magnesiumsulfat - Wasser bei 25 °C, *Z. Phys. Chem.* (256,6), 890-896.
- OSAKA, Y.; YAGINUMA, T. (1928): Equilibria in the systems containing water and chlorides of iron, cobalt and nickel, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* (3), 4-10.
- PALITZSCH, S. (1928): Studien über die Oberflächenspannung von Lösungen. I Der Einfluss der Salze auf die Oberflächenspannung wässriger Urethanlösungen, *Z. Phys. Chem. A* (138), 379-398.
- PALMER, D. A.; WESOLOWSKI, D.; MESMER, R. E. (1987): A Potentiometric Investigation of the Hydrolysis of Chromate(VI) Ion in NaCl Media to 175 °C, *J. Solution Chem.* (16,6), 443-463.

- PARILOVA, O. I.; DRUZHININ, I. G. (1968): Solubility of potassium and manganese(II) chlorides at 25-75°C, *Russ. J. Inorg. Chem.* (13), 1322-1324.
- PARILOVA, O. I.; DRUŽININ, I. G. (1969): Politerma trojnoj sistemy iz chloridov kalija i margnaca pri 25-75°C (soobščenie vtoroe), *Uč. Zap. Kabardino-Balkarsk. Gos. Univ.* (41), 550-554.
- PARKS, G. A.; NORDSTROM, D. K. (1979): Estimated free energies of formation, water solubilities, and stability fields for Schuetteite ( $\text{Hg}_3\text{O}_2\text{SO}_4$ ) and Corderoite ( $\text{Hg}_3\text{S}_2\text{Cl}_2$ ) at 298 K, in: Jennes, E. A. *Chemical modeling of aqueous systems*, 339-352.
- PAUL, R. C.; LAL, K.; GAIND, V. S. (1953): System potassium (dihydrogen) arsenate-water, *J. Indian Chem. Soc.* (33), 428-430.
- PEARCE, J. N.; ECKSTROM, H. C. (1937): The vapor pressures and some thermodynamic properties of aqueous solutions of nickel chloride at 25°C, *J. Phys. Chem.* (41), 563-565.
- PERKINS, R. B.; PALMER, C. D. (2000): Solubility of  $\text{Ca}_6[\text{Al}(\text{OH})_6]_2(\text{CrO}_4)_3 \cdot 26\text{H}_2\text{O}$ , the chromate analog of ettringite; 5-75 °C, *Appl. Geochem.* (15), 1203-1218.
- PETROV, G. V.; SHEVCHUK, V. G. (1979a): The  $\text{KCl-MnCl}_2\text{-H}_2\text{O}$  system, *Russ. J. Inorg. Chem.* (24), 1276-1277.
- PETROV, G. V.; SHEVCHUK, V. G. (1979b): The  $\text{MnCl}_2\text{-NaCl-H}_2\text{O}$  system, *Russ. J. Inorg. Chem.* (24), 288-289.
- PETROV, G. V.; SHEVCHUK, V. G. (1979d): The  $\text{NaCl-NiCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ -System, *Russ. J. Inorg. Chem.* (24,6), 935-936.
- PETROV, G. V.; SHEVCHUK, V. G. (1980): Solubility Polytherm of the  $\text{KCl-NiCl}_2$  System, *Russ. J. Inorg. Chem.* (25), 1715-1717.
- PHANG, S. (1979): Viscosity and transference number measurements of concentrated nickel chloride solutions at 298.15 K, *Austr. J. Chem.* (32), 1149-1153.
- PIERROT, R. (1964): Contribution à la minéralogie des arsénates calciques et calcomagnésiens naturels, *Bull. Soc. Franc. Miner. Crist.* (87), 169-211.

- PINAEVSKAJA, E. N.; ANTOŠKINA, N. L.; GUSEVA, G. G. (1961): Issledovanie vodnoj vzaimnoj sistemy iz chromobokilsykh i azotnokislykh solej natrija i kal'cija, Žurn. Prikl. Chim. (34), 1722-1739.
- PITZER, K. S. (1991): Ion interaction approach: theory and data correlation, In: Pitzer, K. S.: Activity coefficients in electrolyte solutions, 2nd ed., 75-153.
- POLLIO, M. L.; KITIC, D.; RESNIK, S. L. (1996):  $A_w$  Values of Six Saturated Salt Solutions at 25 °C. Re-examination for the Purpose of Maintaining a Constant Relative Humidity in Water Sorption Measurements, Food Sci. Tech. (29), 376-378.
- POULOPOULOU, V. G.; VRACHNOU, E.; KOINIS, S.; KATAKIS, D. (1997): The  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  -  $\text{CrO}_4^{2-}$  -  $\text{HCrO}_4^-$  system revisited, Polyhedron (16), 521-524.
- POWELL, K. J.; BROWN, P. L.; BYRNE, R. H.; GADJA, T.; GLENN, H.; STAFFAN, S.; WANNER, H. (2005): Chemical speciation of environmentally significant heavy metals with inorganic ligands. Part 1: the  $\text{Hg}^{2+}$ - $\text{Cl}^-$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ , and  $\text{PO}_4^{3-}$  aqueous systems. Pure Appl. Chem. (77,4), 739-800.
- PRESS, W. H.; TEUKOLSKY, S. A.; VETTERLING, W. T.; FLANNERY B. P. (1992): Numerical recipes in C. 2nd ed., from: , Cambridge University Press, 994 S..
- PROSKURINA, O. V.; MAL'TSEVA, E. S.; RUMYANTSEV, A. V.; PUCHKOV, L. V. (2001): A Thermodynamic Study of the  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Me}^{2+}\text{H}_2\text{SO}_4^{2-}$  -  $\text{H}_2\text{O}$  (Me=Mg, Zn) Systems at 25°C, Russ. J. Phys. Chem. (75), 343-348.
- PUTIVL'SKI, V. V.; MIL'NER, A. A.; ZAPOL'SKI, A. K. (1987): Solubility in the  $\text{MnCl}_2$ - $\text{HCl}$ - $\text{H}_2\text{O}$  System at 25 °C, Russ. J. Inorg. Chem. (32,2), 293-294.
- RAKOVSKIJ, A. V.; BABAIEVA, A. V. (1931): Ravnovesie v sisteme  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ - $\text{K}_2\text{SO}_4$ - $\text{H}_2\text{O}$ , Sb. Rab. Lab. Inst. Inst. Čist. Chim. Reakt. (11), 15-19.
- RAKOVSKIJ, A. B.; NIKITINA, E. A. (1931): Ravnovesie v sistemach, sostojaščich iz bichromata i sulfatov natrija, Sb. Rab. Lab. Inst. Inst. Čist. Chim. Reakt. (11), 5-14.
- RAPOSO, J. C.; SANZ, J.; ZULOAGA, O.; OLAZABAL, M. A.; MADARIAGA, J. M. (2002): The thermodynamic model of inorganic arsenic species in aqueous solutions. Potentiometric study of the hydrolytic equilibrium of arsenic acid, Talanta (57), 849-857.

- RAPOSO, J. C.; ZULUAGO, O.; OLAZABAL, M. A. (2004): Study of the precipitation equilibria of arsenate anion with calcium and magnesium in sodium perchlorate at 25 °C, *Appl. Geochem.* (19), 855-862.
- RAMSEY, J. D.; XIA, L.; KENDIG, M. W.; MCCREERY, R. L. (2001): Raman spectroscopic analysis of the speciation of dilute chromate solutions, *Corr. Sci.* (43), 1557-1572.
- RARD, J. A. (1983): Isopiestic determination of the osmotic coefficients of aqueous H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> at 25°C, *J. Chem. Eng. Data* (28), 384-387.
- RARD, J. A.; HABENSCHUSS, A.; SPEDDING, F. H. (1976): A review of the osmotic coefficients of aqueous H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> at 25°C, *J. Chem. Eng. Data* (21,3), 374-379.
- RARD, J. A. (1984): Isopiestic Determination of the Osmotic and Activity Coefficients of Aqueous MnCl<sub>2</sub>, MnSO<sub>4</sub>, and RbCl at 25 .degree.C, *J. Chem. Eng. Data* (29,4), 443-450.
- RARD, J. A. (1987): Isopiestic determination of the osmotic and activity coefficients of aqueous NiCl<sub>2</sub>, Pr(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, and Lu(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> and solubility of NiCl<sub>2</sub> at 25°C, *J. Chem. Eng. Data* (32), 334.
- RARD, J. A. (1992): Isopiestic Investigation of Water Activities of Aqueous NiCl<sub>2</sub> and CuCl<sub>2</sub> Solutions and the Thermodynamic Solubility Product of NiCl<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O at 298.15K, *J. Chem. Eng. Data* (37), 433-442.
- RARD, J. A.; CLEGG, S. L. (1997): Critical evaluation of the thermodynamic properties of aqueous calcium chloride. 1. Osmotic and activity coefficients of 0-10,77 mol.kg-1 aqueous calcium chloride solutions at 298.15 K and correlation with extended Pitzer ion-interaction models, *J. Chem. Eng. Data* (42), 819-849.
- RARD, J. A.; CLEGG, S. L.; PALMER, D. A. (2000): Isopiestic determination of the osmotic coefficients of Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>(aq) at 25 and 50°C, and representation with ion-interaction (Pitzer) and mole fraction thermodynamic models, *J. Solution Chem.* (29), 1-49.
- RICCI, J. E.; WELTMAN, C. (1942): Some isotherms of the system sodium chromate - sodium chlorate - water, *J. Am. Chem. Soc.* (64), 2746-2748.

- RICCI, J. E.; FISCHER, J. (1952): The Ternary and Quaternary Aqueous Systems Involving Thallous, Ammonium, Potassium and Cupric Sulfates, *J. Am. Chem. Soc.* (74), 1443-1449.
- RICHARDS, T. W.; ARCHIBALD, E.H. (1902): Die Zersetzung von Quecksilberchlorür durch gelöste Chloride. Ein Beitrag zur Kenntnis konzentrierter Lösungen, *Z. Phys. Chem.* (121), 385-398.
- RICHARDS, T. W.; FRAPRIE, F. R. (1901): CXXVIII.-The solubility of manganous sulphate, *Am. Chem. J.* (76.), 75-80.
- RICHARDS, T. W.; KELLEY, G. L. (1911): The transition temperatures of sodium chromate as convenient fixed points in thermometry, *J. Am. Chem. Soc.* (33), 847-863.
- RIVETT, A. C. D.; CLENDINNEN, F. W. J. (1923): Mixed crystals and double salts: A comparison of systems containing water, ammonium chloride, and a chloride of manganese, iron, cobalt, nickel or copper, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* (123), 1634-1640.
- ROBERTS, A. C.; ERCIT, T. S.; GROAT, L. A.; CRIDDLE, A. J.; ERD, R. C.; WILLIAMS, R. S. (1995): Peterbaylissite,  $\text{Hg}^{1+}_3(\text{CO}_3)(\text{OH})\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , a new mineral species from the clear creek claim, San Benito county, California, *Can. Min.* (33), 47-53.
- ROBERTS, A. C.; GRICE J. D.; GAULT, R.A.; CRIDDLE A. J.; ERD R. C. (1996) Hanawaltite,  $\text{Hg}^{1+}_6\text{Hg}^{2+}[\text{Cl},(\text{OH})]_2\text{O}_3$  – a new mineral from the Clear Creek claim, San Benito County, California: description and crystal structure. *Powder Diffraction*, 11, 45-50.
- ROBERTS, A. C.; GROAT, L. A.; RAUDSEPP. M.; ERCIT, T. S.; ERD, R. C.; MOFFATT, E. A.; STIRLING, J. A. R. (2001): Clearcreekite, a new polymorph of  $\text{Hg}^{1+}_3(\text{CO}_3)(\text{OH})\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , from the clear creek claim, San Benito county, California, *Can. Min.* (39), 779-784.
- ROBERTS, A. C.; GAULT, R. A.; PAAR, W. H.; COOPER, M. A.; HAWTHORNE, F. C.; BURNS, P. C.; CISNEROS, S.; FOORD, E. E. (2005): Terlinguacreekite,  $\text{Hg}^{2+}_3\text{O}_2\text{Cl}_2$ , a new mineral species from the Perry pit, Mariposa mine, Terlingua mining district, Brewster County, Texas, U.S.A., *Can. Min.* (43), 1055-1060.
- ROBERTSON, J. B. (1924): The Reciprocal Salt-Pair  $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7+2\text{KCl}=\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7+2\text{NaCl}$ , *J. Soc. Chem. Ind* (43), 334-338.

- ROBINS, R. G. (1981): Solubility of metal arsenates, *Metall. Trans.* (12B,1), 103-109.
- ROBINS, R. G. (1985): The solubility of barium arsenate: Sherritt's barium arsenate process, *Metall. Trans.* (16B), 404-406.
- ROBINSON, R. A.; JONES, R. S. (1936): The activity coefficients of some bivalent metal sulfates in aqueous solution from vapor pressure measurements, *J. Am. Chem. Soc.* (58), 959-961.
- ROBINSON, R. A. (1938): The activity coefficient of cobalt chloride in aqueous solution at 25 °C, *Trans. Faraday Soc.* (34), 1142-1143.
- ROBINSON, R. A.; STOKES, R. H. (1940): The activity coefficients of manganese, cobalt, nickel and copper chloride in aqueous solution at 25°, *Trans. Faraday Soc.* (36), 1137-1138.
- ROBINSON, R. A.; STOKES, R. H. (1945): A thermodynamic study of bivalent metal halides in aqueous solution. Part XV. Double chlorides of uni- and bivalent metals, *Trans. Faraday Soc.* (41), 752-757.
- ROBINSON, R. A.; BROWN, J. B. (1948): The constitution of cobalt chloride in aqueous solution, *Trans. Roy. Soc. New Zeal.* (77), 1-9.
- ROCKLAND, L. B. (1960): Saturated salt solutions for static control of relative humidity between 5° and 40°C, *Anal. Chem.* (32), 1375-1376.
- ROHMER, R. (1939a): *Chimie Minérale. - Déshydratation du sulfate de manganèse à 7 mol/g d'eau par voie aqueuse. Hydrates intermédiaires*, *C. R. Hebd. Seances Acad. Sci.* (209), 315-317.
- ROHMER, R. (1939b): Contribution à l'étude du sulfate de nickel et du sulfate de cobalt, *Ann. Chim.*, Paris, (11,11), 611-725.
- ROSENHEIM, A.; THON, S. (1927): Über die Komplexbildung des Arsenations., *Z. Anorg. Allg. Chem.* (167), 1-20.
- ROY, R. N. (1990): Thermodynamics of the unsymmetrical mixed electrolyte HCl-NiCl<sub>2</sub>, application of Pitzer's equations, *J. Phys. Chem.* (94), 7321-7325.

- RUMYANTSEV, V.A.; HAGEMANN, S.; MOOG, C.H. (2004): Isotopic investigation of the systems  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3\text{-H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{FeCl}_3\text{-H}_2\text{O}$ , and  $\text{Fe(III)-Na,K,Mg,Ca,Cln-H}_2\text{O}$  at 298.15 K, *Z. Phys. Chem.* (218), 1089-1127.
- SALKOWSKI, H. (1901): Ein neues Hydrat des neutralen Natriumchromats, *Ber. Deut. Chem. Ges.* (34), 1948-1951.
- SANEMASA, I. (1977): Kinetics of the disproportionation reaction of mercury(I) in alkaline solutions, *Inorg. Chem.* (16), 2786-2788.
- SANEMASA, I.; HARAGUCHI, K.; NAGAI, H. (1981): Effects of salts on the solubility of elemental mercury in water, *Chem. Soc. of Jap.* (54), 1040-1043.
- SARADA, S.; ANANTHASWAMY, J. (1988): Thermodynamics of electrolyte solutions: the activity coefficients of potassium chloride in potassium chloride + manganese dichloride + water system, (37,4), 295-298.
- SARADA, S.; ANANTHASWAMY, J. (1990): Activity coefficient measurements of the system  $\text{KCl+NiCl}_2\text{+H}_2\text{O}$  at 25, 35 and 45 °C, *Indian J. Chem.* (29 A), 49-52.
- SARADA, S.; ANANTHASWAMY, J. (1991): Thermodynamic properties of electrolyte solutions: An EMF study of the system  $\text{KCl-CoCl}_2\text{-H}_2\text{O}$  at 25 °C, *J. Solution Chem.* (20,8), 841-847.
- SCATCHARD, G.; BRECKENRIDGE, R. C. (1954): Isotonic solutions. II. The chemical potential of water in aqueous solutions of potassium and sodium phosphates and arsenates at 25°, *J. Phys. Chem.* (58), 596-602.
- SEREBRENNIKOVA, M. T. (1939): Issledovanie sistemy  $\text{Na}_2\text{O-As}_2\text{O}_5\text{-H}_2\text{O}$  pri 30°, *Žurn. Prikl. Chim.* (12,4), 577-84.
- SETSCHENOW, J. (1889): Ueber die Constitution der Salzlösungen auf Grund ihres Verhaltens zu Kohlensäure, *Nov. Mem. Soc. Imper. Natur. Moscou* (15), 203-274.
- SHEVCHUK, V. G.; PAVLENKO, A. I. (1970): The  $\text{CoSO}_4\text{-K}_2\text{SO}_4\text{-(NH}_4)_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$  system at 25 °C, *Russ. J. Inorg. Chem.* (15,9), 1305-1306.
- SHEVCHUK, V. G.; PAVLENKO, A. I. (1971): Solubility in the systems  $\text{K}_2\text{SO}_4\text{-(NH}_4)_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$  and  $\text{K}_2\text{SO}_4\text{-CoSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ , *J. Appl. Chem. USSR* (44), 175-178.

- SHEVCHUK, V. G.; LAZORENKO, N. M.; DRYUCHKO, A. G.; SKORIKOV, V. M. (1979): Solubility Polytherm of the  $\text{CoSO}_4\text{-K}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$  System, Russ. J. Inorg. Chem. (24,12), 1890-1891.
- SHEVCHUK, V. G.; STOROZHENKO, D. A.; KISEL', N. N. (1980): The  $\text{CoSO}_4\text{-Li}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$  and  $\text{CoSO}_4\text{-Na}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$  systems at 25-75°C, Russ. J. Inorg. Chem. (25), 466-469.
- SHKROBOT, G. P.; SHEVCHUK, V. G. (1981): The  $\text{CoSO}_4\text{-MgSO}_4\text{-CO(NH}_2)_2\text{-H}_2\text{O}$  System at 20 ° and 25 °C, Russ. J. Inorg. Chem. (26), No. 4, 603-604.
- SILLEN, L. G. (1949): Electrometric investigation of equilibria between mercury and halogen ions. VIII Survey and conclusions, Acta Chem. Scand. (3), 539-553.
- SIN, G. N.; ŠOKIN, I. N.; KUZNECOVA, A. G. (1964): Rastvorimost' odnochloristoj medi v vodnykh rastvorach, Tr. Moskovsk. Chim. Tech. Inst. (47), 111-114.
- ŠIROKOVA, G. N.; ŠOKIN, I. N.; KUZNECOVA, A. G. (1965): Izučenie rastvorimostej v sistemach  $\text{CaCl}_2\text{-CuCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ ,  $\text{CaCl}_2\text{-CuCl-H}_2\text{O}$  i  $\text{CaCl}_2\text{-CuCl-CuCl}_2\text{-H}_2\text{O}$  v primerenii k procesu polučeniya odnochloristoj medi, Tr. Moskovsk. Chim. Tech. Inst. (49), 73-77.
- ŠIŠKIN, N. V.; LIPOVSKAJA, B. A. (1956): O metodach izučeniya ravnovesij v solevich geterogennykh sistemach, soderžaščich izomorfnye smesi, Uč. Zap. Saratovsk. Gos. Univer. (13), 19-38.
- SLOBODCHIKOV, A. M. (1972): Calcium chromate-magnesium chromate-water system at 25 deg, Uč. Zap. Jarosl. Gos. Ped. Inst. (103), 45-49.
- SLOBODCHIKOV, A. M.; SOBENINA, T. G.; KARAVAEVA, G. V. (1975): Magnesium chromate-magnesium sulfate-water system at 25.deg, Sb. Naučn. Tr. Jarosl. Gos. Ped. Inst. (135), 84-86.
- SOBOL'EVA, O. S. (1958): Rivnovagi v sistemi  $\text{MgSO}_4\text{-NiSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ , Chim. Zb. L'viv. Derž. Univ. (46, 5), 91-106.
- SOBOL'EVA, O. S. (1960): Politerma ravnovesij sistemy  $\text{MgSO}_4\text{-NiSO}_4\text{-H}_2\text{O}$  Doklady Akad. Nauk. SSSR (135, 1), 91-93.

- SOBOL'eva, O. S. (1963): Rivnovagi v sistemi  $MgSO_4-NiSO_4-H_2O$ , Vestn. L'viv'sk. Deržavn. Univ., (6), 28-36.
- SOKHRANOVA, Z. V.; VIL'NYANSKII, Ya. E.; BOROVSKIKH, L. A. (1973): The  $Mg^{2+}$ ,  $Na || Cl^-$ ,  $Cr_2O_7^{2-} - H_2O$  at 25° and 90°C, Russ. J. Inorg. Chem. (18), 737-740.
- SOKHRANOVA, Z. V.; VIL'NYANSKII, JA. E; BOROVSKIKH, L. A. (1975): Quaternary reciprocal system sodium ion, magnesium ion.dvr.dichromate ion, sulfate ion-water at 25 and 90°C, (224), 84-87.
- STEBENEVA, A. I. (1969): Ravnovesija v četvernoj sisteme iz chromatov natrija, magnija, kalija i vody pri 25 i 40° C, Uč. Zap. Mosk. Oblast. Ped. Inst.. (236), 86-91.
- STEBENEVA, A. I. (1979): Politerma rastvorivosti trojnoj sistemy  $K_2CrO_4-MgCrO_4-H_2O$  ot 18 do 80°C, Sb. Naučn. Tr. Jarosl. Gos. Ped. Inst. (178), 31-34.
- STEELE, B. D.; JOHNSON, F. M. G.; (1904): The solubility curves of the hydrates of nickel sulphate, J. Chem. Soc., 113-120.
- STEPAKOVA, L. V.; SKRIPKIN, M. Y. (1999): Solubility in the  $CuCl-NaCl-H_2O$  system at 25°C, Russ. J. Inorg. Chem. (44, 2), 280-281.
- STERNBERG, S.; DRAGANOIU, M. (1989): The mean activity coefficient of  $CuSO_4$  and excess functions in the aqueous electrolyte systems:  $CuSO_4+Na_2SO_4+H_2O$ ;  $CuSO_4+K_2SO_4+H_2O$  and  $CuSO_4+ZnSO_4+H_2O$ , Rev. Roum.Chim. (34,3), 859-867.
- STOKES, R. H.; WILSON, J. M.; ROBINSON, R. A. (1941): Isopiestic measurement on solutions of potassium chromate and potassium dichromate, Trans. Faraday Soc., 566-569.
- STOKES, R. H. (1948): Thermodynamic study of bivalent metal halides in aqueous solution. Part XVII - Revision of data for all 2:1 and 1:2 electrolytes at 25°, and discussion of results, Trans. Faraday Soc. (44), 295-307.
- STOKES, R. H.; ROBINSON, R. A. (1949): Standard solutions for humidity control at 25°C, Ind. Eng. Chem. (41), 2013.
- STURMAN, B. D.; MANDARINO (1974): Pinchite, an new mercury oxychloride from Terlingua, Texas, Can. Min. (12), 417-418.

- ŠUL'C, M. M.; MAKAROV, L. L.; SU JU-ZEN (1962): Koefficienty aktivnostej NiCl<sub>2</sub> i NH<sub>4</sub>Cl v binarnych i trojnych rastvorach pri 25°C, Žurn. Fiz. Chim. (36), 2194-2198.
- Süss, J. (1913): XVI. Krystallisation gemischter Lösungen von Manganchlorür und Kaliumchlorid, Z. Krist. (51), 248-268.
- ŠUTOV, A. A.; UTKINA, I. N.; LOBKAREVA, V. L.; REŠETOV, S. P. (1974): Rastvorimost' chloridov medi v rastvorach chloristogo magnija, Izv. Vyšs. Uceb. Zaved. (17), 1751
- TAKEUCHI, I. (1915): On the system: sodium sulphate - sodium chromate - water, Mem. Coll. Sci. Kyoto Imp. Univer. (1), 249-255.
- TANCOVA, N. V. (1924): Rastvorimost' kristallogidratov sernokislogo nikelja, Žurn. Russ. Fiz. Chim. Obšč. Leningr. Univ. (55), 335-341.
- TANDON, R. K.; CRISP, P. T.; ELLIS, J.; BAKER, R. S. (1984): Effect of pH on chromium(VI) species in solution, Talanta (31), 227-228.
- TARASENKOV, D. N.; KONOPKINA, Z. I. (1954): Rastvorimost' bichromata kal'cija v vode, Žurn. Prikl. Chim. (27), 198-201.
- TAVARES, E. C.; MARCELINO, S. I. S.; CHIAVONE-FILHO, O. (1999): Determination of salt solubility data for ternary aqueous systems with a quasiisothermic thermic technique, Thermochim. Acta (328), 253-258.
- TAYLOR, D. (1952): The System MnSO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O, J. Chem. Soc., 2371-2374.
- THOMAS, H. C. (1939): The solubility of mercuric chloride in aqueous solutions of several chlorides, J. Am. Chem. Soc. (61), 920-924.
- THOMSEN, K.; RASMUSSEN, P. (1999): Nikkelsulfat - Nogle supplerende oplysninger, Dansk Kemi (80, 5), 33-35.
- TICHOMIROV, V. I. (1907): Isledovanie ravnovesija sistemy, sostojaščej iz vody, sulemy i chloristago kalija, Žurn. Russ. Fiz.-Chim. Obšč. St.Peterburg. Univ. (39), 731-743.
- TREVOR, J. E. (1891): Über die Lösungen von Doppelsalzen, Z. Phys. Chem. (7), 468-476.
- TROITSKIJ (1976): Sistema chlorid magnija - chlorid nikelja - voda pri 25°, Sb. Nauč. Tr. Jarosl. Gos Ped. Inst. (154), 39-41.

- TUCHTAEV, S.; KUČAROV, CH. (1977): Politerma rastvorivosti sistemy  $K_2SO_4$ - $CuSO_4$ - $H_2O$ , Uzbek. Chim. Žurn. (1), 28-31.
- 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), No. 1, 13-22.
- URAZOV, G. G.; LIPSHITS, B. M.; LOVCHIKOV, V. S. (1959): Vlijanie povarennoj soli na rastvorimost' antimonata, stannata i arsenata natrija v vodnych rastvorach edkogo natra, Zurn. Prikl. Chim. (32), 995-997.
- URAZOV, G. G.; LIPSHITS, B. M.; LOVCIKOC, V. S. (1960): The mutual effect of sodium arsenate, stannate, and antimonate on their solubilities in alkaline solutions, Russ. J. Inorg. Chem. (5,11), 1214-1217.
- UTKINA, I. N.; KUNIN, T. I.; ŠUTOV, A. A. (1969): Rastvorimost' chloristoj medi v rastvorach chloristogo natrija, Izv. Vyšs. Učeb. Zaved. (12), 706-708.
- VALETON, J. J. P.; FRÖMEL, W. (1924): Die Verbindungen zwischen Kaliumchlorid und Cuprochlorid, Z. Anorg. Chem (137), 91-100.
- VASIL'EV, V. I.; LEVRENT'EV, JU. G.; PAL'ČIK, N. A. (1981): Pojarkovit -  $Hg_3ClO$  - novij prorodnij oksichlorid rtuti, Zap. Vses. Mineral. Obšč. (110), 501-506.
- VANDERZEE, C. E.; SWANSON, J. A. (1974): The enthalpy of precipitation of mercury(I) chloride, and the thermodynamic properties of aqueous mercury(I) and mercury(II) ions, J. Chem. Thermodyn. (6), 827-843.
- VENKATESWARLU, CH.; ANANTHASWAMY, J. (1988): Thermodynamics of electrolyte solutions: activity coefficients of NaCl in  $NaCl+MnCl_2+H_2O$  system at 25 °C, Ind. J. Chem. (27A), 768-771.
- VENKATESWARLU, Ch.; ANANTHASWAMY, J. (1989): Thermodynamics of electrolyte solutions. Activity coefficients of  $NaCl-CoCl_2-H_2O$  system at 25, 35 and 45 °, J. Indian Chem. Soc. (66), 448-450.
- VENKATESWARLU, CH.; ANANTHASWAMY, J. (1990): Thermodynamics of electrolyte solutions: activity coefficients of NaCl in the  $NaCl-NiCl_2-H_2O$  system at 25, 35, and 45 °C, Can. J. Chem. (68), 294-297.

- VILBRANDT, F. C.; BENDER, J. A. (1923): Solubility of nickel sulfate by floating equilibrium method, *Ind. Eng. Chem.* (15), 967-969.
- WALENTA, K; DUNN, P. J. (1989): Camgasit, ein neues Calcium-Magnesiumarsenatmineral der Zusammensetzung  $\text{CaMg}(\text{AsO}_4)(\text{OH})\cdot 5\text{H}_2\text{O}$  von Wittichen im mittleren Schwarzwald, *Aufschluss* (40), 369-372.
- WANG, T.; LI, Z. (2004): Some thermodynamic properties of calcium chromate, *J. Chem. Eng. Data* (49), 1300-1302.
- WANG, P.; PITZER, K. S.; SIMONSON, J. M. (1998): Thermodynamic properties of aqueous magnesium chloride solutions from 250 to 600 K and to 100 MPa, *J. Phys. Chem. Ref. Data* (27), 971-991.
- WEISS, A.; DAMM, K. (1955): Zur Kenntnis des Natriumhydroxochloromercurats(II)  $\text{Na}_2\text{Hg}_2\text{Cl}_5\text{OH}$  (Über Quecksilberhalogenide VIII), *Z. Naturf.* (10B), 537.
- WEISS, A.; NAGORSEN, G.; WEISS, A. (1955): Zur Kenntnis des Quecksilber(II)-oxychlorids  $\text{HgCl}_2\cdot\text{Hg}(\text{OH})_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (Über Quecksilberhalogenide X), *Z. Naturf.* (10B), 537-539.
- WETMORE, F. E. W.; GORDON, A. R. (1937): The Activity Coefficient of Copper Sulphate in Aqueous Solution, *J. Chem. Phys.* (5), 60-63.
- WILKE, K.-TH. (1968): Löslichkeitsuntersuchungen am CuCl und CuBr in wässrigen Lösungen. Folgerungen für die Kristallzüchtung, *Krist. Tech.* (3, 3), K53-K55.
- WOLLMANN, G.; VOIGT, W. (2008): Solubility of gypsum in  $\text{MSO}_4$  solutions (M = Mg, Mn, Co, Ni, Cu, Zn) at 298.15 K and 313.15 K, *J. Chem. Eng. Data* (53), 1375-1380.
- YANG, H.; EVANS, S. E.; DOWNS, R. T.; JENKINS, R. A. (2011): The crystal structure of vladimirite, with a revised chemical formula,  $\text{Ca}_4(\text{AsO}_4)_2(\text{AsO}_3\text{OH})\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , *Can. Min.* (49), 1055-1064.
- YOKOYAMA, H.; YAMATERA, H. (1975): Ion association of some 2:2 electrolytes in water at 25 °C. I. Studies of magnesium, calcium, manganese, and tris(1,10-phenanthroline)-ruthenium(II) sulfate with a vapor-pressure osmometer, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* (48,10), 2708- 2718.

- ZHANG, D.; OKADA, S.; YAZAWA, A. (1989): Equilibria in the systems  $\text{NiSO}_4\text{-Na}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O-CH}_3\text{OH}$  and  $\text{CoSO}_4\text{-Na}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O.CH}_3\text{OH}$ , Shigen-Sozai-Gakkai-shi (105), 481-486.
- ZHELNIN, B. I.; GORSHEIN, G. I. (1971a): The system  $\text{MnCl}_2\text{-CaCl}_2\text{-H}_2\text{O}$  at  $25^\circ$ , J. Appl. Chem. USSR (45), 1391-1392.
- ZHELNIN, B. I.; GORSHEIN, G. I. (1971b): The  $\text{MgCl}_2\text{-MnCl}_2\text{-H}_2\text{O}$  system at  $25^\circ\text{C}$ , Russ. J. Inorg. Chem. (16), 1666-1667.
- ZHELNIN, B. I.; GORSHEIN, G. I. (1971c): Equilibrium in the  $\text{MgSO}_4\text{-MnSO}_4\text{-H}_2\text{O}$  system at  $25^\circ\text{C}$  and  $100^\circ\text{C}$ , Russ. J. Inorg. Chem. (16), 1668-1670.
- ZHELNIN, B. I.; GORSHEIN, G. I.; BEZPROZVANNAYA, L. KH. (1973): Solubility of calcium sulfate dihydrate in solutions of manganese sulfate, J. Appl. Chem. USSR (Engl. Transl.) (46), 534-537.
- ZHU, Y. N.; ZHANG, X. H.; XIE, Q. L. (2003): Dependence of arsenate solubility and stability on pH, Huanjing Huaxue (22,5), 478-484.
- ZHU, Y.; ZHANG, X.; XIE, Q. (2005a): Solubility and stability of barium arsenate and barium hydrogen arsenate at  $25^\circ\text{C}$ , J. Hazard. Mat. (A120), 37-44.
- ZHU, Y.; ZHANG, H.; LIANG, Y.; LIU, H.; ZHANG, X. (2005b): Dependence of solubility and stability of calcium arsenates on pH value., Huanjing Kexue Xuebao (25), No. 12, 1652-1660.
- ZHU, Y. N.; ZHANG, X. H.; XIE, Q. L.; WANG, D. Q.; CHENG, G. W. (2006): Solubility and stability of calcium arsenate at  $25^\circ\text{C}$ , Water Air Soil Poll. (169), 221-238.
- ZHURAVLEV, E. F.; KUDRYASHOV, S. F. (1964): The  $\text{K}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$   $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}\text{-H}_2\text{O}$  system, Russ. J. Inorg. Chem. (9/8), 1077-1082.
- ŽIGUNOVA, L. K.; FROLOV, JU. G. (1980): Termodinamičeskie svojstva vodno-solevych sistem, soderžaščich  $\text{CoSO}_4$  i  $\text{NiSO}_4$ , Izv. Vyšs. Učeb. Zaved. (23), No. 2, 177-181.
- ŽUKOV, A. I.; ŠUTOVA, V. M. (1954): K voporsu o sovместnoj rastvorimosti v sisteme  $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7\text{-Na}_2\text{SO}_4\text{-NaCl-H}_2\text{O}$ , Tr. Ural'sk. Nauč.-Issled. Chim. Inst. (1), 29-35.

## Anhang

### A Ergebnisse der experimentellen Messungen

#### A.1 Messungen an Systemen mit Arsenat

Tab. A.1 Isopiestiche Koeffizienten von  $K_3AsO_4$ -Lösungen

$K_3AsO_4$	NaCl [mol/kg $H_2O$ ]	NaCl Mittelwert	$a_w$	$\phi$ $K_3AsO_4$
3,4670	5,6485	<u>5,6481</u>	0,77677	1,01109
3,4630	5,6477			1,01227
3,2887	5,2905	<u>5,2905</u>	0,79346	0,97624
3,2192	5,2905			0,99731
2,8625	4,6542	<u>4,6540</u>	0,82246	0,94756
2,8737	4,6537			0,94386
2,6601	4,2793	<u>4,2781</u>	0,83913	0,91498
2,6872	4,2769			0,90574

Tab. A.2 Isopiestiche Koeffizienten von  $K_3AsO_4$  und  $K_2HAsO_4$ -Lösungen

$K_3AsO_4$	$K_2HAsO_4$ [mol/kg $H_2O$ ]	NaCl	NaCl Mittelwert	$a_w$	$\phi$ $K_3AsO_4$	$\phi$ $K_2HAsO_4$
3,4670		5,6485	<u>5,6481</u>	0,77677	1,01109	
3,4630		5,6477			1,01227	
3,2887		5,2905	<u>5,2905</u>	0,79346	0,97624	
3,2192		5,2905			0,99731	
2,8625	4,0347	4,6542	<u>4,6540</u>	0,82246	0,94756	0,89633
2,8737	4,0365	4,6537			0,94386	0,89595
2,6601	3,7359	4,2793	<u>4,2781</u>	0,83913	0,91498	0,86868
2,6872	3,7363	4,2769			0,90574	0,86858
	4,0396	4,6653	<u>4,6655</u>	0,82194		0,8981
	4,0506	4,6647			0,8957	
	4,0363	4,6664			0,8989	

**Tab. A.3** Experimentell bestimmte Isoaktivitätslinie im System NaH<sub>2</sub>AsO<sub>4</sub>-NaCl-H<sub>2</sub>O

NaH <sub>2</sub> AsO <sub>4</sub> [mol/kg H <sub>2</sub> O]	NaCl	$\phi$	NaH <sub>2</sub> AsO <sub>4</sub> [mol/kg H <sub>2</sub> O]	NaCl	$\phi$
4,9007	0	1,1105	2,3572	0	0,94308
4,9037	0	1,1098	2,3586	0	0,94256
4,9034	0	1,1099	2,3583	0	0,94264
4,4694	0,3596	1,1270	2,0151	0,2759	0,97035
4,0020	0,7356	1,1487	1,7143	0,5277	0,99155
3,6252	1,0626	1,1609	1,4247	0,7795	1,00859
3,2236	1,4011	1,1767	1,1564	1,0212	1,02089
2,8634	1,7218	1,1869	0,9115	1,2518	1,02767
2,4957	2,0569	1,1954	0,6783	1,4814	1,02935
2,1657	2,3653	1,2011	0,4473	1,7178	1,02681
1,8011	2,7252	1,2023	0,2274	1,9563	1,01801
1,5238	2,9872	1,2064			
1,2121	3,2934	1,2079			
0,9072	3,6175	1,2028			
0,6062	3,9593	1,1920			
0,2976	4,3004	1,1836			
<b>Standard</b>	<b>NaCl</b>		<b>Standard</b>	<b>NaCl</b>	
	4,6653			2,2229	
	4,6647			2,2253	
	4,6664			2,2218	
				2,2244	
				2,2255	
<b><u>Mittelwert</u></b>	<b><u>4,6655</u></b>		<b><u>Mittelwert</u></b>	<b><u>2,2240</u></b>	
<b>a<sub>w</sub></b>	0,8219		<b>a<sub>w</sub></b>	0,9230	

**Tab. A.4** Experimentell bestimmte Isoaktivitätslinie im System Na<sub>2</sub>HAsO<sub>4</sub>-NaCl-H<sub>2</sub>O

Na <sub>2</sub> HAsO <sub>4</sub> [mol/kg]	NaCl [mol/kg]	$\phi$
2,3095	0	0,64171
2,3037	0	0,64333
2,3086	0	0,64198
1,9401	0,3099	0,69040
1,5911	0,6113	0,74154
1,3296	0,8471	0,78237
1,0909	1,0722	0,82073
0,8299	1,3242	0,86531
0,6160	1,5391	0,90256
0,4057	1,7687	0,93515
0,1974	1,9918	0,97168
<b>Standard</b>	<b>NaCl</b>	
	2,2229	
	2,2253	
	2,2218	
	2,2244	
	2,2255	
<b><u>Mittelwert</u></b>	<b><u>2,2240</u></b>	
<b>a<sub>w</sub></b>	0,92303	

**Tab. A.5** Experimentell bestimmte Isoaktivitätslinie im System  $\text{KH}_2\text{AsO}_4\text{-NaCl-H}_2\text{O}$

$\text{KH}_2\text{AsO}_4$ [mol/kg]	KCl [mol/kg]	$\phi$
1,7330	0,0000	0,81297
1,7332	0,0000	0,81288
1,7332	0,0000	0,81287
1,4796	0,1923	0,84268
1,2159	0,4022	0,87074
1,0039	0,5786	0,89031
0,8161	0,7405	0,90508
0,6302	0,9088	0,91544
0,4651	1,0653	0,92060
0,3092	1,2204	0,92106
0,1525	1,3941	0,91096
<b>Standard</b>	<b>KCl</b>	
	1,5529	
	1,5528	
	1,5531	
	1,5550	
	1,5566	
<b>Mittelwert</b>	<b>1,5541</b>	
<b>aW</b>	0,95050	

**Tab. A.6** Experimentell bestimmte Isoaktivitätslinie im System  $K_2HAsO_4$ -KCl- $H_2O$

$K_2HAsO_4$	NaCl	$\phi$	$K_2HAsO_4$	NaCl	$\phi$
[mol/kg]			[mol/kg]		
1,3251	0	0,7088	3,5119	0	3,87111
1,3251	0	0,7088	3,5146	0	3,86907
1,3258	0	0,7084	3,5128	0	3,87042
1,1962	0,1408	0,7281	3,2444	0,3311	3,37202
1,0596	0,2925	0,7486	2,9729	0,6620	2,97164
0,9238	0,4431	0,7704	2,6838	1,0171	2,61893
0,7902	0,5966	0,7907	2,4274	1,3365	2,35301
0,6480	0,7614	0,8128	2,1644	1,6665	2,11853
0,5078	0,9224	0,8366	1,9132	1,9843	1,92369
0,3521	1,1089	0,8606	1,6689	2,2939	1,75771
0,1891	1,3097	0,8842	1,4324	2,5974	1,61369
0	1,5550	0,9060	1,1917	2,9115	1,48109
0	1,5566	0,9051	0,9326	3,2465	1,35539
			0,7129	3,5597	1,25015
			0,4607	3,8785	1,15367
			0,2427	4,1890	1,06874
<b>Standard</b>	<b>KCl</b>		<b>Standard</b>	<b>KCl</b>	
	1,5529			4,5381	
	1,5528			4,5381	
	1,5531			4,5385	
	1,5550				
	1,5566				
<b><u>Mittelwert</u></b>	<b><u>1,5541</u></b>		<b><u>Mittelwert</u></b>	<b><u>4,5382</u></b>	
<b>aW</b>	0,95050		<b>aW</b>	<b>0,85159</b>	

**Tab. A.7** Experimentell bestimmte Isoaktivitätslinie in den Systemen  $\text{NaH}_2\text{AsO}_4\text{-Na}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$  und  $\text{Na}_2\text{HAsO}_4\text{-Na}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$

$\text{NaH}_2\text{AsO}_4$	$\text{Na}_2\text{SO}_4$	$\phi$	$\text{Na}_2\text{SO}_4$	$\text{Na}_2\text{HAsO}_4$	$\phi$
[mol/kg]			[mol/kg]		
[mol/kg H <sub>2</sub> O]	[mol/kg H <sub>2</sub> O]		[mol/kg H <sub>2</sub> O]	[mol/kg H <sub>2</sub> O]	
1,3251	0	0,7088	0	1,7894	0,62097
1,3251	0	0,7088	0	1,7922	0,61999
1,3258	0	0,7084	0	1,7943	0,61927
1,1962	0,1408	0,7281	0,1827	1,5960	0,62467
1,0596	0,2925	0,7486	0,3808	1,3878	0,62827
0,9238	0,4431	0,7704	0,5589	1,2052	0,62984
0,7902	0,5966	0,7907	0,7577	0,9987	0,63261
0,6480	0,7614	0,8128	0,9571	0,7987	0,63286
0,5078	0,9224	0,8366	1,1557	0,6124	0,62848
0,3521	1,1089	0,8606	1,3806	0,3926	0,62663
0,1891	1,3097	0,8842			
0	1,5550	0,9060			
0	1,5566	0,9051			
<b>Standard</b>	<b>KCl</b>		<b>Standard</b>	<b>Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></b>	
	1,5529			1,8154	
	1,5528			1,8133	
	1,5531			1,8171	
	1,5550			1,8156	
	1,5566				
<b><u>Mittelwert</u></b>	<b><u>1,5541</u></b>		<b><u>Mittelwert</u></b>	<b><u>1,8153</u></b>	
<b>aW</b>	0,95050		<b>aW</b>	0,94171	

**Tab. A.8** Experimentell bestimmte Isoaktivitätslinie in den Systemen Na<sub>3</sub>AsO<sub>4</sub>-NaCl-H<sub>2</sub>O und K<sub>3</sub>AsO<sub>4</sub>-KCl-H<sub>2</sub>O

Na <sub>3</sub> AsO <sub>4</sub> [mol/kg]	NaCl	φ	K <sub>3</sub> AsO <sub>4</sub> [mol/kg]	KCl	φ
0,50334	2,45306	0,89447	1,9604	0	0,78870
0,23715	2,71732	0,96961	1,9541	0	0,79125
0	2,9592		1,9587	0	0,78938
			1,6787	0,4838	0,80507
			1,4199	0,9326	0,81974
			1,1753	1,3513	0,83535
			0,9407	1,7403	0,85386
			0,7054	2,1270	0,87411
			0,5207	2,4269	0,89162
			0,3289	2,7374	0,91082
			0,1747	2,9847	0,92747
<b>Standard</b>	<b>KCl</b>	<b>NaCl</b>	<b>Standard</b>	<b>KCl</b>	<b>NaCl</b>
	3,2651	2,9581		3,2651	2,9581
	3,2658	2,9606		3,2658	2,9606
		2,9587			2,9587
<b><u>Mittelwert</u></b>	<b><u>3.2655</u></b>	<b><u>2.9592</u></b>	<b><u>Mittelwert</u></b>	<b><u>3.2655</u></b>	<b><u>2.9592</u></b>
<b>aW</b>	0,89456	0,89449	<b>aW</b>	0,89456	0,89449

**Tab. A.9** Experimentell bestimmte Isoaktivitätslinie im System  $\text{Na}_3\text{AsO}_4\text{-Na}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$

$\text{Na}_3\text{AsO}_4$	$\text{Na}_2\text{SO}_4$	$\phi$
[mol/kg]		
1,7008	0	0,45581
1,7016	0	0,45559
1,7027	0	0,45530
1,4777	0,2254	0,47078
1,2640	0,4421	0,48589
1,0652	0,6421	0,50121
0,8697	0,8361	0,51795
0,6909	1,0150	0,53388
0,5077	1,1950	0,55219
0,3350	1,3632	0,57114
0,1646	1,5306	0,59064
<b>Standard</b>	<b><math>\text{Na}_2\text{SO}_4</math></b>	
	1,6940	
	1,6947	
	1,6861	
<b>Mittelwert</b>	1,6916	
<b>aW</b>	0,94567	

## A.2 Isopiestic Untersuchung von Systemen mit Mangan(II)

Tab. A.10 Osmotische Koeffizienten des Systems  $\text{MnCl}_2\text{-MgCl}_2\text{-H}_2\text{O}$

Konzentration $\text{MnCl}_2$ [mol/kg]	Konzentration $\text{MgCl}_2$ [mol/kg]	Osmotischer Koeffizient $\phi$ [ ]
4,9835	0,0000	1,6676
4,9847	0,0000	1,6672
4,9840	0,0000	1,6675
4,4669	0,3859	1,7125
4,0019	0,7273	1,7573
3,4460	1,1347	1,8142
2,9044	1,5241	1,8766
2,3517	1,9170	1,9468
1,7524	2,3420	2,0298
1,2274	2,7059	2,1129
0,6012	3,1353	2,2241
0,0000	3,5447	2,3445
0,0000	3,5486	2,3419
0,0000	3,5455	2,3440

Stammlösung  $\text{CaCl}_2$ : 3,891026762

$a_w$  0,638168217

Tab. A.11 Osmotische Koeffizienten des Systems  $\text{MnCl}_2\text{-CaCl}_2\text{-H}_2\text{O}$  I

Konzentration $\text{MnCl}_2$ [mol/kg]	Konzentration $\text{CaCl}_2$ [mol/kg]	Osmotischer Koeffizient $\phi$ [ ]
0,0000	0,8666	0,5815
0,0000	0,8663	0,5817
0,0000	0,8672	0,5811
1,3282	0,0000	0,6323
1,3270	0,0000	0,6329
1,2274	0,1009	0,6018
1,1229	0,1950	0,5800
0,9841	0,3047	0,5629
0,8313	0,4107	0,5541
0,6836	0,5058	0,5501
0,5082	0,6072	0,5525
0,3318	0,7018	0,5594
0,1680	0,7846	0,5691

Stammlösung  $\text{CaCl}_2$ : 2,793181952

$a_w$  0,775041809

**Tab. A.12** Osmotische Koeffizienten des Systems MnCl<sub>2</sub>-CaCl<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O II

Konzentration MnCl <sub>2</sub> [mol/kg]	Konzentration CaCl <sub>2</sub> [mol/kg]	Osmotischer Koeffizient $\phi$ [ ]
0,0000	0,8666	0,5815
0,0000	0,8663	0,5817
0,0000	0,8672	0,5811
1,3282	0,0000	0,6323
1,3270	0,0000	0,6329
1,2274	0,1009	0,6018
1,1229	0,1950	0,5800
0,9841	0,3047	0,5629
0,8313	0,4107	0,5541
0,6836	0,5058	0,5501
0,5082	0,6072	0,5525
0,3318	0,7018	0,5594
0,1680	0,7846	0,5691

Stammlösung CaCl<sub>2</sub>: 1,834571829

$a_w$  0,87732933

**Tab. A.13** Osmotische Koeffizienten des Systems MnCl<sub>2</sub>-CaCl<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O III

Konzentration MnCl <sub>2</sub> [mol/kg]	Konzentration CaCl <sub>2</sub> [mol/kg]	Osmotischer Koeffizient $\phi$ [ ]
0,0000	0,8666	0,5815
0,0000	0,8663	0,5817
0,0000	0,8672	0,5811
1,3282	0,0000	0,6323
1,3270	0,0000	0,6329
1,2274	0,1009	0,6018
1,1229	0,1950	0,5800
0,9841	0,3047	0,5629
0,8313	0,4107	0,5541
0,6836	0,5058	0,5501
0,5082	0,6072	0,5525
0,3318	0,7018	0,5594
0,1680	0,7846	0,5691

Stammlösung CaCl<sub>2</sub>: 3,196374871

$a_w$  0,725948266

**Tab. A.14** Osmotische Koeffizienten des Systems  $\text{MnCl}_2\text{-CaCl}_2\text{-H}_2\text{O}$  IV

Konzentration $\text{MnCl}_2$ [mol/kg]	Konzentration $\text{CaCl}_2$ [mol/kg]	Osmotischer Koeffizient $\phi$ [ ]
4,5781	0,3403	1,6897
4,2220	0,6366	1,7105
3,8549	0,9358	1,7347
3,2904	1,3905	1,7754
2,7417	1,8251	1,8198
2,1589	2,2790	1,8726
1,5528	2,7404	1,9357
0,7925	3,3116	2,0249
4,9835	0,0000	1,6676
4,9847	0,0000	1,6672
4,9840	0,0000	1,6675

Stammlösung  $\text{CaCl}_2$ : 3,891026762  
 $a_w$  0,638168217

### A.3 Isopiestic Untersuchungen zu Systemen mit Hg(II)

Tab. A.15 Experimentell bestimmte Isoaktivitätslinie im System NaCl-HgCl<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O I

NaCl	HgCl <sub>2</sub>	NaCl (frei, berechnet)	Na <sub>2</sub> HgCl <sub>4</sub> (berechnet)	φ
[mol/kg]				
6,1490	0,1959	5,7572	0,1959	1,29576
6,1894	0,3841	5,4212	0,3841	1,30737
6,2205	0,5783	5,0638	0,5783	1,32193
6,2569	0,7775	4,7019	0,7775	1,33616
6,2946	0,9783	4,3379	0,9783	1,35060
6,3368	1,1828	3,9712	1,1828	1,36470
6,3799	1,4003	3,5793	1,4003	1,38047
6,4260	1,6255	3,1750	1,6255	1,39682
6,4627	1,8496	2,7635	1,8496	1,41585
6,4721	1,8523	2,7675	1,8523	1,41378
6,4672	1,8509	2,7654	1,8509	1,41485
<b>Standard</b>	<b>NaCl</b>			
	6,1246			
	6,1237			
	6,1425			
<b>Mittelwert</b>	<u>6.1303</u>			
<b>a<sub>w</sub></b>	0,75389			

**Tab. A.16** Experimentell bestimmte Isoaktivitätslinie im System NaCl-HgCl<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O II

NaCl	HgCl <sub>2</sub>	NaCl (frei, be- rechnet)	Na <sub>2</sub> HgCl <sub>4</sub> (berechnet)	$\phi$
[mol/kg]				
3,9444	0,1454	3,6536	0,1454	1,12215
3,9808	0,3128	3,3552	0,3128	1,13602
4,0227	0,4681	3,0865	0,4681	1,14676
4,0641	0,6303	2,8036	0,6303	1,15888
4,1069	0,8125	2,4819	0,8125	1,17401
4,1478	0,9869	2,1740	0,9869	1,18889
4,1928	1,1707	1,8513	1,1707	1,20436
4,2470	1,3788	1,4894	1,3788	1,22123
4,2918	1,5730	1,1458	1,5730	1,23945
4,2907	1,5726	1,1456	1,5726	1,23975
4,2921	1,5731	1,1459	1,5731	1,23935
<b>Standard</b>	<b>NaCl</b>	<b>KCl</b>		
	3,9074	4,4390		
	3,9095	4,4394		
	3,9058			
<b>Mittelwert</b>	<u>3,9076</u>	<u>4,4392</u>		
<b>a<sub>w</sub></b>	0,85510			

**Tab. A.17** Experimentell bestimmte Isoaktivitätslinie im System NaCl-HgCl<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O III

NaCl	HgCl <sub>2</sub>	NaCl (frei, berechnet)	Na <sub>2</sub> HgCl <sub>4</sub> (berechnet)	φ
[mol/kg]				
1,8037	0,1150	1,5738	0,1150	0,98206
1,8469	0,2290	1,3889	0,2290	0,98991
1,8907	0,3464	1,1979	0,3464	0,99851
1,9352	0,4735	0,9881	0,4735	1,00973
1,9826	0,6182	0,7461	0,6182	1,02477
2,0279	0,7867	0,4544	0,7867	1,04921
2,0535	0,9057	0,2421	0,9057	1,07138
2,0767	1,0512		<b>HgCl<sub>2</sub>-Überschuss!</b>	
2,0923	1,1978			
2,0912	1,1972			
2,0919	1,1976			
<b>Standard</b>	<b>NaCl</b>	<b>KCl</b>		
	1,7599	1,8818		
	1,7602	1,8815		
	1,7599			
<b>Mittelwert</b>	<u>1,7600</u>	<u>1,8817</u>		
<b>a<sub>w</sub></b>	0,94008			

**Tab. A.18** Experimentell bestimmte Isoaktivitätslinie im System KCl-HgCl<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O I

KCl	HgCl <sub>2</sub>	KCl (frei, berechnet)	K <sub>2</sub> HgCl <sub>4</sub> (berechnet)	$\phi$
[mol/kg]				
4,5095	0,0981	4,3133	0,0981	0,97404
4,5835	0,2012	4,1810	0,2012	0,96915
4,6576	0,3016	4,0545	0,3016	0,96401
4,7427	0,4163	3,9101	0,4163	0,95811
4,8289	0,5309	3,7671	0,5309	0,95206
4,9154	0,6392	3,6370	0,6392	0,94535
5,0068	0,7644	3,4780	0,7644	0,93946
5,0937	0,8934	3,3069	0,8934	0,93493
5,2152	1,0323	3,1506	1,0323	0,92458
5,2105	1,0314	3,1478	1,0314	0,92540
5,2054	1,0304	3,1447	1,0304	0,92631
<b>Standard</b>	<b>NaCl</b>	<b>KCl</b>		
	3,9074	4,4390		
	3,9095	4,4394		
	3,9058			
<b>Mittelwert</b>	<u>3,9076</u>	<u>4,4392</u>		
<b>a<sub>w</sub></b>	0,85510			

**Tab. A.19** Experimentell bestimmte Isoaktivitätslinie im System KCl-HgCl<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O II

KCl	HgCl <sub>2</sub>	KCl (frei, berechnet)	K <sub>2</sub> HgCl <sub>4</sub> (berechnet)	$\phi$
[mol/kg]				
1,9401	0,0857	1,7687	0,0857	0,90389
2,0034	0,1754	1,6525	0,1754	0,89519
2,0682	0,2699	1,5284	0,2699	0,88707
2,1357	0,3657	1,4043	0,3657	0,87816
2,2928	0,5897	1,1134	0,5897	0,85835
2,3851	0,7233	0,9386	0,7233	0,84751
2,4888	0,8693	0,7502	0,8693	0,83485
2,5776	1,0143	0,5489	1,0143	0,82831
2,5784	1,0147	0,5490	1,0147	0,82805
2,5771	1,0142	0,5488	1,0142	0,82847
<b>Standard</b>	<b>NaCl</b>	<b>KCl</b>		
	1,7599	1,8818		
	1,7602	1,8815		
	1,7599			
<b>Mittelwert</b>	<u>1,7600</u>	<u>1,8817</u>		
<b>a<sub>w</sub></b>	0,94008			

**Tab. A.20** Experimentell bestimmte Isoaktivitätslinie im System KCl-HgCl<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O III

KCl	HgCl <sub>2</sub>	KCl (frei, berechnet)	K <sub>2</sub> HgCl <sub>4</sub> (berechnet)	$\phi$
[mol/kg]				
2,8212	0,0851	2,6509	0,0851	0,92753
2,8839	0,1734	2,5371	0,1734	0,92136
2,9480	0,2617	2,4246	0,2617	0,91485
3,0256	0,3668	2,2920	0,3668	0,90677
3,0999	0,4696	2,1608	0,4696	0,89952
3,2698	0,6956	1,8787	0,6956	0,88200
3,3578	0,8137	1,7304	0,8137	0,87335
3,4644	0,9531	1,5583	0,9531	0,86256
3,4649	0,9532	1,5585	0,9532	0,86244
3,4638	0,9529	1,5580	0,9529	0,86271
<b>Standard</b>	<b>KCl</b>			
	2,7599			
	2,7599			
	2,7615			
<b>Mittelwert</b>	2,7604			
<b>a<sub>w</sub></b>	0,91132			

**Tab. A.21** Experimentell bestimmte Isoaktivitätslinie im System  $\text{MgCl}_2\text{-HgCl}_2\text{-H}_2\text{O}$  I

$\text{MgCl}_2$	$\text{HgCl}_2$	$\text{MgCl}_2$ (frei, berechnet)	$\text{MgHgCl}_4$ (berechnet)	$\phi$
[mol/kg]				
2,7357	0	2,7357	0	1,91070
2,7373	0	2,7373	0	1,90958
2,7319	0,1631	2,5688	0,1631	1,95221
2,7289	0,3285	2,4005	0,3285	1,99553
2,7251	0,4894	2,2357	0,4894	2,04030
2,7225	0,6657	2,0568	0,6657	2,09035
2,7206	0,8423	1,8783	0,8423	2,14246
2,7183	1,0034	1,7149	1,0034	2,19278
2,7166	1,3635	1,3531	1,3635	2,31073
2,7180	1,5546	1,1634	1,5546	2,37622
2,7156	1,5532	1,1624	1,5532	2,37830
2,7151	1,5529	1,1622	1,5529	2,37875
<b>Standard</b>	<b>NaCl</b>			
	6,1246			
	6,1237			
	6,1425			
<b>Mittelwert</b>	<u>6,1303</u>			
<b><math>a_w</math></b>	0,75389			

**Tab. A.22** Experimentell bestimmte Isoaktivitätslinie im System  $\text{MgCl}_2\text{-HgCl}_2\text{-H}_2\text{O II}$

$\text{MgCl}_2$	$\text{HgCl}_2$	$\text{MgCl}_2$ (frei, berechnet)	$\text{MgHgCl}_4$ (berechnet)	$\phi$
[mol/kg]				
4,9927	0,2176	4,7751	0,2176	3,12864
4,9609	0,4369	4,5241	0,4369	3,19675
4,9474	0,6362	4,3112	0,6362	3,25077
4,9332	0,8521	4,0812	0,8521	3,31095
4,9183	1,0742	3,8441	1,0742	3,37557
4,9050	1,2878	3,6171	1,2878	3,43933
4,8918	1,5067	3,3851	1,5067	3,50678
4,8794	1,7310	3,1484	1,7310	3,57785
4,8659	1,9532	2,9127	1,9532	3,65217
4,8652	1,9529	2,9123	1,9529	3,65267
4,8662	1,9533	2,9129	1,9533	3,65197
<b>Standard</b>	<b>MgCl<sub>2</sub></b>			
	5,0005			
	4,9987			
	5,0004			
<b>Mittelwert</b>	<u>4,9999</u>			
<b>a<sub>w</sub></b>	0,43520			

**Tab. A.23** Experimentell bestimmte Isoaktivitätslinie im System  $\text{MgCl}_2\text{-HgCl}_2\text{-H}_2\text{O}$  III

$\text{MgCl}_2$	$\text{HgCl}_2$	$\text{MgCl}_2$ (frei, berechnet)	$\text{MgHgCl}_4$ (berechnet)	$\phi$
[mol/kg]				
1,3649	0,0000	1,3649	0,0000	1,2588
1,3643	0,0000	1,3643	0,0000	1,2594
1,3756	0,1583	1,2172	0,1583	1,2989
1,3825	0,2934	1,0891	0,2934	1,3374
1,3956	0,4407	0,9549	0,4407	1,3760
1,4084	0,6249	0,7834	0,6249	1,4317
1,4184	0,7700	0,6484	0,7700	1,4790
1,4297	0,9579	0,4719*	0,9579*	1,5473*
1,4367	1,0914	0,3452	1,0914	1,6015
1,4463	1,2759	0,1704	1,2759	1,6828
1,4532	1,4580	**		
1,4530	1,4578			
1,4532	1,4580			
Standard	KCl			
	2,7599			
	2,7599			
	2,7615			
Mittelwert	2,7604			
aW	0,91132			

\* ab dieser Konzentration ist die freie Cl-Konzentration unter 1 mol/kg.  
Es ist nicht sicher, ob hier nur noch  $\text{HgCl}_4^{2-}$  vorliegt.

\*\*ab dieser Lösung ist die ausschließliche Bildung von  $\text{HgCl}_4^{2-}$   
stöchiometrisch nicht mehr möglich

#### A.4 Isopiestic Untersuchungen an Systemen mit Cu(II)

Tab. A.24 Experimentell bestimmte Isoaktivitätslinien im System  $\text{CuSO}_4\text{-MgSO}_4\text{-H}_2\text{O I}$

$\text{CuSO}_4$	$\text{MgSO}_4$	$\phi$	$\text{CuSO}_4$	$\text{MgSO}_4$	$\phi$
[mol/kg]			[mol/kg]		
1,4031	0	0,24989	1,0901	0	0,23778
1,4027	0	0,24996	1,0895	0	0,23790
1,4035	0	0,24983	1,0900	0	0,23780
1,2913	0,1009	0,26132	1,0039	0,0783	0,24850
1,1840	0,1983	0,27324	0,9079	0,1643	0,26179
1,0839	0,2880	0,28555	0,8373	0,2272	0,27256
0,9722	0,3902	0,30039	0,7640	0,2937	0,28457
0,8677	0,4845	0,31589	0,6721	0,3751	0,30150
0,7526	0,5882	0,33500	0,5940	0,4453	0,31737
0,6562	0,6757	0,35273	0,5157	0,5172	0,33475
0,5652	0,7574	0,37149	0,4469	0,5782	0,35213
0,4769	0,8371	0,39157	0,3682	0,6478	0,37451
0,3728	0,9310	0,41827	0,2891	0,7192	0,39958
0,2767	1,0174	0,44642	0,2178	0,7827	0,42550
0,1861	1,0997	0,47640	0,1422	0,8497	0,45711
0,0924	1,1834	0,51257	0,0684	0,9160	0,49237
0,0000	1,2668	0,55356	0,0000	0,9784	0,52983
0,0000	1,2652	0,55424	0,0000	0,9776	0,53028
0,0000	1,2650	0,55434	0,0000	0,9764	0,53093
<b>Standard</b>	<b>NaCl</b>		<b>Standard</b>	<b>NaCl</b>	
	0,7546			0,5610	
	0,7549			0,5618	
	0,7550			0,5591	
	0,7560			0,5616	
	0,7559			0,5638	
	0,7548			0,5610	
<b><u>Mittelwert</u></b>	<b><u>0,7552</u></b>		<b><u>Mittelwert</u></b>	<b><u>0,5614</u></b>	
<b><math>a_w</math></b>	0,97505		<b><math>a_w</math></b>	0,98150	

**Tab. A.25** Experimentell bestimmte Isoaktivitätslinien im System  $\text{CuSO}_4\text{-MgSO}_4\text{-H}_2\text{O II}$

<b>CuSO<sub>4</sub></b>	<b>MgSO<sub>4</sub></b>	<b>φ</b>
<b>[mol/kg]</b>		
0	0,6731	0,51858
0	0,6729	0,51875
0	0,6728	0,51885
0,0471	0,6318	0,48079
0,1001	0,5850	0,44452
0,1454	0,5447	0,41783
0,1899	0,4973	0,70200
0,2508	0,4510	0,36643
0,2989	0,4082	0,34694
0,3586	0,3550	0,32560
0,4124	0,3061	0,30868
0,4127	0,3061	0,30850
0,4590	0,2650	0,29509
0,5284	0,2026	0,27718
0,5726	0,1628	0,26687
0,6462	0,0973	0,25119
0,6883	0,0603	0,24294
0,7542	0	0,23141
0,7545	0	0,23133
0,7549	0	0,23121
<b>Standard</b>	<b>NaCl</b>	
	0,3783	
	0,3793	
	0,3796	
	0,3776	
	0,3800	
	0,3794	
<b><u>Mittelwert</u></b>	<b><u>0,3790</u></b>	
<b>a<sub>w</sub></b>	0,98750	

**Tab. A.26** Experimentell bestimmte Isoaktivitätslinien im System  $\text{CuCl}_2\text{-CaCl}_2\text{-H}_2\text{O}$

$\text{CuCl}_2$ [mol/kg]	$\text{CaCl}_2$	$\phi$	$\text{CuCl}_2$ [mol/kg]	$\text{CaCl}_2$	$\phi$
2,2401	0	1,08098	4,0475	0	1,16496
2,2440	0	1,07910	4,0587	0	1,16174
2,2437	0	1,07923	4,0400	0	1,16713
1,9873	0,2161	1,09898	3,5795	0,3505	1,19982
1,7071	0,4495	1,12284	3,1915	0,6408	1,23037
1,5179	0,6081	1,13898	2,7673	0,9546	1,26686
1,2267	0,8493	1,16644	2,2929	1,2926	1,31508
0,9987	1,0345	1,19098	1,8356	1,6106	1,36823
0,7447	1,2408	1,21957	1,3952	1,9100	1,42658
0,4952	1,4408	1,25083	1,0347	2,1471	1,48190
0,3315	1,5714	1,27252	0,4299	2,5305	1,59279
			0	2,7930	1,68824
			0	2,7935	1,68789
			0	2,7926	1,68847
<b>Standard</b>	<b>CaCl2</b>		<b>Standard</b>	<b>CaCl2</b>	
	1,8334			2,7930	
	1,8332			2,7935	
	1,8356			2,7926	
	1,8361			2,7936	
				2,7933	
<b>Mittelwert</b>	<b>1,8346</b>		<b>Mittelwert</b>	<b>2,7932</b>	
<b>a<sub>w</sub></b>	0,87733		<b>a<sub>w</sub></b>	0,77504	

## A.5 Löslichkeitsversuche in Systemen mit Gips

Tab. A.27 Löslichkeit von Gips in  $\text{CoSO}_4$ -Lösungen

$\text{CoSO}_4$ [mol/kg]	$\text{CaSO}_4$	Dichte [kg/l]	Phase
0,169	0,0114	1,0267	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
0,348	0,0120	1,0564	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
0,536	0,0121	1,0885	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
0,735	0,0121	1,1223	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
0,946	0,0118	1,1584	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
1,170	0,0112	1,1971	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
1,407	0,0094	1,2601	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
1,660	0,0078	1,3113	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
1,874	0,0077	1,3242	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
2,071	0,0077	1,3218	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
2,218	0,0080	1,3218	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Tab. A.28 Löslichkeit von Gips in  $\text{CuSO}_4$ -Lösungen

$\text{CuSO}_4$ [mol/kg]	$\text{CaSO}_4$	Dichte [kg/l]	Phase
0,1146	0,01170	1,0170	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
0,2334	0,01187	1,0363	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
0,3568	0,01217	1,0459	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
0,4849	0,01250	1,0741	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
0,6181	0,01317	1,0942	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
0,7567	0,01308	1,1149	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
0,9009	0,01308	1,1360	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
1,0512	0,01304	1,1578	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
1,1761	0,01284	1,1762	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
1,2889	0,01275	1,1919	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
1,3716	0,01278	1,2033	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

**Tab. A.29** Löslichkeit von Gips in  $\text{MnSO}_4$ -Lösungen

$\text{MnSO}_4$ [mol/kg]	$\text{CaSO}_4$	Dichte [kg/l]	Phase
0,270	0,01080	1,0365	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
0,564	0,01143	1,0761	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
0,884	0,01169	1,1170	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
1,233	0,01163	1,1621	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
1,616	0,01076	1,2065	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
2,039	0,00978	1,2549	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
2,508	0,00838	1,3065	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
3,030	0,00683	1,3608	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
3,493	0,00560	1,4060	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
3,936	0,00467	1,4475	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
4,277	0,00396	1,4783	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

**Tab. A.30** Löslichkeit von Gips in  $\text{NiSO}_4$ -Lösungen

$\text{NiSO}_4$ [mol/kg]	$\text{CaSO}_4$	Dichte [kg/l]	Phase
2,502	0,0065	1,3865	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
2,332	0,0072	1,3626	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
2,104	0,0083	1,3295	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
1,858	0,0094	1,2928	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
1,569	0,0105	1,2521	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
1,300	0,0117	1,2085	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
1,048	0,0122	1,1694	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
0,812	0,0125	1,132	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

**A.6 Löslichkeitsversuche in den Systemen mit Quecksilber(II)chlorid**

**Tab. A.31** Phasengleichgewicht im System NaCl-HgCl<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O bei 25 °C

NaCl [mol/kg]	HgCl <sub>2</sub>	Dichte [kg/l]	Phase
0,9043	1,2100	1,2832	HgCl <sub>2</sub>
1,8843	2,1737	1,4965	HgCl <sub>2</sub>
2,7018	3,0594	1,6778	HgCl <sub>2</sub>
3,6664	4,0413	1,8343	HgCl <sub>2</sub>
4,5704	4,8735	1,9884	HgCl <sub>2</sub>
5,2381	5,5538	2,1051	HgCl <sub>2</sub>
5,9007	6,0902	2,1914	HgCl <sub>2</sub>
6,5811	6,8673	2,2856	HgCl <sub>2</sub>
6,7740	1,9338	1,5480	NaCl
6,9779	2,7223	1,6983	NaCl
7,0208	3,4256	1,8376	NaCl
7,5686	4,0399	1,9530	NaCl

**Tab. A.32** Phasengleichgewicht im System MgCl<sub>2</sub>-HgCl<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O bei 25 °C

MgCl <sub>2</sub> [mol/kg]	HgCl <sub>2</sub>	Dichte [kg/l]	Phase
0,2594	0,9223	1,1786	HgCl <sub>2</sub>
0,5622	1,4778	1,2946	HgCl <sub>2</sub>
0,8688	2,5364	1,3867	HgCl <sub>2</sub>
1,4721	3,3626	1,6595	HgCl <sub>2</sub>
2,6259	6,1554	1,8203	HgCl <sub>2</sub>
2,8754	6,8201	1,9364	HgCl <sub>2</sub>
2,9184	6,1916	2,0853	HgCl <sub>2</sub>
3,3942	7,1362	2,1956	HgCl <sub>2</sub>
4,9100	11,8519	2,2979	HgCl <sub>2</sub>
4,4500	9,7445	2,3733	unklar
4,5699	9,2218	2,3401	unklar
5,2967	0,5250	1,4660	unklar
5,0989	1,0899	1,6142	unklar
4,4946	1,6590	1,8570	unklar
6,0694	2,9921	1,7240	unklar

**A.7 Löslichkeitsversuche in den Systemen mit Kupfer(I)chlorid**

**Tab. A.33** Phasengleichgewicht im System  $\text{MgCl}_2\text{-CuCl-H}_2\text{O}$  bei 25 °C

<b>MgCl<sub>2</sub></b> <b>[mol/kg]</b>	<b>CuCl</b>	<b>Dichte</b> <b>[kg/l]</b>	<b>Phase</b>
0,0853	0,0160	1,0062	CuCl
0,301	0,0446	1,0242	CuCl
0,688	0,119	1,0590	CuCl
1,325	0,288	1,0879	CuCl
1,476	0,422	1,1347	CuCl
1,956	0,691	1,1843	CuCl
2,491	1,071	1,2378	CuCl
3,024	1,545	1,2925	CuCl
3,534	1,836	1,3440	CuCl
4,322	2,835	1,4483	CuCl
4,623	3,025	1,4931	CuCl
4,888	3,332	1,5382	CuCl

**Tab. A.34** Phasengleichgewicht im System  $\text{KCl-CuCl-H}_2\text{O}$  bei 25 °C

<b>KCl</b> <b>[mol/kg]</b>	<b>CuCl</b>	<b>Dichte</b> <b>[kg/l]</b>	<b>Phase</b>
0,3300	0,03471	1,0143	CuCl
0,9516	0,0859	1,045	CuCl
2,1137	0,2925	1,1071	CuCl
2,9547	0,7291	1,1669	CuCl
4,7779	1,1250	1,2444	$\text{KCuCl}_3?$
4,8702	0,4947	1,2221	$\text{KCuCl}_3?+\text{KCl}_?$
4,9079	0,7047	1,2195	?
5,0560	0,5138	1,2228	?
5,1344	0,5157	1,2228	?



## B Faktoranalytische Trennung überlagerter Spektren

### B.1 Einleitung

#### Glossar

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

#### 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
$W$	Anzahl der Wellenlängen

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 die ihre Konzentrationen einfach durch Anwendung des Lambert-Beerschen Gesetzes

$$a_{well} = \sum_{spez} \varepsilon_{well,spez} c_{spez}$$

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, mit dem Ziel ihre wesentlichen Hauptkomponenten (Speziesspektren) zu identifizieren und zu quantifizieren (Spezieskonzentrationen). Der folgende Abschnitt erläutert das bei uns eingesetzte Verfahren der Evolving Factor Analysis.

## B.2 Mathematische Behandlung spektrometrischer Messungen

Jedes Messspektrum lässt sich als Vektor  $\mathbf{a}$  beschreiben, das aus den Signalstärken  $a$  (Absorptionen oder Intensitäten) bei den Frequenzen *well* (oder  $w$ ) besteht:

$$\bar{\mathbf{a}} = [\mathbf{a}_1, \dots, \mathbf{a}_{well}, \dots, \mathbf{a}_W]^T \quad (\text{B.1})$$

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

$$\mathbf{A} = [\bar{\mathbf{a}}_1, \dots, \bar{\mathbf{a}}_{mess}, \dots, \bar{\mathbf{a}}_M]^T \quad (\text{B.2})$$

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  $\varepsilon$ , bei Raman-Messungen ein spezifischer Lichtstreuungskoeffizient  $j$ .

$$\mathbf{a}_{well, spez} = \varepsilon_{well, spez} \mathbf{C}_{spez} \quad (\text{B.3})$$

$$i_{well, spez} = j_{well, spez} c_{spez} \quad (B.4)$$

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.

$$\vec{c} = [c_1, \dots, c_{spez}, \dots, c_S]^T \quad (B.5)$$

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

$$a_{well} = \sum_{spez} \varepsilon_{well, spez} c_{spez} \quad (B.6)$$

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

$$\mathbf{A} = \mathbf{E}\mathbf{C} \quad (B.7)$$

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 unbekanntem Matrizes **E** und **C** zu finden, mit der sich die Messspektren **A** erklären lassen.

### B.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 die sich Banden der verschiedenen 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  $\mathbf{A}$  zu finden.

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

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:

$$\mathbf{A}_{W \times M} = \hat{\mathbf{E}}_{W \times M} \hat{\mathbf{C}}_{M \times M} \quad (\text{B.8})$$

Dabei enthält  $\hat{\mathbf{E}}_{W \times M}$  die orthogonalen Spalten-Eigenvektoren, und  $\hat{\mathbf{C}}_{M \times M}$  die ebenfalls orthogonalen Zeilen-Eigenvektoren. „Abstrakte Form“ bedeutet, dass die Matrizes  $\hat{\mathbf{E}}_{W \times M}$  und  $\hat{\mathbf{C}}_{M \times M}$  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:

$$\underset{W \times M}{\mathbf{A}} = \underset{W \times M}{\mathbf{U}} \underset{M \times M}{\mathbf{S}} \underset{M \times M}{\mathbf{V}} \quad (\text{B.9})$$

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

Hierbei gilt, dass:

$$\underset{W \times M}{\hat{\mathbf{E}}} = \underset{W \times M}{\mathbf{U}} \underset{M \times M}{\mathbf{S}} \quad (\text{B.10})$$

und

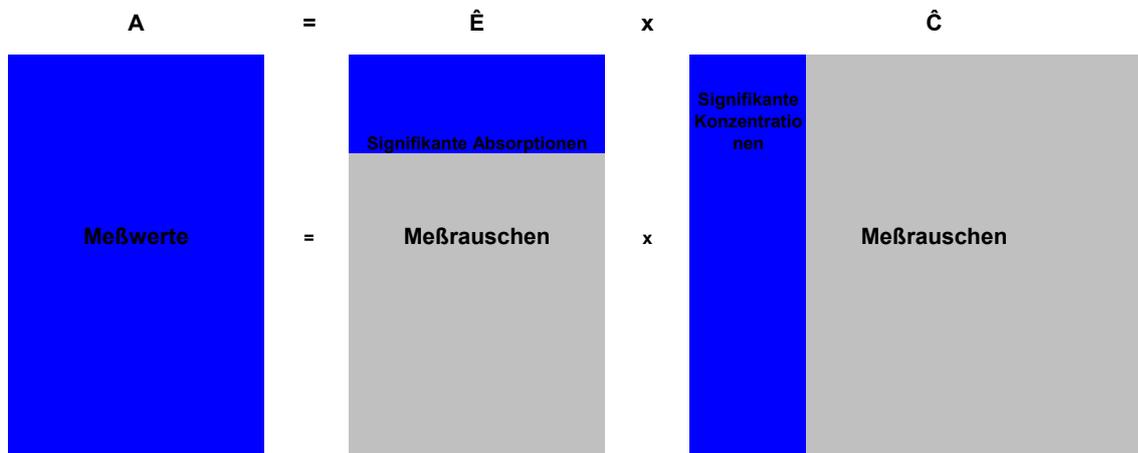
$$\underset{M \times M}{\hat{\mathbf{C}}} = \underset{M \times M}{\mathbf{V}} \quad (\text{B.11})$$

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  $\mathbf{A}$  widerzugeben. 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  $\hat{\mathbf{E}}$  und

$\hat{\mathbf{C}}$  auf  $\bar{\mathbf{E}}$  und  $\bar{\mathbf{C}}$ . Die obige Gleichung reduziert sich damit auf

$$\bar{\mathbf{A}}_{W \times M} = \bar{\mathbf{E}}_{W \times S} \bar{\mathbf{C}}_{S \times M} = \bar{\mathbf{U}}_{W \times S} \bar{\mathbf{S}}_{S \times S} \bar{\mathbf{V}}_{S \times M} \quad (\text{B.12})$$

ohne dass auf Seiten der Absorptionsmatrix signifikante Information verloren ginge. Abb. B.1 verdeutlicht nochmals den Zusammenhang.



**Abb. B.1** Reduktion der abstrakten Absorptions- und Konzentrationsmatrizes auf ihre jeweils signifikanten Anteile.

Wieviele 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 überschreitet. Eine gute Übersicht zu möglichen Verfahren findet sich in MALINOWSKI (1991). In Wotan wurden das  $\chi^2$ -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  $\pm 1$  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 Matrizen  $\hat{\mathbf{E}}$  und  $\hat{\mathbf{C}}$  auf die rauschfreien  $\bar{\mathbf{E}}$  und  $\bar{\mathbf{C}}$  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.

#### **B.4 Transformation der abstrakten Eigenvektoren in physikalisch sinnvolle Spektrenvektoren: Evolving Factor Analysis (EFA)**

Wenn ein Satz von Messspektren eine innerer Reihenfolge enthält, wie zunehmende Ligand-Konzentrationen oder stetig steigender pH-Wert, so bietet sich als Auswertungsmethode die *evolving factor analysis* (Entwickelnde Faktoranalyse) an. Sie wurde von GAMPP et al. (1985ff.) 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 Liganden-Konzentration 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. (1985a,b) konnten zeigen, dass ein Zusammenhang zwischen solch typischer Konzentrationsverläufen und der Entwicklung der Eigenwerte besteht. Hierzu werden die Messspektren nach den Liganden-Konzentrationen sortiert und die Faktoranalyse schrittweise durchgeführt:

1. Man beginnt mit den beiden Lösungen kleinster Liganden-Konzentration und bestimmt die Eigenwerte der Kovarianzmatrix  $\mathbf{A}^T \mathbf{A}$ , dann wird die Lösung der nächst höheren Liganden-Konzentration 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 Liganden-Konzentration beginnend (Rückwärts-EFA) (Abb. B.2 oben).
3. Nun werden die Entwicklung des Eigenwertes  $j$  aus der Vorwärts-Prozedur und des Eigenwertes  $S+1-j$  aus der Rückwärts-Prozedur übereinander aufgetragen. Bei fünf relevanten Spezies sind dies z.B. die Eigenwerte 2 (Vorwärts) und die Eigenwerte 4 (Rück-

wärts). Die beiden zueinander gehörigen Werte bei einem Messpunkt werden verglichen und der jeweils kleinere Wert übernommen (Abb. B.2 Mitte). So wird schrittweise für jeden Eigenvektor ein Profil gewonnen (Abb. B.2 unten).

- Die Profile bilden die Startwerte für die abstrakten Spezieskonzentrationen  $ce_s$ . 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 allein-stehende Vektoren dar, für die weder Eigenwert noch Eigenvektor bestimmt werden kann. Gegenüber der Konzentrationsmatrix  $\mathbf{C}$  fehlen der Matrix  $\mathbf{Ce}$  also die erste und die letzte Spalte. Zur Matrix  $\mathbf{Ce}$  gehört die in gleicher Weise reduzierte Absorptionsmatrix

$$\mathbf{Ax}_{W \times (M-2)}$$

- Zur Stabilisierung der Rechnungen hat sich die Einführung einer Diskriminierungsmatrix  $\mathbf{D}$  bewährt. Ihre Dimension entspricht der Konzentrationsmatrix  $\mathbf{Ce}$  ( $S \times M-2$ ). Sie enthält an all jenen Positionen eine Eins, bei der der ermittelte Eigenwert über einem kritischen Signifikanzniveau  $\tau$  liegt und damit als signifikant angesehen wird, sonst steht 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.

$$d_{s,m} = \begin{cases} 1 & ce_{s,m} > \tau \\ 0 & ce_{s,m} < \tau \end{cases} \quad (\text{B.13})$$

- Jedes Profil (jede Zeile in  $\mathbf{Ce}$ ) wird nun so normiert, dass sein Maximum Eins entspricht. Man erhält so die Elemente  $ca$  der profilnormierten Matrix  $\mathbf{Ca}$  ( $S \times M-2$ ):

$$ca_{s,m} = \max(ce_{s,1}, \dots, ce_{s,m}, \dots, ce_{s,M}) \quad (\text{B.14})$$

- Die molaren Konzentrationen  $cn_{s,m}$  der Spezies  $s$  bei der Messung  $m$  in der Matrix  $\mathbf{Cn}$  lassen sich aus der Matrix  $\mathbf{Ca}$  mithilfe der bekannten Gesamtkonzentrationen  $ctot$  gewinnen

$$cn_{s,m} = \frac{ca_{s,m}}{\sum_s ca_{s,m}} ctot_m \quad (\text{B.15})$$

8. Mit der erhaltenen Konzentrationsmatrix  $\mathbf{Cn}$  liegt nun ein guter Startwert für die folgenden Optimierungen vor. Aus ihr lässt sich gemäß

$$\mathbf{Ax} = \mathbf{ECn} \quad (\text{B.16})$$

$$\mathbf{E} = \mathbf{Ax} \mathbf{Cn}^T (\mathbf{Cn} \mathbf{Cn}^T)^{-1} \quad (\text{B.17})$$

die Koeffizientenmatrix  $\mathbf{E}$  gewinnen.

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

$$\mathbf{A} = \mathbf{EC} \quad (\text{B.18})$$

$$(\mathbf{E}^T \mathbf{E})^{-1} \mathbf{E}^T \mathbf{A} = \mathbf{C} \quad (\text{B.19})$$

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

11. Die Residuenmatrix  $\mathbf{R}$ , die die Abweichung zwischen berechneten und gemessenen Signalstärken beschreibt, erhält man aus folgender Differenz:

$$\mathbf{R} = \mathbf{A} - \mathbf{EC} \quad (\text{B.20})$$

Die Gesamtabweichung wird mit der Fehlerquadratsumme  $\mathbf{FQS}$  ausgedrückt und berechnet sich aus der Summe der Quadrate aller Elemente von  $\mathbf{R}$ :

$$\mathbf{FQS} = \sum_w \sum_m r_{w,m}^2 \quad (\text{B.21})$$

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

$$\mathbf{Rs} = \mathbf{A} - \mathbf{U} \mathbf{S} \mathbf{V} \quad (\text{B.22})$$

$\begin{matrix} W \times M & W \times M & W \times S & S \times S & S \times M \end{matrix}$

$$\mathbf{RS} = \sum_w \sum_m rs_{w,m}^2 \quad (\text{B.23})$$

Die Fehlerquadratsumme kann nicht kleiner als die Rauschstärke werden.

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

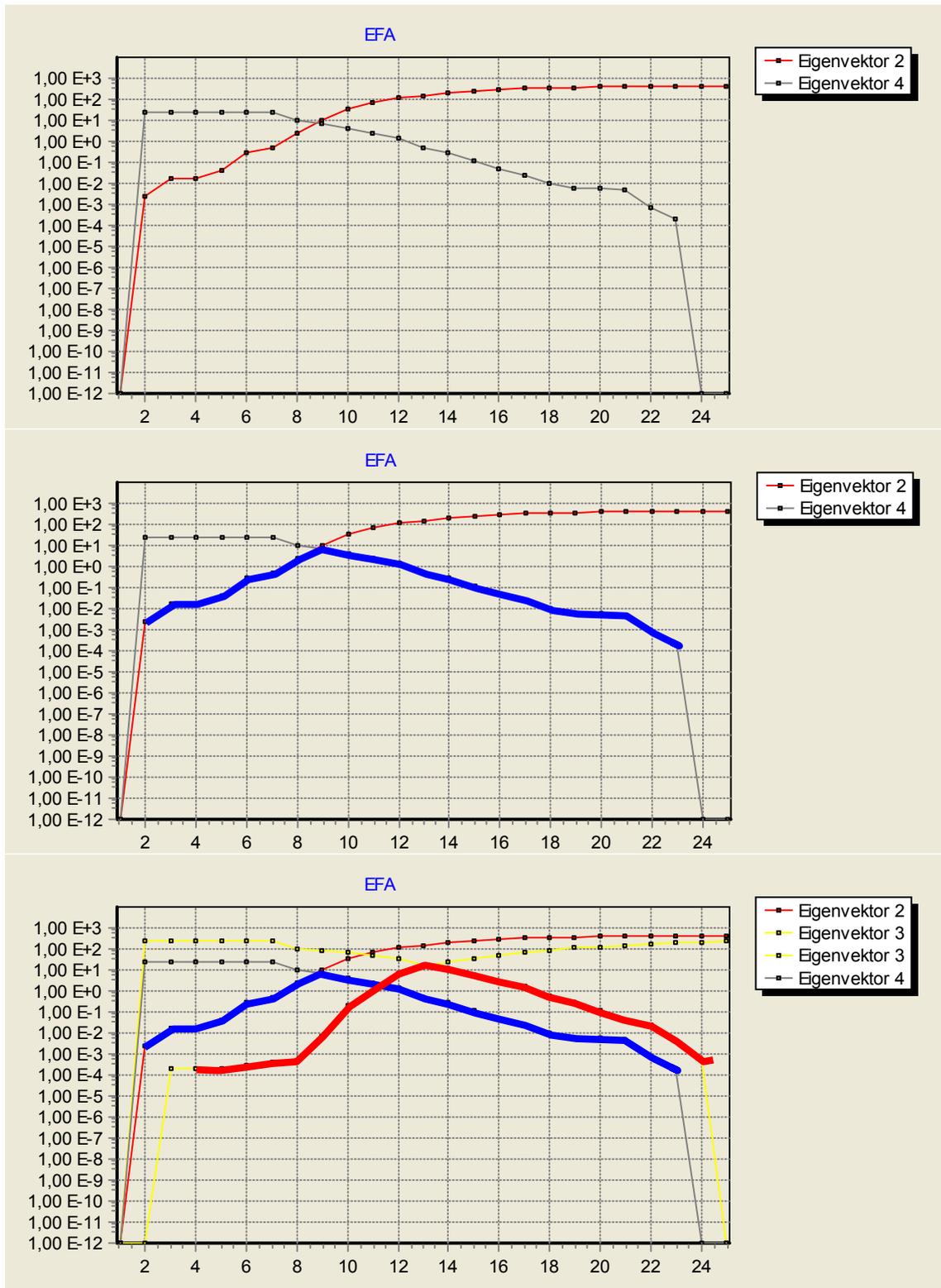
Zunächst wird der gegenwärtige Optimierungsstand beim Schleifendurchlauf  $n$  gesichert. Er beinhaltet die Matrix  $\mathbf{Ca}_n$ . Die Spezieskonzentrationen  $ca_i$  werden auf die bekannte Gesamtkonzentration der Metallkerns  $c_k$  normiert:

$$ca_i := \frac{ca_i}{\sum_s v_{k,s} ca_s} c_{k,tot} \quad (\text{B.24})$$

Anschließend wird die neue Absorptionsmatrix berechnet

$$\mathbf{A} = \mathbf{E}\mathbf{C}\mathbf{a} \quad (\text{B.25})$$

$$\mathbf{E}_{n+1} = \mathbf{A}\mathbf{C}\mathbf{a}_n^T (\mathbf{C}\mathbf{a}_n \mathbf{C}\mathbf{a}_n^T)^{-1} \quad (\text{B.26})$$



**Abb. B.2** Evolving Factor Analysis: Schrittweises Hinzufügen weiterer Faktoren

Die neue Absorptionsmatrix wird anschließend bereinigt. Alle negativen Absorptionskoeffizienten werden auf Null gesetzt. Das Programm erlaubt an dieser Stelle die Berücksichti-

gung 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 in der jeweiligen Messung nicht signifikant sind. Es gilt

$$\hat{e}_{w,s}(m) = e_{w,s} d_{s,m} \quad (\text{B.27})$$

Nun erfolgt werden für jede einzelne Messung diejenigen Spezies aus

Ausgehend von Gleichung (1) mit dem rauschfreien Faktormatrixprodukt  $\overline{USV}$

$$\overline{\mathbf{A}} = \overline{\mathbf{E}} \overline{\mathbf{C}} = \overline{\mathbf{U}} \overline{\mathbf{S}} \overline{\mathbf{V}}$$

$W \times M$      $W \times S \ S \times M$      $W \times S \ S \times S \ S \times M$

werden mit der reduzierten und diskrimierten Absorptionsmatrix  $\hat{\mathbf{E}}(\mathbf{m})$  für jede einzelne Messung die dazugehörigen Spezieskonzentrationen berechnet

$$\mathbf{Ca} = \left( \hat{\mathbf{E}}(\mathbf{m})^T \hat{\mathbf{E}}(\mathbf{m}) \right)^{-1} \hat{\mathbf{E}}(\mathbf{m})^T \overline{\mathbf{USV}} \quad (\text{B.28})$$

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  $\mathbf{Ca}$  vor. Sie wird nun von allen negativen Werten befreit. Entfernt werden auch alle Werte, die ausgehend vom Konzentrationsmaximum jenseits von negativen Werten liegen. Mithilfe der berechneten Absorptionsmatrix  $\hat{\mathbf{A}}$

$$\hat{\mathbf{A}} = \mathbf{E} \mathbf{Ca} \quad (\text{B.29})$$

wird die Residuenmatrix der Optimierungsschleife  $n$  berechnet:

$$\mathbf{R}(n) = \mathbf{A} - \mathbf{E} \mathbf{C} \mathbf{a} \quad (\text{B.30})$$

Die Optimierung ist beendet, wenn die Fehlerquadratsumme

$$FQS(n) = \sum_w \sum_m r(n)_{w,m}^2 \quad (\text{B.31})$$

nicht mehr kleiner wird.



## Abbildungsverzeichnis

Abb. 2.1	Schematischer Aufbau eines isopiastischen Topfes .....	4
Abb. 3.1	Dissoziation der Chromsäure(VI) in verdünnten Chromat- lösungen ( $c_{\text{CrO}_4} = 0,01 \text{ mol/kg}$ ) .....	11
Abb. 3.2	Experimentelle und berechnete osmotische Koeffizienten im System $\text{Na}_2\text{CrO}_4\text{-H}_2\text{O}$ bei $25^\circ\text{C}$ .....	12
Abb. 3.3	Die Löslichkeitskurve des Systems $\text{Na-CrO}_4\text{-H}_2\text{O}$ .....	12
Abb. 3.4	Experimentelle und berechnete osmotische Koeffizienten im System $\text{K}_2\text{CrO}_4\text{-H}_2\text{O}$ bei $25^\circ\text{C}$ .....	14
Abb. 3.5	Experimentelle und berechnete osmotische Koeffizienten im System $\text{MgCrO}_4\text{-H}_2\text{O}$ bei $25^\circ\text{C}$ .....	16
Abb. 3.6	Phasengleichgewicht im System $\text{Na}_2\text{CrO}_4\text{-K}_2\text{CrO}_4\text{-H}_2\text{O}$ bei $25^\circ\text{C}$ .....	20
Abb. 3.7	Phasengleichgewicht im System $\text{Na}_2\text{CrO}_4\text{-MgCrO}_4\text{-H}_2\text{O}$ bei $25^\circ\text{C}$ .....	21
Abb. 3.8	Phasengleichgewicht im System $\text{Na}_2\text{CrO}_4\text{-CaCrO}_4\text{-H}_2\text{O}$ bei $25^\circ\text{C}$ .....	22
Abb. 3.9	Phasengleichgewicht im System $\text{NaCl-Na}_2\text{CrO}_4\text{-H}_2\text{O}$ bei $25^\circ\text{C}$ .....	23
Abb. 3.10	Phasengleichgewicht im System $\text{Na-CrO}_4\text{-SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ bei $25^\circ\text{C}$ .....	24
Abb. 3.11	Das Phasengleichgewicht im System $\text{K-Mg-CrO}_4\text{-H}_2\text{O}$ bei $25^\circ\text{C}$ .....	25
Abb. 3.12	Phasengleichgewicht im System $\text{K-Ca-CrO}_4\text{-H}_2\text{O}$ bei $25^\circ\text{C}$ .....	26
Abb. 3.13	Phasengleichgewicht im System $\text{K}_2\text{CrO}_4\text{-KCl-H}_2\text{O}$ bei $25^\circ\text{C}$ .....	27
Abb. 3.14	Phasengleichgewicht im System $\text{K-CrO}_4\text{-SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ bei $25^\circ\text{C}$ .....	28
Abb. 3.15	Phasengleichgewicht im System $\text{Mg-Ca-CrO}_4\text{-H}_2\text{O}$ bei $25^\circ\text{C}$ .....	29
Abb. 3.16	Phasengleichgewicht im System $\text{Mg-CrO}_4\text{-SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ bei $25^\circ\text{C}$ ....	30
Abb. 4.1	Experimentelle und berechnete osmotische Koeffizienten im System $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7\text{-H}_2\text{O}$ bei $25^\circ\text{C}$ .....	34
Abb. 4.2	Experimentelle und berechnete osmotische Koeffizienten im System $\text{Na-Cr}_2\text{O}_7\text{-H}_2\text{O}$ bei $25^\circ\text{C}$ .....	35
Abb. 4.3	Vergleich der osmotischen Koeffizienten von $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7\text{-}$ und $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7\text{-}$ Lösungen.....	36

Abb. 4.4	Experimentelle und berechnete osmotische Koeffizienten im System $\text{MgCr}_2\text{O}_7\text{-H}_2\text{O}$ bei 25 °C .....	38
Abb. 4.5	Phasengleichgewicht im System $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7\text{-Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7\text{-H}_2\text{O}$ bei 25 °C .....	40
Abb. 4.6	Phasengleichgewicht im System $\text{Na-Mg-Cr}_2\text{O}_7\text{-H}_2\text{O}$ bei 25 °C ....	40
Abb. 4.7	Phasengleichgewicht im System $\text{Na-Cr}_2\text{O}_7\text{-Cl-H}_2\text{O}$ bei 25 °C .....	41
Abb. 4.8	Phasengleichgewicht im System $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7\text{-Na}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ bei 25 °C .....	42
Abb. 4.9	Phasengleichgewicht im System $\text{K-Cr}_2\text{O}_7\text{-Cl-H}_2\text{O}$ bei 25 °C .....	43
Abb. 4.10	Phasengleichgewicht im System $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7\text{-K}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ bei 20 und 25 °C.....	44
Abb. 4.11	Phasengleichgewicht im System $\text{Mg-Cr}_2\text{O}_7\text{-Cl-H}_2\text{O}$ bei 25 °C.....	45
Abb. 4.12	Phasengleichgewicht im System $\text{Mg-Cr}_2\text{O}_7\text{-SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ bei 25 °C .....	46
Abb. 4.13	Phasengleichgewicht im System $\text{Ca-K-Cr}_2\text{O}_7\text{-H}_2\text{O}$ bei 25 °C .....	47
Abb. 4.14	Phasengleichgewicht im System $\text{CaCr}_2\text{O}_7\text{-CaCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ bei 25 °C .....	48
Abb. 5.1	Experimentelle und berechnete osmotische Koeffizienten von $\text{MnCl}_2$ -Lösungen bei 25 °C .....	52
Abb. 5.2	Experimentelle und berechnete osmotische Koeffizienten von $\text{MnCl}_2$ -Lösungen bei 25 °C. Hier: Konzentrationsbereich 0 – 2 mol/kg.....	52
Abb. 5.3	Experimentelle und berechnete osmotische Koeffizienten von $\text{MnSO}_4$ -Lösungen bei 25 °C. Hier: Konzentrationsbereich 0-5 mol/kg.....	54
Abb. 5.4	Experimentelle und berechnete osmotische Koeffizienten von $\text{MnSO}_4$ -Lösungen bei 25 °C. Hier: Konzentrationsbereich 0-2 mol/kg.....	55
Abb. 5.5	Experimentelle und berechnete Aktivitätskoeffizienten von $\text{MnSO}_4$ -Lösungen bei 25 °C.....	55
Abb. 5.6	Phasengleichgewicht im System $\text{MnCl}_2\text{-NaCl-H}_2\text{O}$ bei 25 °C.....	58
Abb. 5.7	Phasengleichgewicht im System $\text{MnCl}_2\text{-KCl-H}_2\text{O}$ bei 25 °C.....	60
Abb. 5.8	Phasengleichgewicht im System $\text{MnCl}_2\text{-MgCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ bei 25 °C .....	61
Abb. 5.9	Phasengleichgewicht im System $\text{MnCl}_2\text{-CaCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ bei 25 °C .....	62

Abb. 5.10	Phasengleichgewicht im System $\text{MnSO}_4\text{-Na}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ bei 25 °C .....	64
Abb. 5.11	Phasengleichgewicht im System $\text{MnSO}_4\text{-K}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ bei 25 °C ...	65
Abb. 5.12	Phasengleichgewicht im System $\text{MnSO}_4\text{-K}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ bei 0 – 40 °C .....	66
Abb. 5.13	Phasengleichgewicht im System $\text{MnSO}_4\text{-K}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ bei 0 – 40 °C, erste Parameterbestimmung .....	67
Abb. 5.14	Phasengleichgewicht im System $\text{MnSO}_4\text{-MgSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ bei 25 °C .....	68
Abb. 5.15	Phasengleichgewicht im System $\text{MnSO}_4\text{-CaSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ bei 25 °C .....	69
Abb. 5.16	Phasengleichgewicht im System $\text{MnCl}_2\text{-MnSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ bei 25 °C .....	70
Abb. 6.1	Experimentelle und berechnete osmotische Koeffizienten wässriger $\text{CoCl}_2$ -Lösungen .....	74
Abb. 6.2	Experimentelle und berechnete osmotische Koeffizienten von $\text{CoSO}_4$ -Lösungen .....	76
Abb. 6.3	Experimentelle und berechnete Aktivitätskoeffizienten von $\text{CoSO}_4$ -Lösungen .....	77
Abb. 6.4	Phasengleichgewicht im System $\text{CoCl}_2\text{-NaCl-H}_2\text{O}$ bei 25 °C .....	79
Abb. 6.5	Phasengleichgewicht im System $\text{CoCl}_2\text{-KCl-H}_2\text{O}$ bei 25 °C .....	80
Abb. 6.6	Phasengleichgewicht im System $\text{CoCl}_2\text{-MgCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ bei 25 °C .....	82
Abb. 6.7	Phasengleichgewicht im System $\text{CoCl}_2\text{-CaCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ bei 25 °C .....	84
Abb. 6.8	Phasengleichgewicht im System $\text{CoSO}_4\text{-Na}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ bei 25 °C .....	85
Abb. 6.9	Phasengleichgewicht im System $\text{CoSO}_4\text{-K}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ bei 25 °C ...	88
Abb. 6.10	Phasengleichgewicht im System $\text{CoSO}_4\text{-MgSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ bei 25° .....	89
Abb. 6.11	Phasengleichgewicht im System $\text{CoSO}_4\text{-CaSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ bei 25 °C ..	90
Abb. 6.12	Phasengleichgewicht im System $\text{CoCl}_2\text{-CaSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ bei 25 °C .....	91
Abb. 7.1	Experimentelle und berechnete osmotische Koeffizienten im System $\text{NiCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ bei 25 °C .....	93
Abb. 7.2	Experimentelle und berechnete osmotische Koeffizienten im System $\text{NiSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ bei 25 °C .....	96
Abb. 7.3	Temperaturabhängigkeit der Löslichkeit von $\text{NiSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ und $\text{NiSO}_4\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .....	97

Abb. 7.4	Phasengleichgewicht im System $\text{NiCl}_2\text{-NaCl-H}_2\text{O}$ bei 25 °C .....	99
Abb. 7.5	Phasengleichgewicht im System $\text{NiCl}_2\text{-KCl-H}_2\text{O}$ bei 25 °C .....	100
Abb. 7.6	Phasengleichgewicht im System $\text{NiCl}_2\text{-MgCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ bei 25 °C.....	102
Abb. 7.7	Phasengleichgewicht im System $\text{NiSO}_4\text{-Na}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ bei 25 °C .....	103
Abb. 7.8	Phasengleichgewicht im System $\text{NiSO}_4\text{-K}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ bei 25 °C .....	105
Abb. 7.9	Phasengleichgewicht im System $\text{NiSO}_4\text{-MgSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ bei 25 °C .....	106
Abb. 7.10	Phasengleichgewicht im System $\text{NiSO}_4\text{-CaSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ bei 25 °C .....	107
Abb. 7.11	Phasengleichgewicht im System $\text{NiSO}_4\text{-NiCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ bei 25 °C ...	108
Abb. 8.1	Phasengleichgewicht im System $\text{NaCl-CuCl-H}_2\text{O}$ bei 25 °C .....	113
Abb. 8.2	Phasengleichgewicht im System $\text{NaCl-CuCl-H}_2\text{O}$ bei 25 °C, logarithmische Darstellung .....	113
Abb. 8.3	Phasengleichgewicht im System $\text{KCl-CuCl-H}_2\text{O}$ bei 25 °C.....	114
Abb. 8.4	Phasengleichgewicht im System $\text{MgCl}_2\text{-CuCl-H}_2\text{O}$ bei 25 °C.....	115
Abb. 9.1	Experimentelle und berechnete osmotische Koeffizienten von $\text{CuCl}_2$ -Lösungen bei 25 °C .....	118
Abb. 9.2	Experimentelle und berechnete osmotische Koeffizienten von $\text{CuSO}_4$ -Lösungen bei 25 °C .....	120
Abb. 9.3	Potentiometrisch bestimmte und berechnete mittlere Aktivitätskoeffizienten von $\text{CuSO}_4$ -Lösungen bei 25 °C .....	120
Abb. 9.4	Phasengleichgewicht im System $\text{CuCl}_2\text{-NaCl-H}_2\text{O}$ bei 25 °C .....	123
Abb. 9.5	Phasengleichgewicht im System $\text{CuCl}_2\text{-KCl-H}_2\text{O}$ bei 25 °C .....	124
Abb. 9.6	Phasengleichgewicht im System $\text{CuCl}_2\text{-MgCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ bei 25 °C ...	125
Abb. 9.7	Experimentelle und berechnete Isoaktivitätslinien im System $\text{CuCl}_2\text{-CaCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ bei 25 °C.....	126
Abb. 9.8	Phasengleichgewicht im System $\text{CuSO}_4\text{-Na}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ bei 25 °C .....	128
Abb. 9.9	Phasengleichgewicht im System $\text{CuSO}_4\text{-K}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ bei 25 °C .....	129
Abb. 9.10	Phasengleichgewicht im System $\text{CuSO}_4\text{-MgSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ bei 25 °C .....	130

Abb. 9.11	Phasengleichgewicht im System $\text{CuSO}_4\text{-CaSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ bei 25 °C .....	131
Abb. 9.12	Phasengleichgewicht im System $\text{CuCl}_2\text{-CuSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ bei 25 °C ..	132
Abb. 10.1	Vergleich der Löslichkeit von elementarem Quecksilber, Sauerstoff und Schwefelwasserstoff in unterschiedlich konzentrierten Natriumchlorid-Lösungen .....	137
Abb. 10.2	Löslichkeit von Kalomel in NaCl-Lösungen .....	143
Abb. 11.1	Spektren quecksilberhaltiger Lösungen im Konzentrations- bereich von 0,001 bis 0,06 mol/l NaCl .....	151
Abb. 11.2	Spektren quecksilberhaltiger Lösungen im Konzentrations- bereich von 0,001 bis 3,9 mol/l NaCl .....	152
Abb. 11.3	Faktoranalytisch bestimmte Einzelspektren der Spezies $\text{Hg}^{2+}$ (rot), $[\text{HgCl}_2]^0$ (grün) und $[\text{HgCl}_4]^{2-}$ (gelb).....	153
Abb. 11.4	Speziesverteilung von Hg(II) in NaCl- und KCl-Lösungen (0,011 mol/l $\text{HClO}_4$ ).....	153
Abb. 11.5	Phasengleichgewicht im System $\text{NaCl-HgCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ bei 25 °C .....	155
Abb. 11.6	Phasengleichgewicht im System $\text{NaCl-Na}_2\text{HgCl}_4\text{-H}_2\text{O/ HgCl}_2\text{-}$ $\text{Na}_2\text{HgCl}_4\text{-H}_2\text{O}$ bei 25 °C .....	156
Abb. 11.7	Osmotische Koeffizienten hypothetischer binärer Tetrachloromercurat-Lösungen.....	157
Abb. 11.8	Phasengleichgewicht im System $\text{KCl-K}_2\text{HgCl}_4\text{-H}_2\text{O/ HgCl}_2\text{-}$ $\text{K}_2\text{HgCl}_4\text{-H}_2\text{O}$ bei 25 °C .....	158
Abb. 11.9	Phasengleichgewicht im System $\text{MgCl}_2\text{-HgCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ bei 25 °C ...	160
Abb. 11.10	Phasengleichgewicht im System $\text{CaCl}_2\text{-HgCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ bei 25 °C....	161
Abb. 12.1	Experimentelle und berechnete osmotische Koeffizienten im System $\text{Na}_3\text{AsO}_4\text{-H}_2\text{O}$ bei 25 °C .....	164
Abb. 12.2	Experimentelle und berechnete osmotische Koeffizienten im System $\text{Na}_2\text{HAsO}_4\text{-H}_2\text{O}$ bei 25 °C .....	166
Abb. 12.3	Experimentelle und berechnete osmotische Koeffizienten im System $\text{NaH}_2\text{AsO}_4\text{-H}_2\text{O}$ bei 25 °C .....	167
Abb. 12.4	Experimentelle und berechnete osmotische Koeffizienten im System $\text{K}_3\text{AsO}_4\text{-H}_2\text{O}$ bei 25 °C.....	169
Abb. 12.5	Experimentelle und berechnete osmotische Koeffizienten im System $\text{K}_2\text{HAsO}_4\text{-H}_2\text{O}$ bei 25 °C.....	170

Abb. 12.6	Experimentelle und berechnete osmotische Koeffizienten im System $\text{KH}_2\text{AsO}_4\text{-H}_2\text{O}$ bei 25 °C.....	170
Abb. 12.7	Phasengleichgewicht im System $\text{Na}_3\text{AsO}_4\text{-NaCl-H}_2\text{O}$ bei 25 °C .....	177
Abb. 12.8	Isoaktivitätslinie im System $\text{Na}_2\text{HAsO}_4\text{-NaCl-H}_2\text{O}$ bei 25 °C .....	178
Abb. 12.9	Isoaktivitätslinien im System $\text{NaH}_2\text{AsO}_4\text{-NaCl-H}_2\text{O}$ bei 25 °C ....	178
Abb. 12.10	Phasengleichgewicht im System $\text{Na}_3\text{AsO}_4\text{-Na}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ bei 25 °C .....	179
Abb. 12.11	Isoaktivitätslinie im System $\text{Na}_2\text{HAsO}_4\text{-Na}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ bei 25 °C..	180
Abb. 12.12	Isoaktivitätslinie im System $\text{NaH}_2\text{AsO}_4\text{-Na}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ bei 25 °C..	181
Abb. 12.13	Isoaktivitätslinie im System $\text{K}_3\text{AsO}_4\text{-KCl-H}_2\text{O}$ bei 25 °C .....	182
Abb. 12.14	Isoaktivitätslinien im System $\text{K}_2\text{HAsO}_4\text{-KCl-H}_2\text{O}$ bei 25 °C.....	182
Abb. 12.15	Isoaktivitätslinie im System $\text{KH}_2\text{AsO}_4\text{-KCl-H}_2\text{O}$ bei 25 °C.....	183
Abb. B.1	Reduktion der abstrakten Absorptions- und Konzentrationsmatrizes auf ihre jeweils signifikanten Anteile.....	260
Abb. B.2	Evolving Factor Analysis: Schrittweises Hinzufügen weiterer Faktoren .....	265

## Tabellenverzeichnis

Tab. 2.1	Quelle der Regressionsfunktionen zur Berechnung der Wasseraktivität von Referenzlösungen.....	4
Tab. 3.1	Löslichkeit von $\text{Na}_2\text{CrO}_4$ in Wasser bei 25 °C .....	13
Tab. 3.2	Löslichkeit von $\text{K}_2\text{CrO}_4$ in Wasser bei 25 °C.....	15
Tab. 3.3	Löslichkeit von $\text{MgCrO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ in Wasser bei 25 °C.....	16
Tab. 3.4	Löslichkeit von $\text{CaCrO}_4$ -Phasen bei 25 °C von MYLIUS und VON WROCHEM (1900) .....	19
Tab. 3.5	Löslichkeit von $\beta\text{-CaCrO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ bei 25 °C .....	19
Tab. 3.6	Löslichkeit von $\text{CaCrO}_4$ (Chromatit) bei 25 °C.....	19
Tab. 3.7	Binäre Ionenwechselwirkungskoeffizienten von Chromat .....	31
Tab. 3.8	Ternäre Ionenwechselwirkungskoeffizienten von Chromat .....	31
Tab. 3.9	Löslichkeitskonstanten chromathaltiger Verbindungen .....	32
Tab. 3.10	Hydrolysegleichgewichte von Chromatspezies .....	32
Tab. 4.1	Löslichkeit von $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ in Wasser bei 25 °C.....	34
Tab. 4.2	Löslichkeit von $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ in Wasser bei 25 °C.....	37
Tab. 4.3	Löslichkeit von $\text{MgCr}_2\text{O}_7$ in Wasser bei 25 °C .....	38
Tab. 4.4	Löslichkeit von $\text{CaCr}_2\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ in Wasser bei 25 °C.....	39
Tab. 4.5	Binäre Ionenwechselwirkungskoeffizienten von Dichromat.....	48
Tab. 4.6	Ternäre Ionenwechselwirkungskoeffizienten von Dichromat.....	49
Tab. 4.7	Löslichkeitskonstante dichromathaltiger Verbindungen.....	49
Tab. 5.1	Löslichkeit von $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ in Wasser bei 25 °C.....	53
Tab. 5.2	Löslichkeiten und Löslichkeitskonstanten von $\text{MnSO}_4$ in Wasser bei 25 °C.....	57
Tab. 5.3	Invariante Punkte im System $\text{MnCl}_2\text{-KCl-H}_2\text{O}$ bei 25 °C.....	59
Tab. 5.4	Binäre Ionenwechselwirkungskoeffizienten von Nickel .....	71
Tab. 5.5	Ternäre Ionenwechselwirkungskoeffizienten von Kupfer(II) .....	71
Tab. 5.6	Löslichkeitskonstanten kupferhaltiger Verbindungen .....	72
Tab. 6.1	Überblick über die isopiestic Messungen zum System $\text{CoCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ .....	73
Tab. 6.2	Binäre Ionenwechselwirkungskoeffizienten für Kobaltchlorid .....	74
Tab. 6.3	Löslichkeit von $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ in Wasser bei 25 °C.....	75
Tab. 6.4	Frühere Dampfdruckbestimmungen von $\text{CoSO}_4$ -Lösungen bei 25,0 °C .....	76

Tab. 6.5	Binäre Ionenwechselwirkungskoeffizienten für Kobaltsulfat .....	77
Tab. 6.6	Löslichkeit von $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ in Wasser bei 25 °C .....	78
Tab. 6.7	Invarianter Punkt des Systems Co-Na-Cl bei 25 °C .....	79
Tab. 6.8	Phasenübergänge im System $\text{CoCl}_2\text{-MgCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ .....	82
Tab. 6.9	Stabilitätsbereich von $\text{CoSO}_4 \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ .....	85
Tab. 6.10	Gefundene Existenzbereiche von $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{CoSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .....	87
Tab. 6.11	Binäre Ionenwechselwirkungskoeffizienten von Kobalt .....	91
Tab. 6.12	Ternäre Ionenwechselwirkungskoeffizienten von Kobalt .....	92
Tab. 6.13	Löslichkeitskonstanten kobalthaltiger Verbindungen .....	92
Tab. 7.1	Löslichkeit von $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ in Wasser bei 25 °C .....	94
Tab. 7.2	Isopiestiche Untersuchungen des Systems $\text{NiSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ .....	95
Tab. 7.3	Löslichkeit von $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ in Wasser bei 25 °C .....	98
Tab. 7.4	Löslichkeit von $\alpha\text{-NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ in Wasser bei 25 °C .....	98
Tab. 7.5	Übergänge zwischen den Festphasen im System Ni-Mg-Cl .....	101
Tab. 7.6	Binäre Ionenwechselwirkungskoeffizienten von Nickel .....	108
Tab. 7.7	Ternäre Ionenwechselwirkungskoeffizienten von Nickel .....	109
Tab. 7.8	Löslichkeitskonstanten nickelhaltiger Verbindungen .....	109
Tab. 8.1	Gleichgewichtskonstanten im System $\text{Cu}^+ - \text{Cl}^- - \text{H}_2\text{O}$ (FRITZ, 1996) .....	111
Tab. 8.2	Binäre Ionenwechselwirkungskoeffizienten für Kupfer(I)chloro-komplexe (FRITZ 1996) .....	112
Tab. 9.1	Löslichkeit von $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ in Wasser bei 25 °C .....	119
Tab. 9.2	Löslichkeit von $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ in Wasser bei 25 °C .....	121
Tab. 9.3	Binäre Ionenwechselwirkungskoeffizienten von Kupfer(II) .....	132
Tab. 9.4	Ternäre Ionenwechselwirkungskoeffizienten von Kupfer(II) .....	133
Tab. 9.5	Löslichkeitskonstanten kupferhaltiger Verbindungen .....	133
Tab. 10.1	Disproportionierung von $\text{Hg}_2^{2+}$ .....	136
Tab. 10.2	Freie Standardbildungsenthalpie von Hg-Spezies und einige weitere Spezies .....	136
Tab. 10.3	Ionenwechselwirkungskoeffizienten für $\text{H}_2\text{S}$ in Salzlösungen (MOOG und HAGEMANN 2004) .....	139
Tab. 11.1	Komplexbildung von Hg(II) .....	147
Tab. 11.2	Stabilität von Hg(II)-Phasen .....	148
Tab. 11.3	Osmotische Koeffizienten extrapolierter Tetrachloromercurat- Lösungen .....	157

Tab. 12.1	Löslichkeit von $\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ .....	165
Tab. 12.2	Löslichkeit von $\text{NaH}_2\text{AsO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .....	168
Tab. 12.3	Löslichkeitsversuche von GUÉRIN und MATTRAT (1957) am System $\text{Na}_2\text{O}-\text{As}_2\text{O}_5-\text{H}_2\text{O}$ .....	168
Tab. 12.4	Löslichkeitsversuche von GUÉRIN und MATTRAT (1957) bei 20 °C am System $\text{K}_2\text{O}-\text{As}_2\text{O}_5-\text{H}_2\text{O}$ .....	171
Tab. 12.5	Magnesiumarsenate .....	173
Tab. 12.6	Löslichkeitskonstante der Magnesiumarsenate .....	173
Tab. 12.7	Calciumarsenate .....	174
Tab. 12.8	Gemischte Calcium-Magnesiumarsenate .....	174
Tab. 12.9	Löslichkeitskonstanten von Calciumarsenate (jeweils als Reaktion zu $\text{AsO}_4^{3-}$ und mit $\text{H}^+$ ) .....	176
Tab. 12.10	Binäre Ionenwechselwirkungskoeffizienten von Arsen .....	184
Tab. 12.11	Ternäre Ionenwechselwirkungskoeffizienten von Arsen .....	184
Tab. 12.12	Löslichkeitskonstanten arsenhaltiger Verbindungen .....	185
Tab. A.1	Isopiestiche Koeffizienten von $\text{K}_3\text{AsO}_4$ -Lösungen .....	227
Tab. A.2	Isopiestiche Koeffizienten von $\text{K}_3\text{AsO}_4$ und $\text{K}_2\text{HAsO}_4$ -Lösungen .....	227
Tab. A.3	Experimentell bestimmte Isoaktivitätslinie im System $\text{NaH}_2\text{AsO}_4-\text{NaCl}-\text{H}_2\text{O}$ .....	228
Tab. A.4	Experimentell bestimmte Isoaktivitätslinie im System $\text{Na}_2\text{HAsO}_4-\text{NaCl}-\text{H}_2\text{O}$ .....	229
Tab. A.5	Experimentell bestimmte Isoaktivitätslinie im System $\text{KH}_2\text{AsO}_4-\text{NaCl}-\text{H}_2\text{O}$ .....	230
Tab. A.6	Experimentell bestimmte Isoaktivitätslinie im System $\text{K}_2\text{HAsO}_4-\text{KCl}-\text{H}_2\text{O}$ .....	231
Tab. A.7	Experimentell bestimmte Isoaktivitätslinie in den Systemen $\text{NaH}_2\text{AsO}_4-\text{Na}_2\text{SO}_4-\text{H}_2\text{O}$ und $\text{Na}_2\text{HAsO}_4-\text{Na}_2\text{SO}_4-\text{H}_2\text{O}$ .....	232
Tab. A.8	Experimentell bestimmte Isoaktivitätslinie in den Systemen $\text{Na}_3\text{AsO}_4-\text{NaCl}-\text{H}_2\text{O}$ und $\text{K}_3\text{AsO}_4-\text{KCl}-\text{H}_2\text{O}$ .....	233
Tab. A.9	Experimentell bestimmte Isoaktivitätslinie im System $\text{Na}_3\text{AsO}_4-\text{Na}_2\text{SO}_4-\text{H}_2\text{O}$ .....	234
Tab. A.10	Osmotische Koeffizienten des Systems $\text{MnCl}_2-\text{MgCl}_2-\text{H}_2\text{O}$ .....	235
Tab. A.11	Osmotische Koeffizienten des Systems $\text{MnCl}_2-\text{CaCl}_2-\text{H}_2\text{O}$ I .....	235
Tab. A.12	Osmotische Koeffizienten des Systems $\text{MnCl}_2-\text{CaCl}_2-\text{H}_2\text{O}$ II .....	236

Tab. A.13	Osmotische Koeffizienten des Systems $\text{MnCl}_2\text{-CaCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ III.....	236
Tab. A.14	Osmotische Koeffizienten des Systems $\text{MnCl}_2\text{-CaCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ IV ....	237
Tab. A.15	Experimentell bestimmte Isoaktivitätslinie im System $\text{NaCl-HgCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ I .....	238
Tab. A.16	Experimentell bestimmte Isoaktivitätslinie im System $\text{NaCl-HgCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ II .....	239
Tab. A.17	Experimentell bestimmte Isoaktivitätslinie im System $\text{NaCl-HgCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ III .....	240
Tab. A.18	Experimentell bestimmte Isoaktivitätslinie im System $\text{KCl-HgCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ I .....	241
Tab. A.19	Experimentell bestimmte Isoaktivitätslinie im System $\text{KCl-HgCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ II .....	242
Tab. A.20	Experimentell bestimmte Isoaktivitätslinie im System $\text{KCl-HgCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ III .....	243
Tab. A.21	Experimentell bestimmte Isoaktivitätslinie im System $\text{MgCl}_2\text{-HgCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ I.....	244
Tab. A.22	Experimentell bestimmte Isoaktivitätslinie im System $\text{MgCl}_2\text{-HgCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ II.....	245
Tab. A.23	Experimentell bestimmte Isoaktivitätslinie im System $\text{MgCl}_2\text{-HgCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ III.....	246
Tab. A.24	Experimentell bestimmte Isoaktivitätslinien im System $\text{CuSO}_4\text{-MgSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ I .....	247
Tab. A.25	Experimentell bestimmte Isoaktivitätslinien im System $\text{CuSO}_4\text{-MgSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ II .....	248
Tab. A.26	Experimentell bestimmte Isoaktivitätslinien im System $\text{CuCl}_2\text{-CaCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ .....	249
Tab. A.27	Löslichkeit von Gips in $\text{CoSO}_4$ -Lösungen .....	250
Tab. A.28	Löslichkeit von Gips in $\text{CuSO}_4$ -Lösungen .....	250
Tab. A.29	Löslichkeit von Gips in $\text{MnSO}_4$ -Lösungen .....	251
Tab. A.30	Löslichkeit von Gips in $\text{NiSO}_4$ -Lösungen.....	251
Tab. A.31	Phasengleichgewicht im System $\text{NaCl-HgCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ bei 25 °C .....	252
Tab. A.32	Phasengleichgewicht im System $\text{MgCl}_2\text{-HgCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ bei 25 °C ...	252
Tab. A.33	Phasengleichgewicht im System $\text{MgCl}_2\text{-CuCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ bei 25 °C....	253
Tab. A.34	Phasengleichgewicht im System $\text{KCl-CuCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ bei 25 °C.....	253



**Gesellschaft für Anlagen-  
und Reaktorsicherheit  
(GRS) gGmbH**

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](http://www.grs.de)