

WEDA

**Werkzeuge und Daten
für die Geochemische
Modellierung**

**Thermodynamische
Daten für
Schwefelspezies und
Hintergrundsätze
sowie Tools zur
Unsicherheitsanalyse**

WEDA

Werkzeuge und Daten für die Geochemische Modellierung

Thermodynamische Daten für Schwefelspezies und Hintergrundsalze sowie Tools zur Unsicherheitsanalyse

Sven Hagemann
Dagmar Schönwiese
Tina Scharge

Juli 2015

Anmerkung:

Das diesem Bericht zugrunde liegende F&E-Vorhaben 02E10608 wurde im Auftrag des Bundesministeriums für Wirtschaft und Energie (BMWi) durchgeführt.

Die Arbeiten wurden von der Gesellschaft für Anlagen- und Reaktorsicherheit (GRS) gGmbH ausgeführt. Die Verantwortung für den Inhalt dieser Veröffentlichung liegt beim Auftragnehmer.

Der Bericht gibt die Auffassung und Meinung des Auftragnehmers wieder und muss nicht mit der Meinung des Auftraggebers übereinstimmen.

GRS - 373
ISBN 978-3-944161-54-9

Deskriptoren:

Geochemische Rechencodes, Hintergrundsätze, Schwefelspezies, thermodynamische Daten, Unsicherheitsanalyse

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Experimentelle Methoden und theoretische Modelle	3
2.1	Experimentelle Methoden	3
2.1.1	Isopiestik	3
2.1.2	Dampfdruckmessungen	7
2.1.3	Löslichkeitsmessungen	13
2.2	Ionenwechselwirkungskoeffizienten und ihre Temperaturabhängigkeit	14
2.2.1	Das Pitzer-Modell	14
2.2.2	Lösungsenthalpie	18
2.2.3	Verdünnungsenthalpie	23
2.2.4	Mischungsenthalpie	24
2.2.5	Wärmekapazität	28
3	Erstellung eines thermodynamischen Modells für reduzierte Schwefelspezies	31
3.1	Vorkommen reduzierter Schwefelspezies in Ton- oder Salzgesteinsformationen	31
3.2	Chemie des Schwefels	31
3.2.1	Übersicht	31
3.2.2	Schwefelwasserstoff	33
3.2.3	Dissoziation von Schwefelwasserstoff	35
3.2.4	Sulfonium, H_3S^+ und H_4S^{2+}	37
3.2.5	Elementarer Schwefel	37
3.2.6	Polysulfide	38
3.2.7	Weitere Oxidationsstufen des Schwefels	40
3.3	Thermodynamisches Verhalten von H_2S in salinaren Lösungen	41
3.3.1	Übersicht	41
3.3.2	Messmethodik	42
3.3.3	Auswertung der Messergebnisse	47

3.3.4	Löslichkeit von H ₂ S in NaCl-Lösungen.....	50
3.3.5	Löslichkeit von H ₂ S in KCl-Lösungen.....	51
3.3.6	Löslichkeit von H ₂ S in MgCl ₂ -Lösungen	52
3.3.7	Löslichkeit von H ₂ S in CaCl ₂ -Lösungen	53
3.3.8	Löslichkeit von H ₂ S in Na ₂ SO ₄ -Lösungen	54
3.3.9	Löslichkeit von H ₂ S in K ₂ SO ₄ -Lösungen.....	55
3.3.10	Löslichkeit von H ₂ S in MgSO ₄ -Lösungen	56
3.3.11	Vergleich der H ₂ S-Löslichkeit in verschiedenen Salzlösungen.....	57
3.3.12	Übersicht über die ermittelten thermodynamischen Parameter	59
3.4	Bestimmung der Aktivitätskoeffizienten von Hydrogensulfid (HS ⁻) in salinaren Lösungen	60
3.4.1	Experimentelle Methode zur Bestimmung der Aktivitätskoeffizienten von HS ⁻	61
3.4.2	Ermittlung einer pH-Wert-Korrekturfunktion für NaCl haltige Lösungen bei 40 °C	61
3.4.3	Potentiometrische Messungen.....	65
3.4.4	Thermodynamische Datenbasis für HS ⁻ in salinaren Lösungen	67
3.5	Sulfidminerale und Sulfidokomplexe in natürlichen aquatischen Systemen	75
3.5.1	Elementauswahl	75
3.5.2	Literaturlauswertung	75
3.5.3	Hg-Sulfidminerale und Hg-Sulfidokomplexe.....	77
3.5.4	Fe-Sulfidminerale und Fe-Sulfidokomplexe.....	80
3.5.5	Ni-Sulfide und Ni-Sulfidokomplexe.....	82
3.5.6	Cd-Sulfide und Cd-Sulfidokomplexe	85
3.5.7	Zn-Sulfide	86
3.5.8	Pb-Sulfide.....	88
4	Thermodynamische Modelle für Hintergrundsätze	91
4.1	Binäre Systeme	91
4.1.1	Lösungssysteme des ozeanischen Systems.....	91
4.1.2	Das System HClO ₄ -H ₂ O.....	91
4.1.3	Das System NaNO ₃ -H ₂ O	92

4.1.4	Das System $\text{NaClO}_4\text{-H}_2\text{O}$	94
4.1.5	Das System $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-H}_2\text{O}$	97
4.1.6	Das System $\text{NaHCO}_3\text{-H}_2\text{O}$	98
4.1.7	Das System $\text{LiCl-H}_2\text{O}$	99
4.1.8	Das System $\text{LiClO}_4\text{-H}_2\text{O}$	104
4.1.9	Das System $\text{LiOH-H}_2\text{O}$	107
4.1.10	Das System $\text{KNO}_3\text{-H}_2\text{O}$	110
4.1.11	Das System $\text{K}_2\text{CO}_3\text{-H}_2\text{O}$	118
4.1.12	Das System $\text{KHCO}_3\text{-H}_2\text{O}$	122
4.2	Ternäre Systeme	122
4.2.1	Das System $\text{NaNO}_3\text{-NaCl-H}_2\text{O}$	122
4.2.2	Das System $\text{KNO}_3\text{-KCl-H}_2\text{O}$	126
4.2.3	Das System $\text{NaNO}_3\text{-NaHCO}_3\text{-H}_2\text{O}$	129
4.2.4	Das System $\text{KNO}_3\text{-KHCO}_3\text{-H}_2\text{O}$	130
4.2.5	Das System $\text{NaNO}_3\text{-Na}_2\text{CO}_3\text{-H}_2\text{O}$	132
4.2.6	Das System $\text{KNO}_3\text{-K}_2\text{CO}_3\text{-H}_2\text{O}$	133
4.2.7	Das System $\text{NaNO}_3\text{-NaOH-H}_2\text{O}$	135
4.2.8	Das System $\text{KNO}_3\text{-KOH-H}_2\text{O}$	136
4.2.9	Das System $\text{NaClO}_4\text{-HClO}_4\text{-H}_2\text{O}$	138
4.2.10	Das System $\text{NaClO}_4\text{-NaCl-H}_2\text{O}$	138
4.2.11	Das System $\text{LiClO}_4\text{-LiCl-H}_2\text{O}$	140
4.2.12	Das System $\text{NaClO}_4\text{-NaOH-H}_2\text{O}$	142
4.2.13	Das System $\text{LiClO}_4\text{-LiOH-H}_2\text{O}$	143
4.2.14	Das System $\text{NaClO}_4\text{-Na}_2\text{CO}_3\text{-H}_2\text{O}$	144
4.2.15	Das System $\text{NaClO}_4\text{-NaHCO}_3\text{-H}_2\text{O}$	145
5	Werkzeuge zur Unsicherheits- und Sensitivitätsanalyse geochemischer Gleichgewichtsmodellierungen	149
5.1	Ungewissheiten in der geochemischen Gleichgewichtsmodellierung ..	149
5.2	Zielsetzung	152
5.3	Übersicht über die Programmstruktur des Softwarepakets zur Unsicherheitsanalyse EQBlitz 2014	152

5.3.1	Verwendete Programmiersprache, Historie, Bibliotheken, Betriebssysteme	152
5.3.2	Programm-Module und -Ablauf	153
5.4	Programminstallation und Programmstart	156
5.5	Definition des geochemischen Rechenproblems über Input-Faktoren.	158
5.5.1	Auswahl der Rechencodes und der Parameterdatei	158
5.5.2	Einfache oder wiederholte geochemische Modellierung.....	159
5.5.3	Beschreibung des Rechenproblems	161
5.5.4	Leitreaktion: Gleichgewichts-Reaktionspfadmodellierung	162
5.5.5	Ausgangslösung	163
5.5.6	Reaktanden	168
5.5.7	Gase.....	172
5.5.8	Optionen.....	172
5.6	Festlegung von Inputfaktoren und Output-Größen anhand derer die Unsicherheits- und Sensitivitätsanalyse durchzuführen ist.....	175
5.6.1	Auswahl von variablen Input-Faktoren	175
5.6.2	Auswahl von Output-Größen, deren veränderlicher Wert untersucht wird.....	179
5.7	Generation von Stichproben und multiple Modellauswertung.....	180
5.8	Unsicherheitsanalyse der geochemischen Modellierung.....	182
5.9	Sensitivitätsanalyse der geochemischen Modellierung	183
5.9.1	Streudiagramme	184
5.9.2	Korrelationsanalyse	184
5.9.3	Regressionsanalyse	186
5.9.4	Signifikanzwerte (p-Werte).....	189
5.9.5	Schrittweise Regression	190
5.10	Berichtserstellung und Datenverwaltung	192
5.11	Herausforderungen und Erweiterungsmöglichkeiten	193
5.11.1	Datenunsicherheiten	193
5.11.2	Korrelationen	194
5.11.3	Weitere Rechencodes und Funktionalitäten.....	194

6	Zusammenfassung	195
	Literatur	199
	Abbildungsverzeichnis.....	237
	Tabellenverzeichnis.....	243
A	Anhang	249
A.1	Experimentell ermittelte Löslichkeiten von H ₂ S in unterschiedlichen Systemen bei 15, 25 und 40 °C	249
A.2	Isopiestiche Versuche – binäre Systeme.....	258
A.3	Isopiestiche Versuche – ternäre Systeme	261
A.4	Thermodynamische Parameter aus der Datenbasis THEREDA.....	279

1 Einleitung

Um die Sicherheit von Endlagern für radioaktive Abfälle zu gewährleisten, ist es von entscheidender Bedeutung, die Mobilisierung und Migration von Radionukliden in die Biosphäre belastbar voraussagen zu können. Hierfür ist ein vertieftes Verständnis der physikalisch-chemischen Eigenschaften der mobilisierten Stoffe selbst wie ihrer Wechselwirkungen mit den Komponenten des Systems Abfall, Nahfeld, Fernfeld (Wirtsgestein), Grundwasserleiter und Biosphäre erforderlich.

Die Mobilität der meisten relevanten Radionuklide ist durch ihre geringe Löslichkeit beschränkt. Es ist jedoch bekannt, dass bestimmte, natürlich auftretende oder im Nahbereich von Endlagern entstehende Lösungsbestandteile (sog. Komplexbildner) Verbindungen mit Radionukliden eingehen können, die zu einer massiven Löslichkeitssteigerung und damit Mobilisierung führen können. Andere Effekte, insbesondere je nach Schadstoff spezifische Wechselwirkungen mit Bestandteilen von Abfallmatrix, geotechnischer Barriere, Geosphäre bzw. Pedosphäre, können wiederum zu einer Verzögerung des Schadstoffaustrags in die Biosphäre führen.

Unter den im Nahbereich eines Endlagers denkbaren Komplexbildnern ist Hydrogensulfid hervorzuheben, da seiner potentiell massiv löslichkeitserhöhenden Wirkung auf endlagerrelevante Radionuklide eine sehr geringe Kenntnis von physikochemischen Daten gegenübersteht, mit denen die Komplexierung und damit Mobilisierung von Radionukliden prognostiziert werden könnten. Eine wichtige Voraussetzung zur Beschreibung der Bildung von Sulfidokomplexen ist die Verfügbarkeit eines thermodynamischen Modells, welches erlaubt die Aktivitätskoeffizienten reduzierter Schwefelspezies, besonderes der Sulfide in schwach mineralisierten wie auch salinaren Wässern zu beschreiben. Hierzu lagen bislang nur verstreut Daten vor, die im Rahmen dieses Vorhabens zusammengeführt und mit experimentellen Ergebnissen ergänzt werden sollten.

Die Bestimmung von thermodynamischen Gleichgewichtsgrößen (Komplexbildungs- und Löslichkeitskonstanten) von Radionukliden mit Komplex bildenden Anionen kann durch verschiedenartige experimentelle Messmethoden erfolgen. Hierzu gehören z. B. Löslichkeitsversuche, potentiometrische Messungen oder spektroskopische Verfahren. Die Speziesverteilung in Lösung hat einen erheblichen Einfluss auf die Mobilität der betrachteten Elemente. Für die Umrechnung der unter Versuchsbedingungen erhaltenen Gleichgewichtsgrößen auf Ionenstärke Null müssen Ionenwechselwirkungsparameter für die an den Bildungsreaktionen beteiligten Spezies im jeweiligen Hintergrundsatz be-

kannt sein. Zu den am häufigsten eingesetzten Hintergrundsätzen gehören Natriumperchlorat, Lithiumperchlorat, Natriumnitrat und Kaliumnitrat. Lösungen dieser Salze wie auch ihre Wechselwirkungen mit den wichtigen natürlich auftretenden Komplexbildnern Chlorid, Hydroxid und Carbonat standen im Mittelpunkt der Untersuchungen.

Die Anwendung thermodynamischer Daten erfolgt in Form geochemischer Rechen-codes, mit denen chemische Prozesse unter Beteiligung von Radionukliden und anderen Schadstoffen in natürlichen wässrigen Medien modelliert werden können. Die Berücksichtigung von numerischen Unsicherheiten bei geochemischen Modellierungen war bislang nur durch zeitraubende Hinzunahme separater Programme möglich. Erst Unsicherheits- und Sensitivitätsanalysen ermöglichen es, die für Risikobetrachtungen notwendigen Aussagen zu möglichen Bandbreiten bestimmter Modellaussagen (z. B. zu erwartende Lösungskonzentration) abzuleiten. In diesem Vorhaben wurde daher angestrebt einen integrierten Satz an Werkzeugen zu entwickeln, die es dem Anwender unter einer Nutzeroberfläche ermöglicht, geochemische Modellierungen zu planen, zu starten und automatisch Unsicherheits- und Sensitivitätsanalysen durchzuführen.

2 Experimentelle Methoden und theoretische Modelle

2.1 Experimentelle Methoden

2.1.1 Isopiestik

Das Ziel isopiestischer Messungen ist Bestimmung der Wasseraktivität einer oder einer Reihe von Lösungen. Das experimentelle Grundprinzip besteht darin, dass in einem geschlossenen Behältnis (z. B. einem Edelstahl-Topf) zwei oder mehr 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 isopiestischen Messungen in dieser Arbeit wurde ein durch einen Deckel verschließbarer Stahltopf verwendet (Abb. 2.1). Er enthielt mehrere lösungsgefüllte Tiegel aus Tantal, welches einerseits sehr korrosionsresistent auch gegenüber stark salzhaltigen Lösungen, andererseits ausreichend gut wärmeleitend ist. Für Versuche mit den Laugen NaOH, KOH und LiOH wurde die Korrosionsbeständigkeit als nicht ausreichend eingestuft und als Alternative kamen Polypropylentiegel zum Einsatz. Diese wurden zuvor auf Gewichtskonstanz bei Temperaturen bis 90 °C für mehrere Wochen getestet.

Bei Versuchen bis zu 40 °C werden die Töpfe mit Hilfe eines Wasserbades auf $\pm 0,01$ °C temperiert. Zur Beschleunigung der Gleichgewichtseinstellung werden sie auf einer Wippe dauerhaft geschwenkt. Die Temperierung bei 60 und 90 °C erfolgt in einem Trockenschrank $\pm 0,1$ °C. Die geringere Temperaturkonstanz hat keine nachteilige Auswirkung auf die Messgenauigkeit, da die Dampfdrücke von Mess- und Referenzlösungen innerhalb der Schwankungsbreite gleich variieren.

Die Dauer der Gleichgewichtseinstellung in dieser Arbeit betrug zwei bis vier Wochen. Nach Erreichen des Gleichgewichts werden die Tiegel ausgewogen. Für die Versuche bei 40, 60 und 90 °C muss in der Zeit, in der die Tiegel auf Raumtemperatur für die Wägung abkühlen, ein weiterer Austausch von Wasser zwischen den verschiedenen

Lösungen verhindert werden. Dieses geschieht bei 40 °C mit Gummistopfen, mit dem jeder einzelne Tiegel nach Öffnen des Topfes verschlossen wird. Bei 60 und 90 °C werden modifizierte Töpfe verwendet, die zusätzlich einen inneren Deckel mit Dichtgummi besitzen. Nach Öffnen des Topfes wird der innere Deckel auf die Tiegel geschraubt und der Topf wieder verschlossen bis er auf Umgebungstemperatur abgekühlt ist.

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 Gewichts-differenz (durch Wasserverlust oder -zunahme) leicht und genau bestimmen. Die Wasseraktivität wird durch den Einsatz von Referenzlösungen ermittelt. Für diese (NaCl, KCl, oder CaCl₂) 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.

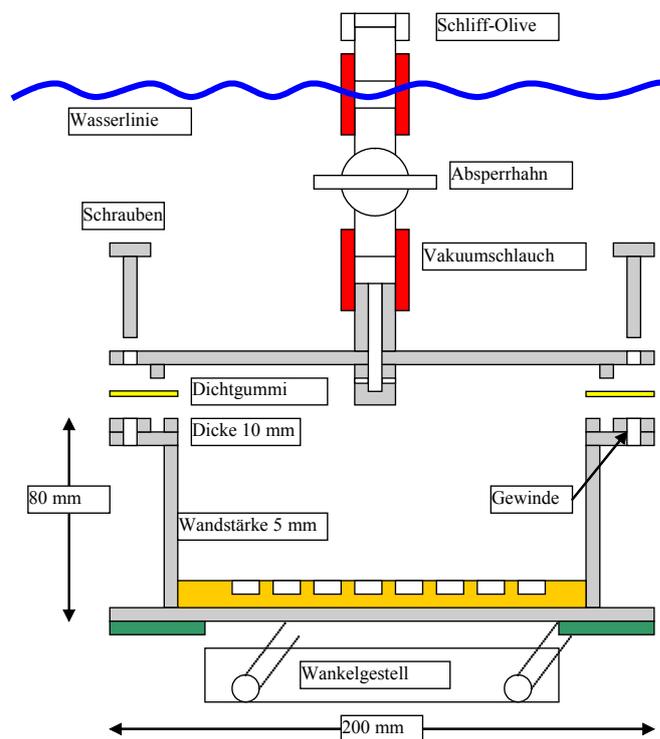


Abb. 2.1 Schematischer Aufbau eines isopiastischen Topfes für 25 und 40 °C

Zur Bestimmung der Wasseraktivitäten der Referenzlösungen wurde auf folgende Arbeiten zurückgegriffen (Tab. 2.1).

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

Lösungssystem	Quelle
NaCl-H ₂ O	Clarke und Glew (1985)
KCl-H ₂ O	Archer (1999)
CaCl ₂ -H ₂ O	Gruskiewicz und Simonson (2005)

Bei Versuchstemperaturen deutlich über der Raumtemperatur tritt bei der Wägung der Tiegel ein systematischer Messfehler auf. Er begründet sich aus dem Umstand, dass der partielle Wasserdampfdruck im Gasraum des Topfes bei Messtemperatur höher ist als bei der Wägetemperatur. Bis zur vollständigen Abkühlung der Tiegel im Wägeraum kondensiert dieses Wasser im Tiegel und täuscht ein höheres Lösungsgewicht und somit eine niedrigere Gleichgewichtskonzentration vor. Bei einem Tiegelvolumen von 10 ml und einem Lösungsvolumen von ca. 2 ml beträgt die kondensierbare Wassermasse im Gasraum des verschlossenen Tiegels maximal:

40 C: 0,0002 g

60 C: 0,0009 g

90°C: 0,003 g

Diese systematische Abweichung wirkt proportional auf die berechnete Lösungskonzentration und wirkt sich in absoluten Einheiten bei großen Konzentrationen am stärksten aus. Der Messfehler bezogen auf die Lösungskonzentration liegt bei 60 °C bei etwa 0,03 % mol/kg und damit um etwa eine Größenordnung unterhalb der experimentellen Streubreite bei Paralleltiegeln mit gleichem Lösungsinhalt. Bei 90 °C kann er hingegen 0,5 % erreichen. Zu beachten ist aber, dass er sich gleichermaßen auf die Messlösung und die Referenzlösung auswirkt. Liegen beide in ähnlichen Konzentrationen vor, neutralisieren sich die Fehler, da sich die Wasseraktivitäten von isoaktiven Salzlösungen bei sinkenden Konzentrationen weitgehend identisch verändern. Unterscheiden sich die Konzentrationen von Mess- und Referenzlösung erheblich, so wirken sich die systematischen Fehler nur entsprechend der Differenz der Lösungskonzentrationen aus. Bei einem Verhältnis der Konzentrationen von Mess- und Referenzlösung von 1:2 wäre der relative Fehler in der Konzentration bei etwa 0,25 %. Das liegt innerhalb der Streubreite von Parallelansätzen in einem Topf.

Der effektive Fehler wird auch gesenkt durch die Art des Verschließens der Tiegel. Wenn die Töpfe geöffnet werden, dringt kältere, trockener Luft ein und verdrängt die

feuchte Atmosphäre teilweise, bevor die Tiegel durch die Stopfen oder die Gummiplatte verschlossen werden. Dadurch sinkt die im Gasraum vorhandene und kondensierbare Wassermenge – der Fehler sinkt. Wie hoch er im Einzelfall ist, hängt von den individuellen Umständen beim Öffnen und Wiederverschließen der Töpfe ab. Aus den hier angestellten Überlegungen ergibt sich, dass es selbst bei 90 °C zu keinen systematischen Fehlern kommt, die höher liegen als die experimentell erreichbaren Streuweiten. Eine Korrektur der Messwerte erscheint nicht notwendig.

Die zur Herstellung von Stammlösungen verwendeten Chemikalien sind in der folgenden Tabelle (Tab. 2.2) aufgelistet.

Tab. 2.2 Verwendete Chemikalien

Substanz	Quelle	Reinheit
$\text{NaClO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	Aldrich 381225	$\geq 99,99 \%$
LiClO_4	Aldrich 431567	$\geq 99,99 \%$
NaNO_3	Merck 106546	$\geq 99,99 \%$
KNO_3	Merck 105065	$\geq 99,995 \%$
K_2CO_3	Merck 104928	$\geq 99 \%$
$\text{LiCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$	Merck 105677	$\geq 99,95 \%$
$\text{NaOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$	Merck 106466	$\geq 99,99 \%$
$\text{KOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$	Merck 105002	$\geq 99,995 \%$
$\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$	Aldrich 450197	$\geq 99,995 \%$
NaCl	Merck 106406	$\geq 99,99 \%$
KCl	Merck 104938	$\geq 99,999 \%$
$\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Merck 102384	$\geq 99,995 \%$

Vor Ansetzen der Stammlösungen wurden die Salze NaClO_4 , LiClO_4 , NaNO_3 , KNO_3 , K_2CO_3 , NaCl und KCl getrocknet, so dass sie jeweils als Anhydrit vorlagen. Die Konzentration der Stammlösungen wurde für NaNO_3 , KNO_3 , K_2CO_3 , NaCl und KCl über die Einwaage bestimmt und im Fall der ersten drei Substanzen auch mit ICP-OES überprüft. Im Falle der drei Hydroxide wurden die Stammlösungen in der Glove-Box angesetzt und die Einwaagen fanden unter Argon-Atmosphäre statt. Die Konzentration wurde über eine Titration bestimmt und ebenfalls mittels ICP-OES überprüft. Für NaClO_4 , LiClO_4 , LiCl und CaCl_2 wurden Dichtefunktionen erstellt anhand derer die Konzentration berechnet werden konnte. In Tab. 2.3 sind die verwendeten Quellen zur Erstellung der Dichtefunktion zusammengestellt.

Tab. 2.3 Verwendete Referenzen zu Erstellung von Dichtefunktionen

Substanz	Quelle
NaClO ₄	Hölemann und Kohner (1931) Kohner (1928)
LiClO ₄	Geffcken (1929) Haase und Dücker (1965) Högnäs (1969)
LiCl	Gates und Wood (1985) Millero et al. (1977) Out und Los (1980) Lengyel et al. (1964) Fortier et al. (1974) Geffcken (1931)
CaCl ₂	Romankiw und Chou (1983) Millero et al. (1977) Isono (1985) Vasilev et al. (1973) Lyons und Riley (1954) Safarov et al. (2005) Gates und Wood (1985) Kumar (1986) Isono (1984) Oakes et al. (1990) Kumar et al. (1982)

2.1.2 Dampfdruckmessungen

Neben der indirekten Bestimmung von Dampfdrücken mit Hilfe der isopiesticen Methode ist es auch möglich Dampfdrücke wässriger Lösungen direkt zu bestimmen. Besonders bei binären Lösungen erlaubt die Methode prinzipiell die Ermittlung von osmotischen Koeffizienten über einen weiten Temperatur- und Druckbereich. Die wesentlichen Bestandteile einer Messapparatur sind ein korrosionsfestes Gefäß für die Lösung, ein Druckmessgerät, eine Temperiereinrichtung sowie Thermometer zur Bestimmung der Temperatur der Lösung.

Dieser grundsätzliche Aufbau wurde im GRS-Labor durch folgende Komponenten realisiert: Als Gefäß wurde ein doppelwandiger Glasreaktor mit Gummiring-Dichtung und gewählt. Der äußere Mantel wird durch einen externen Wasserbad-Thermostaten (Lauda Proline RP3530) auf die gewünschte Temperatur (30 - 90 °C mit einer Temperaturkonstanz von $\pm 0,01$ °C) gebracht. Der Reaktor wird mit einem Glasdeckel verschlossen, der an seiner Oberseite vier GL-Schraubverschlüsse hat. Im ersten Ver-

schluss befindet sich eine Quetschverbindung, durch die ein unten geschlossenes Glasrohr gezogen ist. Das Glasrohr führt bis in die Lösung am Boden des Reaktors hinab und dient als Aufnahme eines PT100-Thermofühlers (Ahlborn). In einer zweiten Quetschverbindung befindet sich ein Hochpräzisionsdruckaufnehmer (Burster 8262-15, $\pm 0,001$ psi). Er ist über einen Messwertumformer mit einem Notebook verbunden, das eine kontinuierliche Aufzeichnung des Drucks erlaubt.



Abb. 2.2 Apparatur zur direkten Bestimmung von Dampfdrücken wässriger Lösungen

Der dritte Anschluss dient der Aufnahme eines Vakuumventiles, über den das System evakuiert werden kann. Der zentrale Anschluss ist eine große Öffnung, über den der Reaktor befüllt und Proben gezogen werden können. Die Lösung im Innern des Reaktors kann extern durch einen Magnetrührer gerührt werden. Aufgrund der großen Wandstärke sind Magnetrührkerne mit hochmagnetischen Seltenerd-Materialien erforderlich. Die gesamte Apparatur wird in einem Thermoschrank (Weiss WT3-340/40) betrieben, so dass die Umgebungstemperatur ungefähr gleich der angestrebten Mess-temperatur ist und es keine größeren Temperaturgradienten innerhalb des Messsystems gibt. Zusätzlich wird der Reaktor mit Luftpolsterfolie umwickelt, um den Thermomantel vor Auskühlung zu schützen, wenn der Thermoschrank zur Probenah-

me geöffnet werden muss. In solchen Fällen sinkt die Lufttemperatur im Schrank schnell auf 40 °C. Den Aufbau zeigt auch Abb. 2.2.

Innerhalb des Vorhabens wurden einige Testreihen gefahren, um zunächst die Stabilität des Systems und die Leckraten (Druckzunahme innerhalb des Systems je Zeiteinheit) zu bestimmen. In der endgültigen Konfiguration betrug sie um 0,035 Pa/s. Innerhalb einer Messperiode war sie jeweils konstant. Erste Vergleichsmessungen erfolgten an NaClO₄-Lösungen bei 60 °C. Hierzu wurde folgendermaßen vorgegangen:

1. Vor jeder Versuchsreihe erfolgt eine Leckprüfung am leeren, trockenen Reaktor. Hierzu wird der Reaktor auf die Zieltemperatur gebracht und dann der Druck mit einer Vakuumpumpe auf weniger als 20 hPa gebracht. Innerhalb von 60 Minuten sollte der Druckaufbau 2 % des Messwertes nicht überschreiten. Bei größeren Leckraten ist die Apparatur auf Undichtigkeiten zu prüfen. Potentielle Leckstellen sind: Gummidichtungen, Vakuumschläuche.
2. Anschließend erfolgt eine Messung des Dampfdrucks reinen Wassers (z. B. 160 ml). Sobald die Temperatur der Flüssigphase die Temperatur der Temperaturlösung erreicht hat und der Dampfdruck für ca. 1 Minute stabil ist, sonst frühestens nach 7 Minuten wird der Druck nochmals mit der Vakuumpumpe gesenkt. Dieser Vorgang wird mindestens dreimal wiederholt, um gelöste Gase im Wasser zu entfernen. Es kann davon ausgegangen werden, dass keine Gase mehr vorhanden sind, wenn durch das Evakuieren keine signifikante Druckänderung mehr erreicht wird.
3. Sind die Prüfungen abgeschlossen, wird zu dem im Reaktor bereits vorhandenen Wasser das zu untersuchende Salz in fester Form hinzugegeben. Dadurch entsteht eine Stammlösung, die als Startpunkt für die folgende Messreihe dient.
4. Vor jeder Messung wird der Reaktor dreimal zur Entfernung von gelösten Gasen evakuiert und das thermische Gleichgewicht abgewartet. Es ist davon auszugehen, dass keine Fremdgase mehr vorhanden sind, wenn sich der einstellende Gesamtdruck nach zwei hintereinander folgenden Evakuierungen auf gleichem Niveau einpendelt. Wichtig ist, dass sich oberhalb der Lösungsphase am Deckel des Reaktors keine Wassertropfen befinden. Solche können sich beim Evakuieren bilden, wenn sich das Gasgemisch durch adiabatische Expansion abkühlt. Verbleibende Wassertropfen haben einen höheren Wasserdampfpartialdruck als die Lösung und führen zu einer Verfälschung des Mess-

ergebnisses. Sie verschwinden nach ausreichend langer Wartezeit zugunsten der Lösungsphase.

5. Die Druckkurve nach der letzten Evakuierung dient zur Bestimmung des Gleichgewichtsdampfdrucks der Lösung. Anschließend wird das Vakuum aufgehoben. Sofort anschließend wird aus der Lösung eine Probe genommen und bei 25 °C deren Dichte bestimmt. Mithilfe einer Dichtefunktion kann daraus die Molalität des gelösten Salzes errechnet werden.
6. Die Versuchsreihe wird fortgesetzt, indem zu der Lösung im Reaktor Wasser gegeben wird. Es entsteht eine geringer konzentrierte Lösung. Diese Wassergabe kann erfolgen, bis der Reaktor gefüllt ist. Durch zwischenzeitliche Entnahme von Lösung lässt die das Gesamtvolumen der Lösung auf ein ideales Maß beschränken

Die Bestimmung der Wasseraktivität der Lösung erfolgt in zwei weiteren Schritten. Aus der Druckkurve wird zunächst der Druck bestimmt, der sich direkt nach Beginn der Messung (Abschluss der letzten Evakuierung) eingestellt hätte, wenn das thermische Gleichgewicht sofort vorhanden gewesen wäre und keine Druckerhöhung aufgrund kleiner Undichtigkeiten aufgetreten wäre. Hierzu wird der Umstand ausgenutzt, dass der Druck nach Einstellung des thermischen Gleichgewichts aufgrund der konstanten Leckrate linear ansteigt. Hat man diesen Druckanstieg über eine gewisse Zeit (z. B. 10 Minuten) beobachtet, so ist es möglich, die Messkurve auf den Zeitpunkt Null, dem Verschluss des Vakuumventils nach Abschluss der Evakuierung zu extrapolieren. Man kann davon ausgehen, dass zu diesem Zeitpunkt noch keine Fremdgase in den Reaktor eingedrungen sind. Der Gasdruck besteht dann nur aus reinem Wasserdruck. Dieser Wasserdampfpartialdruck ist bei Vorliegen eines thermischen und thermodynamischen Gleichgewichtes ein konstanter Wert und gilt damit auch für das System unmittelbar vor Aufheben des Vakuums und dem Ziehen der Probe.

Der zweite Schritt beinhaltet die Berechnung der Wasseraktivität a_{H_2O} . Sie ergibt sich einfach aus dem Quotienten des Wasserdampfpartialdruckes der Lösung und des reinen Wassers gemäß Formel (5.2).

$$a_{H_2O} = \frac{P_{H_2O,Lösung}}{P_{H_2O,rein}} \quad (2.1)$$

Messung 1

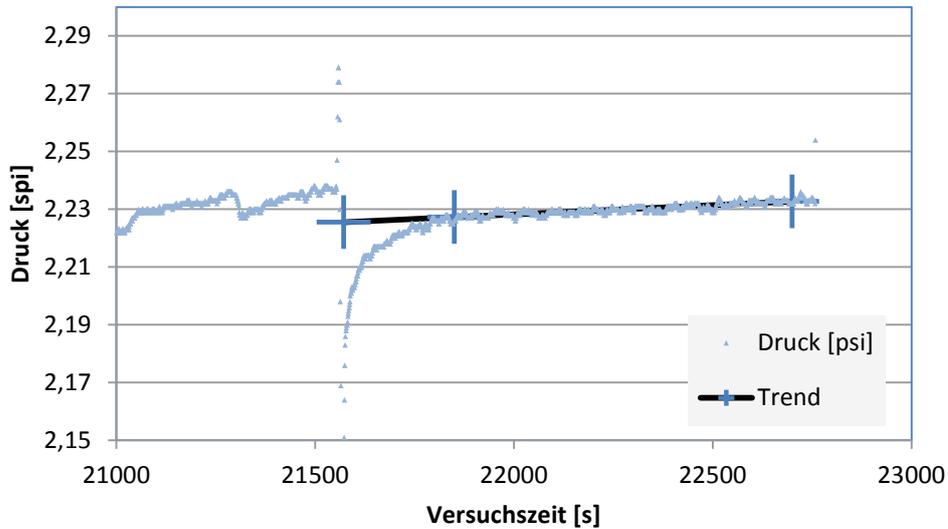


Abb. 2.3 Extrapolation der Gesamtdrucks auf den Zeitpunkt Null

Als Dampfdruck für das reine Wasser werden nun aber nicht Tabellenwerte herangezogen, sondern die eigenen Messungen. Hierdurch ist es möglich durch das Messsystem (besonders den Drucksensor) hervorgerufene systematische Messwertabweichungen zu kompensieren, die sowohl bei Messungen mit reinem Wasser als auch bei Lösungen auftreten. Bei 60 °C fanden wir für den Dampfdruck reinen Wassers den Wert 195,8 hPa. Tabelliert findet man 199,46 hPa (Harvey 1998). Es ist sinnvoll davon auszugehen, dass die systematischen Messwertabweichungen bei gleicher Temperatur und etwa gleichem Druck bei beiden Messungen etwa gleich sind und das Ergebnis proportional verfälschen

Es wurden zwei Messreihen bei 60 °C durchgeführt und ausgewertet. Die Ergebnisse der ersten Messreihe sind in Tab. 2.4 zusammengefasst. Bei der zweiten Messreihe kam es zu einem stärkeren Oszillieren der Messwerte des Drucksensors, so dass die Dampfdrücke nur mit einer geringeren Präzision bestimmt werden konnten. Die resultierenden osmotischen Koeffizienten waren stark streuend und konnten nicht verwertet werden. Ein Vergleich unserer Messdaten mit jenen von Humphries (1968) bei der gleichen Temperatur zeigt, dass die isopiestic Messungen den Dampfdruckmessungen in Bezug auf die Streubreite deutlich überlegen sind (Tab. A.26). Bei den direkten Dampfdruckmessungen gab es zudem zwei Ausreißer bei niedrigen Temperaturen, die im Diagramm nicht dargestellt sind. Dennoch ist die Übereinstimmung beider

Messmethoden zumindest in der ersten Messreihe noch ausreichend gut. Die Abweichungen zu Humphries betragen etwa 0,02 in φ . Dies ist ein akzeptabler Wert, der zeigt, dass die entwickelte Methode grundsätzlich geeignet ist, Dampfdrücke in ausreichender Qualität zu bestimmen. Die Messdauer ist dabei erheblich niedriger als bei isopiestic Messungen (2 Tage für 14 Messpunkte in einer Apparatur), ebenso der Arbeitsaufwand. Für die gleiche Anzahl an Messpunkten wären bei isopiestic Messungen 14 Töpfe mit einer Versuchszeit von 2 - 4 Wochen erforderlich gewesen.

Der Nachteil der Methode ist die geringere Präzision und eine noch nicht zufriedenstellende Zuverlässigkeit, die bei einer Weiterentwicklung verbessert werden muss.

Tab. 2.4 Dampfdrücke von NaClO₄-Lösung bei 60 C

NaClO ₄ [mol/kg]	p _{H2O} (gemessen) [psi]	p _{H2O} (umgerechnet) [hPa]	a _w	φ
0	2,839	195,8	1	1
5,9668	2,226	153,4	0,78386	1,133
5,5322	2,275	156,9	0,80137	1,111
5,1555	2,316	159,7	0,81578	1,096
4,6144	2,365	163,1	0,83312	1,098
4,1546	2,411	166,3	0,84928	1,091
3,5916	2,475	170,6	0,87159	1,062
3,1055	2,526	174,2	0,88978	1,044
2,5906	2,578	177,7	0,90784	1,036
2,1010	2,632	181,4	0,92685	1,004
1,5398	2,692	185,6	0,94799	0,963
1,0450	2,756	190,0	0,97054	0,794
0,7105	2,773	191,2	0,97677	0,918
0,2560	2,793	192,6	0,98363	1,790

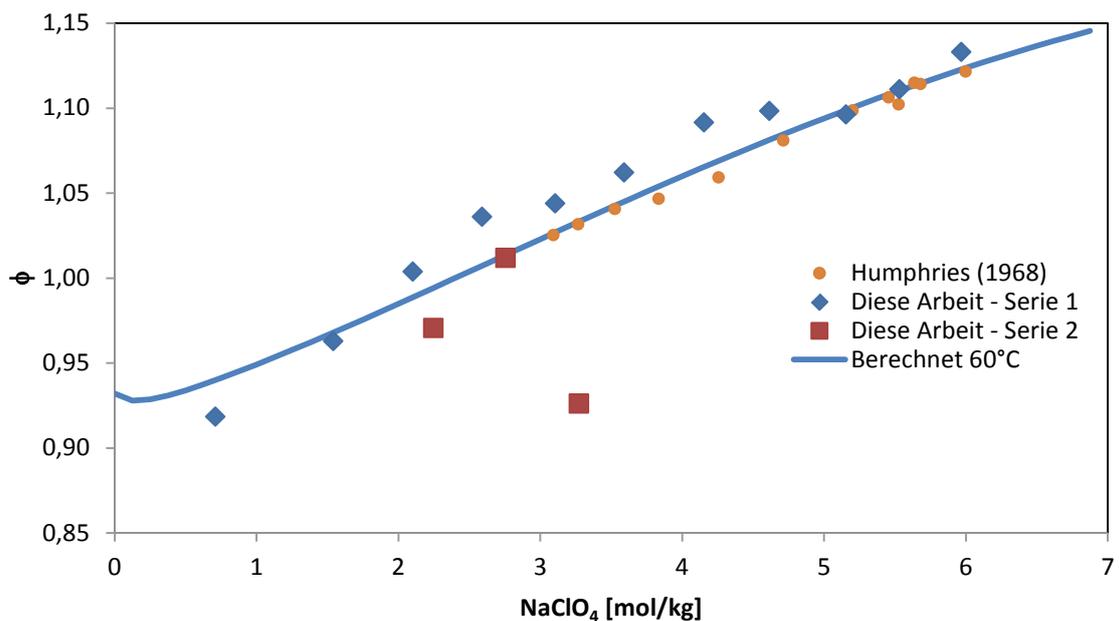


Abb. 2.4 Osmotische Koeffizienten von NaClO₄-Lösungen bei 60 °C

2.1.3 Löslichkeitsmessungen

Löslichkeitsmessungen erfolgten durch Vermischen vorher berechneter Mengen und Feststoffen und Wasser in Schraubdeckelgefäßen (Kunststoff bei 25 - 40 °C, Glas bei

60 °C). Die Gefäße wurden bei der geplanten Temperatur langsam überkopf geschüttelt. Nach 4 Wochen erfolgte eine gravimetrische Probenahme und eine Verdünnung mit Wasser. Die Analyse der Lösungsbestandteile erfolgte mit ICP-OES (K und Na), amperometrisch (Cl und ClO₄) sowie titrimetrisch (NO₃). Die Konzentrationen von Carbonat und Hydrogencarbonat wurden aufgrund der Ionenbilanz aus den anderen Lösungsbestandteilen berechnet.

Ursprünglich waren auch Versuche bei 90 vorgesehen. Da frühere Erfahrungen gezeigt hatten, dass Schraubdeckelgefäße bei diesen Temperaturen nicht dicht bleiben, wurde versucht, die Feststoffe und das Wasser in Glasampullen vorzulegen, die dann unter Vakuum abgeschmolzen wurden. Es zeigte sich jedoch, dass die Ampullen selbst bei sorgfältigem Umgang bei 90 °C nach einiger Zeit an der vorgesehenen Sollbruchstelle aufrissen, so dass bis zum Ende der Versuchszeit weniger als 20 % unversehrt übrig blieben. Auf eine Auswertung der wenigen verbliebenen Ansätze wurde verzichtet.

2.2 Ionenwechselwirkungskoeffizienten und ihre Temperaturabhängigkeit

2.2.1 Das Pitzer-Modell

Als Grundlage für die Auswertung thermodynamischer Untersuchungen diene das Modell von Pitzer (1973) zur Beschreibung der Aktivitätskoeffizienten und osmotischen Koeffizienten von Elektrolytlösung. Es ist ausführlich in Pitzer (1991) dokumentiert.

Die grundlegende Gleichung zur Beschreibung der Konzentrationsabhängigkeit des osmotischen Koeffizienten ϕ ist in Formel (2.2) dargestellt.

$$\phi - 1 = - \frac{2}{\sum_i m_i} \left[\begin{aligned} & \frac{A^\phi I^{3/2}}{1 + 1,2\sqrt{I}} + \sum_c \sum_a m_c m_a B_{ca}^\phi + \sum_c \sum_a m_c m_a ZC_{ca} + \\ & \sum_c \sum_{c' \neq c} m_c m_{c'} \Phi_{cc'}^\phi + \sum_c \sum_{c' \neq c} \sum_a m_c m_{c'} m_a \Psi_{cc'a} + \\ & \sum_a \sum_{a' \neq a} m_a m_{a'} \Phi_{aa'}^\phi + \sum_a \sum_{a' \neq a} \sum_c m_c m_a m_{a'} \Psi_{caa'} + \\ & \sum_n \sum_c m_n m_c \lambda_{nc} + \sum_n \sum_a m_n m_s \lambda_{na} + \sum_n \sum_c \sum_a \zeta_{nca} \end{aligned} \right] \quad (2.2)$$

Hierbei berechnet sich Z aus der Summe der Ionenmolalitäten m_i und ihren Ladungen z_i :

$$Z = \sum_i |z_i| m_i \quad (2.3)$$

A^\ominus ist der Debye-Hückel-Koeffizient.

Für die Aktivitätskoeffizienten von Kationen M gilt folgender Ausdruck:

$$\begin{aligned} \ln \gamma_M = & z_M^2 F + \sum_a m_a B_{Ma} + \sum_a m_a Z C_{Ma} \\ & \sum_{c \neq M} m_c \Phi_{Mc}^\ominus + \sum_{c' \neq c} \sum_a m_c m_a \Psi_{Mca} + \sum_a \sum_{a' \neq a} m_a m_{a'} \Psi_{Maa'} + \\ & 2 \sum_n m_n \lambda_{nM} + \sum_n \sum_a m_n m_a \zeta_{nMa} \end{aligned} \quad (2.4)$$

Für Anionen X gilt analog:

$$\begin{aligned} \ln \gamma_X = & z_X^2 F + \sum_c m_c B_{cX} + \sum_c m_c Z C_{cX} \\ & \sum_{a \neq X} m_s \Phi_{aX}^\ominus + \sum_c \sum_{a' \neq X} m_c m_{a'} \Psi_{cXa} + \sum_c \sum_{c' \neq c} m_c m_{c'} \Psi_{cc'X} + \\ & 2 \sum_n m_n \lambda_{nX} + \sum_n \sum_c m_n m_c \zeta_{ncX} \end{aligned} \quad (2.5)$$

Für Neutralteilchen reduzieren sich die Funktionen zu

$$\ln \gamma_N = 2 \sum_c m_c \lambda_{Nc} + 2 \sum_a m_a \lambda_{Na} + \sum_c \sum_a m_c m_a \zeta_{Nca} \quad (2.6)$$

Der Term F beinhaltet folgende Elemente:

$$\begin{aligned} F = & -A^\ominus \left[\frac{\sqrt{I}}{1+1,2\sqrt{I}} + \frac{2}{1,2} \ln(1+1,2\sqrt{I}) \right] + \sum_c \sum_a m_c m_a B'_{ca} + \\ & \sum_c \sum_{c' \neq c} m_c m_{c'} \Phi'_{cc'} + \sum_a \sum_{a' \neq a} m_a m_{a'} \Phi'_{aa'} \end{aligned} \quad (2.7)$$

Die B-Terme in den vorherigen Gleichungen gliedern sich auf in:

$$\begin{aligned}
 B_{MX}^{\phi} n \gamma_X &= \beta_{MX}^{(0)} + \beta_{MX}^{(1)} e^{-\alpha_{1,MX} \sqrt{I}} + \beta_{MX}^{(2)} e^{-\alpha_{2,MX} \sqrt{I}} & (2.8) \\
 B_{MX} &= \beta_{MX}^{(0)} + \beta_{MX}^{(1)} g(\alpha_{1,MX} \sqrt{I}) + \beta_{MX}^{(2)} g(\alpha_{2,MX} \sqrt{I}) \\
 B' &= \beta_{MX}^{(0)} + \beta_{MX}^{(1)} \frac{g'(\alpha_{1,MX} \sqrt{I})}{I} + \beta_{MX}^{(2)} \frac{g'(\alpha_{2,MX} \sqrt{I})}{I} \\
 g(x) &= \frac{2}{x^2} \left[1 - (1+x)e^{-x} \right] \\
 g'(x) &= \frac{2}{x^2} \left[1 - \left(1 + x + \frac{x^2}{2} \right) e^{-x} \right]
 \end{aligned}$$

Die Terme Φ werden gebildet aus:

$$\begin{aligned}
 \Phi_{ij}^{\phi} &= \theta_{ij} + {}^E \theta_{ij}(I) + I {}^E \theta'_{ij}(I) & (2.9) \\
 \Phi_{ij} &= \theta_{ij} + {}^E \theta_{ij}(I) \\
 \Phi'_{ij} &= {}^E \theta'_{ij}(I)
 \end{aligned}$$

Die Terme ${}^E \theta$ leiten sich aus Integralfunktionen ab, die in Pitzer (1991) ausführlicher erläutert werden. Sie beschreiben unsymmetrische Mischungseffekte, die zwischen Ionen unterschiedlicher Ladungszahl auftreten.

$$\begin{aligned}
 {}^E \theta_{ij}(I) &= \frac{z_i z_j}{4I} \left[J(x_{ij}) - \frac{1}{2} J(x_{ii}) - \frac{1}{2} J(x_{jj}) \right] & (2.10) \\
 {}^E \theta'_{ij}(I) &= \frac{{}^E \theta_{ij}(I)}{I} \frac{z_i z_j}{8I^2} \left[x_{ij} J'(x_{ij}) - \frac{1}{2} J'(x_{ii}) - \frac{1}{2} J'(x_{jj}) \right]
 \end{aligned}$$

mit

$$x_{ij} = 6 z_i z_j A_{\phi} \sqrt{I} \quad (2.11)$$

Die Terme J und J' werden folgendermaßen gebildet:

$$J(x) = \frac{1}{4} - 1 + J_2 \quad (2.12)$$

$$J'(x) = \frac{1}{4} - \frac{J_2}{x} + J_3 \quad (2.13)$$

$$J_2 = \frac{1}{x} \int_0^{\infty} (1 - e^q) y^2 dy \quad (2.14)$$

$$J_3 = \frac{1}{x} \int_0^{\infty} e^{q-y} y dy \quad (2.15)$$

$$q = -\frac{x}{y} e^{-y} \quad (2.16)$$

Für die Integrale können Näherungsfunktionen herangezogen werden, die von Harvie (1981) entwickelt wurden und in Pitzer (1991) zu finden sind.

Die Pitzer-Funktionen für die osmotischen Koeffizienten und die Aktivitätskoeffizienten sind grundsätzlich für alle denkbaren Temperaturen anwendbar. Werden aber Experimente bei Temperaturen anders als 25 °C ausgewertet, muss die Temperaturabhängigkeit des Debye-Hückel-Koeffizienten A^{Φ} berücksichtigt werden. In dieser Arbeit wird auf die THEREDA-Temperaturfunktionen in Moog (2011) zurückgegriffen.

In gleicher Weise sind auch die variierbaren Parameter der Pitzer-Formeln $\beta^{(0)}$, $\beta^{(1)}$, $\beta^{(2)}$, C , θ , Ψ von der Temperatur abhängig. Eine allgemein gültige Temperaturabhängigkeit gibt es nicht, sie muss für jede Wechselwirkung empirisch bestimmt werden. Hat man Daten aus verschiedenen Temperaturen zur Verfügung, kann man versuchen, Temperaturfunktionen für die Wechselwirkungsparameter abzuleiten. Eine in vielen geochemischen Rechencodes genutzte abstrakte Formulierung für beliebige Parameter X sieht folgende Terme vor:

$$P(T) = a_1 + a_2 \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_r} \right) + a_3 \cdot \ln \left(\frac{T}{T_r} \right) + a_4 (T - T_r) + a_5 (T^2 - T_r^2) + a_6 \left(\frac{1}{T^2} - \frac{1}{T_r^2} \right) \quad (2.17)$$

Diese Formulierung ist zentriert auf 25 °C, d. h. bei 25 °C werden alle Terme außer dem ersten Null. Ein solcher Ansatz ist insofern sinnvoll, dass für viele Wechselwirkun-

gen Parameterwerte für 25 °C vorliegen und nur die Temperaturabhängigkeit gefragt ist. Außerdem macht es die Formulierung anschaulicher. Die Temperaturterme können verlustfrei in andere Formulierungen umgewandelt werden, die andere Temperaturen oder 0 K zentriert sind.

Für die folgenden Auswertungen werden die ersten und zweiten Ableitungen der Funktion $X(T)$ nach der Temperatur benötigt. Sie ergeben sich aus der Differentiation der allgemeinen Funktion für X (2.17) nach der Temperatur und lauten:

$$\frac{\partial P(T)}{\partial T} = -a_2 \frac{1}{T^2} + a_3 \cdot \frac{1}{T} + a_4 + 2a_5 T - 2a_6 \frac{1}{T^3} \quad (2.18)$$

$$\frac{\partial^2 P(T)}{\partial T^2} = 2a_2 \frac{1}{T^3} - a_3 \cdot \frac{1}{T^2} + 2a_5 + 6a_6 \frac{1}{T^4} \quad (2.19)$$

Zur Bestimmung von Temperaturtermen können nicht nur Aktivitätsmessungen verwendet werden, sondern in nützlicher Weise auch kalorimetrische Messungen. Hierzu gehören Lösungsenthalpien ΔH_L , Verdünnungsenthalpien ΔH_D , Mischungsenthalpien ΔH_M und Wärmekapazitäten C_p .

2.2.2 Lösungsenthalpie

Wird ein Stoff B in Wasser gelöst, so beobachtet man eine Lösungsenthalpie $\Delta_L h$ (den negativen Wert der gemessenen Lösungswärme), die sich aus den partiellen molaren Enthalpien H_{A^*} und H_{B^*} der reinen Stoffe (B: Salz und A: Wasser) und der Stoffe in Lösung H_A und H_B ergeben:

$$\Delta_L h = n_A (H_A - H_{A^*}) + n_B (H_B - H_{B^*}) \quad (2.20)$$

Eine andere Zusammenstellung der Terme rechts führt zu

$$\Delta_L h = n_A H_A + n_B H_B - (n_A H_{A^*} + n_B H_{B^*}) = H - H_* \quad (2.21)$$

Die Lösungsenthalpie kann also auch als Differenz der Gesamtenthalpie H der Lösung und der Enthalpie H_* der reinen Ausgangsstoffe ausgedrückt werden. Für die Größe

$\Delta_L h$ wird oft auch L geschrieben. Die Differenz $H_B - H_{B^*}$ wird als partielle Lösungsenthalpie des gelösten Stoffes bezeichnet:

$$\Delta_L H_B = H_B - H_{B^*} \quad (2.22)$$

Auf der anderen Seite bezeichnet die Differenz $H_A - H_{A^*}$ die Verdünnungsenthalpie des Wassers:

$$\Delta_L H_A = H_A - H_{A^*} \quad (2.23)$$

Bezieht man die beobachtete Lösungsenthalpie $\Delta_L h$ auf die Stoffmenge des gelösten Salzes n_B , so erhält man die integrale molare Lösungsenthalpie:

$$\Delta_L^{\text{in}} H_B = \frac{\Delta_L h}{n_B} \quad (2.24)$$

Nähert sich die gelöste Stoffmenge n_B dem Wert Null, so erhält man als Grenzwert die partielle molare Lösungsenthalpie bei unendlicher Verdünnung, die sogenannte erste partielle Lösungsenthalpie:

$$\lim_{n_B \rightarrow 0} \Delta_L^{\text{in}} H_B = \Delta_L H_{B\infty} = H_{B\infty} - H_{B^*} \quad (2.25)$$

Bei Stoffmengen über Null kommt zur beobachteten Lösungsenthalpie ein Anteil hinzu, der die Enthalpieänderung beim Übergang von der ideal verdünnten Lösungen bis zur jeweiligen Lösungskonzentration beschreibt, die Exzess-Enthalpie:

$$\Delta_L H_B^{\text{Ex}} = H_B - H_{B\infty} \quad (2.26)$$

Die integrale molare Lösungsenthalpie ist die Summe aus der molaren Lösungsenthalpie bei unendlicher Verdünnung und der molaren Exzessenthalpie:

$$\Delta_L^{\text{in}} H_B = \frac{\Delta_L h}{n_B} = \Delta_L H_{B\infty} + \Delta_L H_B^{\text{Ex}} \quad (2.27)$$

Setzt man nun die obigen Gleichungen ein, so erhält man:

$$\Delta_L^{\text{in}} H_B = \frac{\Delta_L h}{n_B} = \frac{n_A}{n_B} \Delta_L H_A + \Delta_L H_B \quad (2.28)$$

Für die molare Exzess-Lösungsenthalpie wird vor allem in der englischsprachigen Literatur auch das Symbol ${}^\phi L$ benutzt:

$${}^\phi L = \Delta_L H_B^{\text{Ex}} = \frac{L}{n_B} \quad (2.29)$$

Die Lösungsenthalpie lässt sich dann schreiben als:

$$\Delta_L h = n_B \Delta_L H_{B\infty} + \Delta_L h^{\text{Ex}} \quad (2.30)$$

Die verschiedenen alternativen Formulierungen der Exzess-Lösungsenthalpie lauten nach Division durch RT^2 :

$$\frac{\Delta_L h^{\text{Ex}}}{m_{\text{H}_2\text{O}} RT^2} = \frac{n_B \Delta_L H_B^{\text{Ex}}}{m_{\text{H}_2\text{O}} RT^2} = \frac{m_B \Delta_L H_B^{\text{Ex}}}{RT^2} = \frac{L}{m_{\text{H}_2\text{O}} RT^2} = \frac{m_B {}^\phi L}{RT^2} \quad (2.31)$$

Für die Exzess-Lösungsenthalpie leiteten Phutela und Pitzer (1986) folgenden Ausdruck ab, der die Temperaturabhängigkeit der Ionenwechselwirkungsparameter (B^L und C^L) mit der Exzessenthalpie verknüpft:

$$\begin{aligned} \frac{\Delta_L h^{\text{Ex}}}{m_{\text{H}_2\text{O}} RT^2} &= \frac{L}{m_{\text{H}_2\text{O}} RT^2} = \frac{A_L I \ln(1 + b\sqrt{I})}{RT^2} \quad (2.32) \\ &\quad - 2 \sum_M \sum_X m_M m_X B_{MX}^L - \sum_M \sum_X m_M m_X ZC_{MX}^L \\ &\quad - \sum_M \sum_N m_M m_N \theta_{MN}^L - \sum_X \sum_Y m_X m_Y \theta_{XY}^L \\ &\quad - \frac{1}{2} \sum_M \sum_N \sum_X m_M m_N m_Y \psi_{MNX}^L - \frac{1}{2} \sum_M \sum_X \sum_Y m_M m_X m_Y \psi_{MXY}^L \end{aligned}$$

In etwas anderer Schreibweise erhält man:

$$\begin{aligned}
\Delta_L h^{Ex} = L = A_L I \frac{\ln(1 + b\sqrt{I})}{b} m_{H_2O} & \quad (2.33) \\
- 2RT^2 m_{H_2O} \sum_M \sum_X m_M m_X B_{MX}^L - RT^2 m_{H_2O} \sum_M \sum_X m_M m_X ZC_{MX}^L & \\
- RT^2 m_{H_2O} \sum_M \sum_N m_M m_N \theta_{MN}^L - RT^2 m_{H_2O} \sum_X \sum_Y m_X m_Y \theta_{XY}^L & \\
- \frac{1}{2} RT^2 m_{H_2O} \sum_M \sum_N \sum_X m_M m_N m_Y \psi_{MNX}^L & \\
- \frac{1}{2} RT^2 m_{H_2O} \sum_M \sum_X \sum_Y m_M m_X m_Y \psi_{MXY}^L &
\end{aligned}$$

Für die integrale molare Lösungsenthalpie L^ϕ ergibt sich dann:

$$\begin{aligned}
\frac{\Delta_L h^{Ex}}{n_B} = \Delta_L H_B^{Ex} = \phi L = A_L \frac{I \ln(1 + b\sqrt{I})}{m b} & \quad (2.34) \\
- 2RT^2 \sum_M \sum_X \frac{m_M m_X}{m} B_{MX}^L - RT^2 \sum_M \sum_X \frac{m_M m_X}{m} ZC_{MX}^L & \\
- RT^2 \sum_M \sum_N \frac{m_M m_N}{m} \theta_{MN}^L - RT^2 \sum_X \sum_Y \frac{m_X m_Y}{m} \theta_{XY}^L & \\
- \frac{1}{2} RT^2 \sum_M \sum_N \sum_X \frac{m_M m_N m_Y}{m} \psi_{MNX}^L - \frac{1}{2} RT^2 \sum_M \sum_X \sum_Y \frac{m_M m_X m_Y}{m} \psi_{MXY}^L &
\end{aligned}$$

Dies lässt sich für ein einfaches Salzsystme mit einer Anionensorte M und einer Kationensorte X zusammenfassen zu:

$$\begin{aligned}
\frac{\Delta_L h^{Ex}}{n_B} = \phi L = (v_M + v_X) |z_M z_X| A_L \frac{\ln(1 + b\sqrt{I})}{2b} & \quad (2.35) \\
- 2v_M v_X RT^2 \sum_M \sum_X m B_{MX}^L - 2v_M v_X v_M z_M RT^2 \sum_M \sum_X m^2 C_{MX}^L &
\end{aligned}$$

Wobei gilt:

$$\frac{m_{H_2O}}{n_B} = \frac{1}{m_B} = \frac{1}{m} \quad (2.36)$$

und

$$A_L = 4RT^2 \left(\frac{\partial A_\phi}{\partial T} \right)_P \quad (2.37)$$

Die Ableitung für den Debye-Hückel-Koeffizienten kann numerisch aus den in Moog (2011) dargestellten Funktionen erfolgen. Die beobachtete Lösungsenthalpie $\Delta_L h$ stellt sich dann folgendermaßen dar:

$$\begin{aligned} \frac{\Delta_L h}{n_2} &= \Delta_L H_{B\infty} + \Delta_L H_B^{Ex} = \Delta_L H_{B\infty} + \phi L \\ &= \Delta_L H_{B\infty} + (v_M + v_X) z_M z_X |A_L \frac{\ln(1 + b\sqrt{I})}{2b} \\ &\quad - 2v_M v_X RT^2 \sum_M \sum_X m B_{MX}^L - 2v_M v_X v_M z_M RT^2 \sum_M \sum_X m^2 C_{MX}^L \end{aligned} \quad (2.38)$$

In einigen früheren Schriften (Silvester und Pitzer 1978) wird für $A_L = A_H$ geschrieben; Außerdem findet man dort für A_H eine abweichende Ableitung:

$$A_L = A_H = 6RT^2 \left(\frac{\partial A_\phi}{\partial T} \right)_P \quad (2.39)$$

Dann ist der Quotient im ersten Term der Gleichung (2.35) 3b statt 2b. Die Terme B^L und C^L bezeichnen die Temperaturabhängigkeit der Ionenwechselwirkungsparameter B und C:

$$B_{MX}^L = \left(\frac{\partial B}{\partial T} \right)_{p,I} \quad \text{mit} \quad \beta_{MX}^{(i)L} = \left(\frac{\partial \beta_{MX}^{(i)}}{\partial T} \right)_{p,I} \quad (2.40)$$

$$C_{MX}^L = \left(\frac{\partial C}{\partial T} \right)_{p,I} \quad (2.41)$$

Da wir für die Parameter die allgemeine Formulierung nach Formel (2.17) gewählt haben, folgt für ihre die Ableitung nach der Temperatur:

$$P^L = \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_{p,m} = -a_2 \frac{1}{T^2} + a_3 \frac{1}{T} + a_4 + 2a_5 T - 2a_6 \frac{1}{T^3} \quad (2.42)$$

Zur Auswertung von Lösungsenthalpien wird dieser Ausdruck in die Formeln (2.32) oder (2.34) eingesetzt.

2.2.3 Verdünnungsenthalpie

Wird die wässrige Lösung 1 eines Salzes verdünnt zur Lösung 2, so resultiert eine Verdünnungsenthalpie $\Delta_D h_B$. Sie resultiert aus der Differenz der Exzessenthalpien der Ausgangslösung und der verdünnten Lösung

$$\Delta_D h = \Delta_D h^{Ex} = \Delta_D h_2^{Ex} - \Delta_D h_1^{Ex} = L_2 - L_1 \quad (2.43)$$

In Bezug auf die Molmenge des gelösten Salzes n_B erhält man die molare Verdünnungsenthalpie $\Delta_D H_B$:

$$\Delta_D H_B = \frac{\Delta_D h}{n_B} \quad (2.44)$$

Sie ist die Differenz der molaren Exzess-Lösungsenthalpien der Ausgangslösung $\Delta_D H_{B,1}^{Ex}$ und der verdünnten Lösung $\Delta_D H_{B,2}^{Ex}$:

$$\Delta_D H_B = \Delta_D H_B^{Ex} = \Delta_D H_{B,2}^{Ex} - \Delta_D H_{B,1}^{Ex} = \phi L_2 - \phi L_1 \quad (2.45)$$

Für die molare Verdünnungsenthalpie ergibt sich dann:

$$\begin{aligned} \Delta_D H_B = \frac{\Delta_D h}{n_B} = \Delta_S H_{B,2}^{Ex} - \Delta_S H_{B,1}^{Ex} = \phi L_2 - \phi L_1 = (v_M + v_X) z_M z_X \left[\frac{A_L}{2b} \ln \left(\frac{1 + b\sqrt{I_2}}{1 + b\sqrt{I_1}} \right) \right. \\ \left. - 2v_M v_X RT^2 \left[B_{MX}^L(I_2) m_{b,2} - B_{MX}^L(I_1) m_{b,1} \right] \right. \\ \left. - 2v_M v_X v_M z_M RT^2 C_{MX}^L (m_{b,2}^2 - m_{b,1}^2) \right] \quad (2.46) \end{aligned}$$

Bei der Auswertung sind die beobachteten Wärmemengen (ΔH in Joule) auf 1 mol gelösten Stoff zu beziehen. Man teilt also $\Delta_D H_B$ durch die Stoffmenge im jeweiligen Ansatz – nicht durch die Konzentration. Die Auswertung erfolgt dann analog zur Lösungsenthalpie.

2.2.4 Mischungsenthalpie

Werden zwei Lösungen 1 und 2 unterschiedlicher Zusammensetzung vermischt, so wird eine Mischungsenthalpie $\Delta_M h$ beobachtet, die sich aus der Differenz der Enthalpie der gemischten Lösung und der beiden Ausgangslösungen ergibt:

$$\Delta_M h = h_{mix} - (h_1 + h_2) \quad (2.47)$$

Da sich die idealen Anteile der Lösungsenthalpien weder durch Verdünnung noch durch Mischung ändern, resultiert die Mischungsenthalpie ausschließlich aus der Veränderung der Exzess-Enthalpien:

$$\Delta_M h = h_{mix} - (h_1 + h_2) = \Delta h_{mix}^{Ex} - (\Delta h_1^{Ex} + \Delta h_2^{Ex}) = L_{mix} - (L_1 + L_2) \quad (2.48)$$

Bezogen auf molare Exzessenthalpien wäre zu schreiben:

$$\Delta_M h = \Delta h_{mix}^{Ex} - (n_{B1} \Delta H_{B1}^{Ex} + n_{B2} \Delta H_{B2}^{Ex}) = L_{mix} - (n_{B1} \phi L_1 + n_{B2} \phi L_2) \quad (2.49)$$

Zur vereinfachten Auswertung von Messungen werden die einzelnen Exzessenthalpien auf die in der Mischlösung vorhandenen Mengen an Wasser $m_{H_2O,mix}$ bezogen:

$$\frac{\Delta_M h}{m_{H_2O,mix}} = \frac{\Delta_M^{Ex} h}{m_{H_2O,mix}} - \frac{n_{B1} \Delta^{Ex} H_{B1} + n_{B2} \Delta^{Ex} H_{B2}}{m_{H_2O,mix}} = \frac{L_{mix}}{m_{H_2O,mix}} - \frac{n_{B1} \phi L_1 + n_{B2} \phi L_2}{m_{H_2O,mix}} \quad (2.50)$$

Dies vereinfacht sich aufgrund

$$\frac{n_B}{m_{H_2O,mix}} = m_{B,mix} \quad (2.51)$$

zu

$$\begin{aligned} \frac{\Delta_M h}{m_{H_2O,mix}} &= \frac{\Delta_M^{Ex} h}{m_{H_2O,mix}} - \left(m_{B1,mix} \Delta^{Ex} H_{B1} + m_{B2,mix} \Delta H_{B2} \right) \\ &= \frac{L_{mix}}{m_{H_2O,mix}} - \left(m_{B1,mix} \phi L_1 + m_{B2,mix} \phi L_2 \right) \end{aligned} \quad (2.52)$$

Nun wird noch durch RT^2 geteilt:

$$\frac{\Delta_M h}{m_{H_2O,mix} RT^2} = \frac{\Delta_M^{Ex} h}{m_{H_2O,mix} RT^2} - \frac{1}{RT^2} \left(m_{B1,mix} \Delta^{Ex} H_{B1} + m_{B2,mix} \Delta H_{B2} \right) \quad (2.53)$$

Für die Exzessenthalpie der gemischten Lösung folgt in Analogie zu Formel (2.32):

$$\begin{aligned} \frac{\Delta h_{mix}^{Ex}}{m_{H_2O} RT^2} &= \frac{L}{m_{H_2O} RT^2} = \frac{A_L I \ln(1 + b\sqrt{I})}{RT^2} \\ &\quad - 2 \sum_M \sum_X m_M m_X B_{MX}^L - \sum_M \sum_X m_M m_X ZC_{MX}^L \\ &\quad - \sum_M \sum_N m_M m_N \theta_{MN}^L - \sum_X \sum_Y m_X m_Y \theta_{XY}^L \\ &\quad - \frac{1}{2} \sum_M \sum_N \sum_X m_M m_N m_Y \psi_{MNX}^L - \frac{1}{2} \sum_M \sum_X \sum_Y m_M m_X m_Y \psi_{MXY}^L \end{aligned} \quad (2.54)$$

Für die Mischungsenthalpie folgt dann:

$$\begin{aligned}
\frac{\Delta_M h}{m_{H_2O, mix} RT^2} &= \frac{A_L I_{mix}}{RT^2} \frac{\ln(1 + b\sqrt{I_{mix}})}{b} - m_{B1, mix} \frac{A_L I_1}{RT^2} \frac{\ln(1 + b\sqrt{I_1})}{b} & (2.55) \\
&- m_{B2, mix} \frac{A_L I_2}{RT^2} \frac{\ln(1 + b\sqrt{I_2})}{b} \\
&- 2 \sum_M \sum_X m_{M, mix} m_{X, mix} B_{MX}^L(I_{mix}) + 2m_{B1, mix} \sum_M \sum_X m_{M, 1} m_{X, 1} B_{MX}^L(I_1) \\
&+ 2m_{B2, mix} \sum_M \sum_X m_{M, 2} m_{X, 2} B_{MX}^L(I_2) \\
&- \sum_M \sum_X m_{M, mix} m_{X, mix} Z_{mix} C_{MX}^L + m_{B1, mix} \sum_M \sum_X m_{M, 1} m_{X, 1} Z_1 C_{MX}^L (1-y) \\
&+ m_{B2, mix} \sum_M \sum_X m_{M, 2} m_{X, 2} Z_2 C_{MX}^L \\
&- \sum_M \sum_N m_{M, mix} m_{N, mix} \Phi_{MN}^L + m_{B1, mix} \sum_M \sum_N m_{M, 1} m_{N, 1} \Phi_{MN}^L \\
&+ m_{B2, mix} \sum_M \sum_N m_{M, 2} m_{N, 2} \Phi_{MN}^L \\
&- \sum_M \sum_N m_{M, mix} m_{N, mix} \Phi_{XY}^L + m_{B1, mix} \sum_M \sum_N m_{M, 1} m_{N, 1} \Phi_{XY}^L \\
&+ m_{B2, mix} \sum_M \sum_N m_{M, 2} m_{N, 2} \Phi_{XY}^L \\
&- \frac{1}{2} \sum_M \sum_N \sum_X m_{M, mix} m_{N, mix} m_{Y, mix} \psi_{MNX}^L \\
&+ \frac{1}{2} m_{B1, mix} \sum_M \sum_N \sum_X m_{M, 1} m_{N, 1} m_{Y, 1} \psi_{MNX}^L \\
&+ \frac{1}{2} m_{B2, mix} \sum_M \sum_N \sum_X m_{M, 2} m_{N, 2} m_{Y, 2} \psi_{MNX}^L \\
&- \frac{1}{2} \sum_M \sum_N \sum_X m_{M, mix} m_{N, mix} m_{Y, mix} \psi_{MXY}^L \\
&+ \frac{1}{2} m_{B1, mix} \sum_M \sum_N \sum_X m_{M, 1} m_{N, 1} m_{Y, 1} \psi_{MXY}^L \\
&+ \frac{1}{2} m_{B2, mix} \sum_M \sum_N \sum_X m_{M, 2} m_{N, 2} m_{Y, 2} \psi_{MXY}^L
\end{aligned}$$

Werden zwei Lösungen gleicher Ionenstärke und einem gemeinsamen Ion miteinander gemischt, so kann man vereinfacht schreiben (Wang et al. 1997):

$$\Delta_M h = \Delta^{\text{Ex}} h_{mix} - [(1-y)\Delta_L^{\text{Ex}} h_1 + y\Delta_L^{\text{Ex}} h_2] = L_{mix} - [(1-y)L_1 + yL_2] \quad (2.56)$$

Hier ist $\Delta_L h_{mix}^{\text{Ex}}$ die Exzess-Lösungsenthalpie der Mischung, und $\Delta_L h_1^{\text{Ex}}$ sowie $\Delta_L h_2^{\text{Ex}}$ die Exzess-Lösungsenthalpien der beiden Ausgangslösungen. Mit y wird der Anteil der Ionen

nenstärke bezeichnet, den die Komponenten von Ausgangslösung 2 in der Mischlösung ausmachen. In diesem Fall kürzen sich die Terme mit den Parametern B und C wie auch die Debye-Hückel-Terme heraus und es bleibt:

$$\begin{aligned}
\frac{\Delta_M h}{m_{H_2O} RT^2} = & -m_{M,mix} m_{N,mix} \Phi_{MN}^L + (1-y) m_{M,1} m_{N,1} \Phi_{MN}^L + y m_{M,2} m_{N,2} \Phi_{MN}^L \\
& - m_{M,mix} m_{N,mix} \Phi_{XY}^L + (1-y) m_{M,1} m_{N,1} \Phi_{XY}^L + y m_{M,2} m_{N,2} \Phi_{XY}^L \\
& - \frac{1}{2} m_{M,mix} m_{N,mix} m_{Y,mix} \psi_{MNX}^L + \frac{1}{2} (1-y) m_{M,1} m_{N,1} m_{Y,1} \psi_{MNX}^L \\
& + \frac{1}{2} y m_{M,2} m_{N,2} m_{Y,2} \psi_{MNX}^L \\
& - \frac{1}{2} m_{M,mix} m_{N,mix} m_{Y,mix} \psi_{MXY}^L + \frac{1}{2} (1-y) m_{M,1} m_{N,1} m_{Y,1} \psi_{MXY}^L \\
& + \frac{1}{2} y m_{M,2} m_{N,2} m_{Y,2} \psi_{MXY}^L
\end{aligned} \tag{2.57}$$

Die Parameter Φ_{MN}^L bzw. Φ_{XY}^L müssen dabei besonders betrachtet werden. Ihre Temperaturabhängigkeit kann dann ausgedrückt werden als:

$$\left(\frac{\partial \Phi_{MN}^L}{\partial T} \right)_P = \Phi_{MN}^L = \theta_{MN}^L + {}^E \theta_{MN}^L \tag{2.58}$$

Für ${}^E \theta_{MN}^L$ wird nach Pitzer (1983) geschrieben:

$${}^E \theta_{MN}^L = \left(\frac{\partial {}^E \theta_{MN}^L}{\partial T} \right) = \frac{z_M z_N}{4I} \left[\left(\frac{\partial x_{MN}}{\partial T} \right) J'(x_{MN}) - \frac{1}{2} \left(\frac{\partial x_{MM}}{\partial T} \right) J'(x_{MM}) - \frac{1}{2} \left(\frac{\partial x_{NN}}{\partial T} \right) J'(x_{NN}) \right] \tag{2.59}$$

Wobei für die Temperaturabhängigkeit der x-Terme gilt:

$$\left(\frac{\partial x_{ij}}{\partial T} \right) = 6 z_i z_j \sqrt{I} \left(\frac{\partial A_\phi}{\partial T} \right)_P = \frac{3 z_i z_j A_L \sqrt{I}}{2 R T^2} \tag{2.60}$$

2.2.5 Wärmekapazität

Ebenso wie bei den Lösungs- und Verdünnungsenthalpien wird die Wärmekapazität einer Lösung durch ideale und nichtideale Anteile bestimmt. Die Wärmekapazität einer Lösung c_p setzt sich zusammen aus der molaren Wärmekapazität des Wassers $C_{P,A}^0$ und des gelösten Stoffes $C_{P,B}$:

$$c_p = n_A C_{P,A}^0 + n_B C_{P,B} \quad (2.61)$$

Hieraus lässt sich eine molare Wärmekapazität der Lösung ableiten:

$$C_P = \frac{c_p}{n_B} = \frac{n_A C_{P,A}^0 + C_{P,B}}{n_B} \quad (2.62)$$

Die molare Wärmekapazität des gelösten Stoffes $C_{P,B}$ ist konzentrationsabhängig. Geht die gelöste Stoffmenge n_B gegen Null, so erhält man die Grenz-Wärmekapazität des gelösten Stoffes:

$$\lim_{n_B \rightarrow 0} C_P = C_P^0 = C_{P,B}^0 \quad (2.63)$$

Die Differenz zwischen beobachteter molarer Wärmekapazität und der molaren Grenz-Wärmekapazität ist die Exzess-Wärmekapazität $C_{P,B}^{Ex}$, die gelegentlich auch als J bezeichnet wird (Pitzer 1983):

$$C_{P,B}^{Ex} = J = C_P - C_{P,B}^0 \quad (2.64)$$

Die Wärmekapazität einer Mischung setzt sich dann aus drei Komponenten zusammen:

$$C_P = C_{P,A}^0 + C_{P,B}^0 + C_{P,B}^{Ex} \quad (2.65)$$

Für die Exzess-Wärmekapazität gilt folgender Pitzer-Ansatz (Pitzer 1983):

$$\begin{aligned}
C_{P,B}^{Ex} = J = A_J I \frac{\ln(1 + b\sqrt{I})}{b} & \quad (2.66) \\
& - 2RT^2 \sum_M \sum_X m_M m_X B_{MX}^J - RT^2 m_{H_2O} \sum_M \sum_X m_M m_X ZC_{MX}^J \\
& - RT^2 \sum_M \sum_N m_M m_N \Phi_{MN}^J - RT^2 m_{H_2O} \sum_X \sum_Y m_X m_Y \Phi_{XY}^J \\
& - \frac{1}{2} RT^2 \sum_M \sum_N \sum_X m_M m_N m_Y \Psi_{MNX}^J \\
& - \frac{1}{2} RT^2 \sum_M \sum_X \sum_Y m_M m_X m_Y \Psi_{MXY}^J
\end{aligned}$$

Im speziellen Fall einer einfachen binären Salzlösung vereinfacht sich der Ausdruck in

$$\begin{aligned}
C_{P,B}^{Ex} = (v_M + v_X) z_M z_X |A_J \frac{\ln(1 + b\sqrt{I})}{2b} & \quad (2.67) \\
& - 2v_M v_X RT^2 m B_{MX}^J - 2v_M v_X RT^2 m^2 (v_M z_M) C_{MX}^J
\end{aligned}$$

Für die Parameter B_{MX}^J bzw. C_{MX}^J und analog für Ψ_{MX}^J und θ_{MN}^J gelten dabei folgende Ausdrücke:

$$B_{MX}^J = \left(\frac{\partial^2 B_{MX}}{\partial T^2} \right)_{p,I} + \frac{2}{T} \left(\frac{\partial B_{MX}}{\partial T} \right)_{p,I} \quad (2.68)$$

$$C_{MX}^J = \left(\frac{\partial^2 C_{MX}}{\partial T^2} \right)_{p,I} + \frac{2}{T} \left(\frac{\partial C_{MX}}{\partial T} \right)_{p,I} \quad (2.69)$$

Bezogen auf die allgemeine Temperaturfunktion für Parameter (Gl. (2.17)) ergibt sich dann:

$$X^J = \frac{a_3}{T^2} + \frac{2a_4}{T} + 6a_5 + \frac{2a_6}{T^4} \quad (2.70)$$

Die Parameter Φ_{MN}^J bzw. Φ_{XY}^J müssen dabei besonders betrachtet werden. Sie bestehen aus zwei Komponenten:

$$\Phi_{MN}^J = \theta_{MN}^J + {}^E\theta_{MN}^J \quad (2.71)$$

Für ${}^E\theta_{MN}^J$ wird nach Pitzer (1983) geschrieben:

$${}^E\theta_{MN}^J = \frac{z_M z_N}{4I} \left\{ \begin{aligned} & \left(\frac{\partial x_{MN}}{\partial T} \right)^2 J''(x_{MN}) + \left[\left(\frac{\partial^2 x_{MN}}{\partial T^2} \right) + \frac{2}{T} \left(\frac{\partial x_{MN}}{\partial T} \right) \right] J'(x_{MN}) \\ & - \frac{1}{2} \left\{ \begin{aligned} & \left(\frac{\partial x_{MM}}{\partial T} \right)^2 J''(x_{MM}) \\ & + \left[\left(\frac{\partial^2 x_{MM}}{\partial T^2} \right) + \frac{2}{T} \left(\frac{\partial x_{MM}}{\partial T} \right) \right] J'(x_{MM}) \end{aligned} \right\} \\ & - \frac{1}{2} \left\{ \begin{aligned} & \left(\frac{\partial x_{NN}}{\partial T} \right)^2 J''(x_{NN}) + \left[\left(\frac{\partial^2 x_{NN}}{\partial T^2} \right) + \frac{2}{T} \left(\frac{\partial x_{NN}}{\partial T} \right) \right] J'(x_{NN}) \end{aligned} \right\} \end{aligned} \right\} \quad (2.72)$$

Ergänzend zu den Formeln (2.12) bis (2.16) werden noch folgende Gleichungen benötigt:

$$J''(x) = \frac{J_2}{x^2} - \frac{2J_3}{x} - J_4 \quad (2.73)$$

$$J_4 = \frac{1}{x} \int_0^\infty e^{q-2y} dy \quad (2.74)$$

Für die zweite Ableitung der x-Terme nach der Temperaturterme gilt:

$$\left(\frac{\partial^2 x_{ij}}{\partial T^2} \right) + \frac{2}{T} \left(\frac{\partial x_{ij}}{\partial T} \right) = \frac{3z_i z_j A_j \sqrt{I}}{2RT^2} \quad (2.75)$$

3 Erstellung eines thermodynamischen Modells für reduzierte Schwefelspezies

3.1 Vorkommen reduzierter Schwefelspezies in Ton- oder Salzgesteinsformationen

Bei der Entstehung von Salzformationen verbleibt der ursprünglich im Meerwasser gelöste Sulfat-Schwefel während des Vorganges der Meerwasser-Eindunstung in den neu gebildeten sulfathaltigen Salzmineralen (z. B. Anhydrit, Gips, Kieserit, Polyhalit, Kainit) zurück; untergeordnet wird er zudem in weitere Salzminerale eingebaut. Als festes Sulfid tritt Schwefel nicht originär in Evaporiten auf, kann aber in begleitenden Ton-Rückständen in Form von Pyrit enthalten sein (Braitsch 1962). Darüber hinaus können reduzierte Schwefelspezies in Form von gasförmigem Schwefelwasserstoff als Bestandteil von Gaseinschlüssen vorkommen. Als Ursache wird die sekundäre Entstehung bei der biologischen oder thermischen Sulfatreduktion durch organische Verbindungen angenommen (z. B. in Gorleben, Bornemann et al. 2008).

In Tonlagerstätten, die im Rahmen von Endlagerforschungsprojekten untersucht werden, tritt Sulfid als Bestandteil von Mineralen wie Pyrit oder Markasit auf (Lerouge et al. 2011, Pearson et al. 2003).

In einem Endlager ist eine zusätzliche Bildung von Sulfiden oder Schwefelwasserstoff durch Reduktion von Sulfat (aus dem Wirtsgestein oder dem Abfall) mit organischen Abfallbestandteilen oder durch Korrosionswasserstoff (Truche et al. 2009) denkbar. Hierfür kommen jeweils rein anorganische oder mikrobiologische Prozesse in Frage (Machel 2001).

3.2 Chemie des Schwefels

3.2.1 Übersicht

Schwefel kann in mehreren Oxidationsstufen zwischen $-II$ und $+VI$ auftreten. Als thermodynamisch stabil sind dabei nur folgende anzusehen:

-II mit der Basisspezies Schwefelwasserstoff $\text{H}_2\text{S}(\text{g})$

0 mit der Basisspezies orthorhombischer Schwefel, S_8 und

+VI mit der Basisspezies Sulfat, SO_4^{2-}

Für die thermodynamischen Eigenschaften der Basisspezies werden die Daten aus der CODATA-Datenbasis (Cox et al 1989) übernommen, die auch Eingang in die NEA-Datenbasis gefunden haben (Grenthe et al. 1992) (Tab. 3.1, Abb. 3.1).

Tab. 3.1 Thermochemische Daten stabiler Schwefel-Basis-Spezies (aus Grenthe et al. (1992))

Substanz	$\Delta_f G$ [kJ/mol]	$\Delta_f H$ [kJ/mol]	S [J/(K·mol)]
$\text{H}_2\text{S}(\text{aq})$	$-27,648 \pm 2,115$	$-38,6 \pm 1,5$	126 ± 5
$\text{S}(\text{s})$	0	0	$32,054 \pm 0,050$
$\text{SO}_4^{2-}(\text{aq})$	$-744,004 \pm 0,418$	$-909,34 \pm 0,4$	$18,5 \pm 0,4$

Quelle: Grenthe et al. (1992) aus Cox et al. (1989)

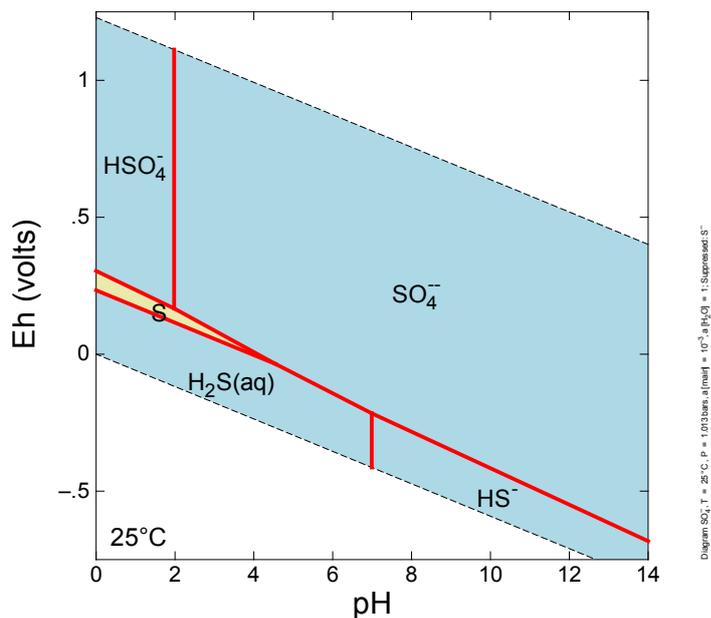


Abb. 3.1 Eh-pH-Stabilitätsdiagramm für das Element Schwefel

Aus diesen Daten ergeben sich die freien Bildungsenthalpien und Gleichgewichtskonstanten für die die Bildungsreaktionen aus Sulfat in Tab. 3.2.

Tab. 3.2 Thermochemische Daten stabiler Schwefel-Basis-Spezies

Reaktion	$\Delta_r G$ [kJ/mol]	log K
$\text{SO}_4^{2-} + 2\text{H}^+ = \text{H}_2\text{S}(\text{aq}) + 2 \text{O}_2(\text{g})$	$710,557 \pm 1,697$	$-124,5 \pm 0,4$
$2 \text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ = 2 \text{S}(\text{s}) + 3 \text{O}_2(\text{g}) + 2 \text{H}_2\text{O}$	$1013,7 \pm 0,754$	$-177,6 \pm 0,2$

Andere Oxidationsstufen wie +IV (Sulfit, SO_3^{2-}), +II (Thiosulfat, $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$) wie auch Polysulfide spielen als Zwischenprodukte von Redoxreaktionen in wässriger Phase eine wichtige Rolle, sind auf Dauer aber nicht gegen eine Weiterreaktion entweder zu –II oder +VI stabil. Sie werden daher als eigenständige Lösungsspezies hier nicht betrachtet. Dessen ungeachtet gibt es in der Natur Minerale, die andere Oxidationsstufen aufweisen, wie das Eisenmineral Pyrit, das das Disulfid S_2^{2-} mit der mittleren Oxidationsstufe –I enthält.

3.2.2 Schwefelwasserstoff

Das Gleichgewicht zwischen gasförmigem, $\text{H}_2\text{S}(\text{g})$, und gelöstem Schwefelwasserstoff, $\text{H}_2\text{S}(\text{aq})$ gemäß der Formel



wird durch den Henry-Koeffizienten $K_{H,x}(\text{H}_2\text{S})$ ausgedrückt:

$$K_{H,x} = \frac{\psi_{\text{H}_2\text{S}(\text{g})}}{\gamma_{\text{H}_2\text{S}(\text{aq})} x_{\text{H}_2\text{S}(\text{aq})}} \quad (3.2)$$

In dieser Formel treten der Aktivitätskoeffizient γ und der Molenbruch x des gelösten $\text{H}_2\text{S}(\text{aq})$ auf. Bei niedrigen Drücken und niedrigen H_2S -Konzentrationen in Lösung ($< 0,5 \text{ mol/kg}$) sind Molenbruch und Molalität des gelösten $\text{H}_2\text{S}(\text{aq})$ annähernd proportional, so dass der Henry-Koeffizient auch auf die Molalität bezogen werden kann:

$$K_{H,m} = \frac{\psi_{\text{H}_2\text{S}(\text{g})}}{\gamma_{\text{H}_2\text{S}(\text{aq})} m_{\text{H}_2\text{S}(\text{aq})}} \quad (3.3)$$

Im Nenner des Ausdrucks steht ψ_{H_2S} für die Fugazität von H_2S , die sich aus dem Fugazitätskoeffizienten f und dem Partialdruck p von H_2S zusammensetzt:

$$\psi_{H_2S} = f_{H_2S} p_{H_2S} \quad (3.4)$$

Bei Gesamtdrücken unter 1 MPa kann der Fugazitätskoeffizient Eins gesetzt werden (Carroll und Mather 1989). Formel (3.2) vereinfacht sich dann zu:

$$K_H = \frac{p_{H_2S}}{\gamma_{H_2S} m_{H_2S}} \quad (3.5)$$

Die Literatur zum Gleichgewicht $H_2S(g)$ - $H_2S(aq)$ wurde mehrfach kritisch ausgewertet. Die Autoren leiteten aus bisherigen experimentellen Untersuchungen jeweils Korrelationsfunktionen ab, aus denen sich die Löslichkeit von H_2S in Wasser in Abhängigkeit der Temperatur und ggf. auch des Druckes berechnen lässt (Tab. 3.3). Nach übereinstimmender Meinung (Suleimenov und Krupp, 1994; Duan, 2007) repräsentiert das Modell von Carroll und Mather (1989) die experimentellen Daten bei niedrigen Temperaturen (<90 °C) und Drücken am besten. Die in neueren Publikationen entwickelten Modelle (u. a. Majer et al. 2008) legen den Schwerpunkt auf hohe Temperaturen und Drücke, die für unsere Arbeiten ohne Relevanz sind.

Tab. 3.3 Bisherige kritische Kompilationen von H_2S -Löslichkeitsdaten

Quelle	Temperaturbereich [°C]	Druckbereich [bar]
Fogg et al. (1988)	0-330	1,013
Carroll und Mather (1989)	0-90	0-10
Suleimenov und Krupp (1994)	20-320	Sättigungsdruck H_2O
Plyasunov et al. (2000)	0-385	280
Duan et al. (2007)	0-200	0-200

Die Datenlage für 25 °C ist sehr gut, so dass für diese Temperatur Henry-Koeffizienten angegeben werden können, die zuverlässiger sind als diejenigen, die sich aus den Temperaturfunktionen ergeben. Da in dieser Arbeit ein Modell für einen Temperaturbereich angestrebt wird, geben wird einer kontinuierlichen Temperaturfunktionen den Vorzug.

Das Modell von Carroll und Mather (1989) formuliert die Henry-Konstante folgendermaßen:

$$\ln K_{H,x} = -3,3747 - 1549,159T^{-1} + 0,144237 \ln T + 0,072437T - 1,10765 \cdot 10^{-4}T^2 \quad (3.6)$$

In diesem Fall hat die Henry-Konstante die Einheit MPa und bezieht sich auf den Molbruch von H₂S. Für die Löslichkeit von H₂S in mol/kg bei 0,1MPa Druck lässt sich daraus folgende Beziehung für den Temperaturbereich 0° - 100 °C ableiten:

$$\log m_{H_2S,sat} = -1,0072 - 310425 \cdot \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_R} \right) - 3131,1 \ln \left(\frac{T}{T_R} \right) + 10,4701 \cdot (T - T_R) - 0,0058226 \cdot (T^2 - T_R^2) \quad (3.7)$$

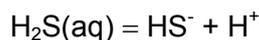
Für die drei in diesem Vorhaben betrachteten Temperaturen ergeben sich dann die in Tab. 3.4 aufgeführten Henry-Koeffizienten und H₂S-Löslichkeiten. Sie entsprechen im Zahlenwert bis auf einen Abweichung von 1 - 3 % den Angaben der kritischen Auswertung von Fogg et al. (1988).

Tab. 3.4 Henry-Koeffizienten für die Löslichkeit von H₂S in Wasser nach Carroll und Mather (1989)

Temperatur [K]	K _{H,x} [MPa/(mol/mol)]	K _{H,m} [MPa·kg/mol]	Löslichkeit [mol/(kg·bar)]
288,15	42,175	0,7580	0,13193
298,15	54,708	0,9838	0,10165
313,15	75,859	1,3648	0,07327

3.2.3 Dissoziation von Schwefelwasserstoff

Gelöster Schwefelwasserstoff ist eine schwache Säure, die bei etwa pH 7 in Hydrogensulfid und ein Wasserstoffion dissoziiert:



Die vorliegenden experimentellen Daten wurden von mehreren Autoren kritisch ausgewertet. Zuletzt fassten Hershey et al. (1988) die Literatur zusammen und ergänzten sie um einige weitere eigene Messungen.

Hieraus folgte folgendes numerisches Modell für Temperaturen zwischen 0° und 300 °C:

$$pK_1 = -98,080 + 5765,4T^{-1} + 15,0455 \ln T \quad (3.8)$$

Das später entwickelte Modell von Suleimenov und Seward (1997) konzentrierte sich auf hohe Drucke und Temperaturen und bringt gegenüber dem Modell von Hershey et al. (1988) bei Temperaturen bis 50 °C keine Vorteile.

Für die in diesem Vorhaben relevanten Temperaturen (15° - 40 °C) ergeben sich dann die in Tab. 3.5 dargestellten Dissoziationskonstanten.

Tab. 3.5 Erste Dissoziationskonstante (pK_1) des Schwefelwasserstoffs

Temperatur [K]	pK_1
288,15	7,138
298,15	6,980
313,15	6,793

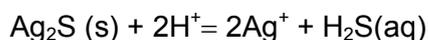
Zur zweiten Säuredissoziationstufe gemäß



zeigte sich in den letzten Jahrzehnten, dass mit nennenswerten Konzentrationen des Sulfidions S^{2-} unterhalb von pH 14 nicht zu rechnen ist. Frühere Annahmen, dass die Dissoziationskonstante um 12 oder 13 läge, konnten neueren Messmethoden nicht standhalten. Tatsächlich zeigte sich mit den Jahren bei den experimentell ermittelten Werten für pK_2 ein linearer Trend zu höheren Werten (Rickard 2012). Die letzten ermittelten Werte für pK_2 liegen in der Größenordnung von 17 bis 18 (Schoonen und Barnes 1988, Licht et al. 1991, Migdosov et al. 2002). Der von Su et al. (1997) gefundene Wert von 12 erscheint in diesem Lichte als viel zu niedrig. Es gibt weiterhin Zweifel, ob die Spezies in wässriger Lösung überhaupt existiert. Peramunage et al. (1994) fanden bei spektroskopischen Untersuchungen von 13 M KOH-Lösungen keinen Hinweis auf eine weitere Spezies neben HS^- . Auf eine genauere Auswertung der Literaturangaben wird verzichtet, da das Ion S^{2-} in natürlichen Lösungen wie auch in unseren Laborexperimenten nicht relevant ist.

3.2.4 Sulfonium, H_3S^+ und H_4S^{2+}

Sulfonium mit der Formel H_3S^+ ist das chemische Analogon zu H_3O^+ , Oxonium, auch Hydronium genannt. Sulfonium-Moleküle treten als Zwischenprodukte von Elektronenreaktionen in der Gasphase auf (Clair und Macmahon, 1981) und können auch aus nichtwässrigen Lösungen als kationische Komponente von Salzen mit großen Anionen wie SbF_6^- isoliert werden (Freeman et al. 1978). Su et al. (1997) postulieren die Spezies H_3S^+ und H_4S^{2+} aufgrund von Ergebnissen potentiometrischer Messungen mit einer Ag_2S -Elektrode bei Lösungen mit einem pH unter 2. Nähere Angaben zu den Spezies machen die Autoren nicht. Die Ergebnisse sind zweifelhaft, da bei so niedrigen pH-Werten die Silbersulfid-Elektroden nicht mehr als stabil angesehen werden können, es sei denn es würde mit hohen H_2S -Drücke gearbeitet, um die Auflösung gemäß

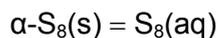


zu unterdrücken. Für Laborlösungen wie auch natürliche wässrige Lösungen erscheint das Ion nicht relevant zu sein.

3.2.5 Elementarer Schwefel

Elementarer Schwefel tritt unter Normalbedingungen nur in seiner stabilsten Form, dem orthorombischen cyclo-Octaschwefel $\alpha\text{-S}_8$ auf. Weitere chemische Formen, z. B. mit größerer oder kleinerer Ringlänge oder Kettenstrukturen lassen sich durch spezielle chemische Operationen u. a. aus abgeschreckten Schmelzen gewinnen. Sie wandeln sich aber innerhalb kurzer Zeit in $\alpha\text{-S}_8$ um (Holleman et al. 2007).

Cyclo-Octaschwefel ($\alpha\text{-S}_8$) ist in Wasser löslich unter Bildung von gelöstem $\text{S}_{8(\text{aq})}$:



Die Gleichgewichtskonstante für diese Reaktion wurde letztmalig von Kamyshny (2009) untersucht und mit früheren Literaturdaten verglichen. Er leitete folgende Temperaturfunktion ab:

$$\ln K = -5701/T + 1,803$$

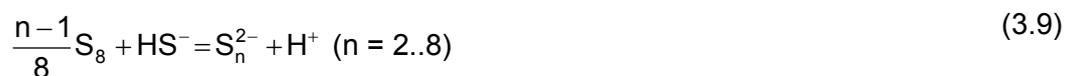
Hieraus ergibt sich für 25 °C ein Wert von

$$K(298,15\text{ K}) = (3,01 \pm 1,04) \cdot 10^{-8} \text{ bzw. } \log K = -7,52 \pm 0,2$$

Die Löslichkeit von Cyclo-Octaschwefel ($\alpha\text{-S}_8$) ist in Salzlösungen niedriger als in reinem Wasser, woraus zu schließen ist, dass es einen erhöhten Aktivitätskoeffizienten aufweist. Für Meerwasser (Nordsee-Wasser) fand Kamyshny (2009) einen Aktivitätskoeffizienten von $1,64 \pm 0,28$ für Temperaturen zwischen 4° und 80 °C.

3.2.6 Polysulfide

Tritt elementarer Schwefel neben gelöstem Sulfid auf, oder tritt Sauerstoff zu sulfidischen Lösungen, so bilden sich zunächst Polysulfide. Sie lassen sich durch die allgemeine Formel S_n^{2-} wiedergeben, wobei zu beachten ist, dass auch die hydrolysierten Formen HS_n^- und $\text{H}_2\text{S}_n(\text{aq})$ auftreten können. Die Untersuchung der Stabilität von Polysulfiden gestaltet sich schwierig, da reine Lösungen mit einzelnen Sulfiden nicht herstellbar sind und potentiometrische wie auch photometrische Verfahren immer nur Aussagen über die Eigenschaften von Stoffgemischen geben. Daher wurde in der Vergangenheit regelmäßig Annahmen über die Existenz oder Nicht-Existenz einzelner Polysulfide unter bestimmten Bedingungen getroffen (Schwarzenbach und Fischer, 1960; Teder 1969; Giggenbach 1972). Kamyshny et al. (2004,2007) wählten den Weg, die einzelnen Sulfidspezies durch Methylierung zu stabilisieren und anschließend mit Hilfe der Gaschromatographie aufzutrennen und zu quantifizieren. Auf dieser Grundlage bestimmten sie die Gleichgewichtskonstanten für die Bildungsreaktion der Sulfidspezies:



Zugleich bestimmten sie für alle Spezies die Säuredissoziationskonstanten gemäß folgender Formeln:



Da die chemischen Spezies erstmals getrennt untersucht werden konnten, dürften die Resultate die derzeit zuverlässigsten sein. Aus den freien Bildungsenthalpien von Kamyshny et al. (2004) lassen sich die in Tab. 3.6 dargestellten Säuredissoziationskonstanten ableiten. Die Werte stimmen, wie Rickard und Luther (2006) zeigten, für die in alkalischen Lösungen dominierenden Polysulfide S_4^{2-} , S_5^{2-} und S_6^{2-} gut mit früheren Arbeiten überein (Maronny 1959, Cloke 1963, Giggensbach 1972, Boulège und Michard 1978). Bei den anderen Polysulfiden, die nur in untergeordneter Konzentration auftreten, und somit mit anderen Verfahren schlecht zu quantifizieren sind, sind die Abweichungen höher. Tab. 3.6 zeigt, dass die Polysulfide mit $n = 4 \dots 6$ deutlich stabiler sind als die kurz- und langkettigen Spezies mit $n = 2, 3, 7, 8$. Es fällt zudem auf, dass die zugrundeliegenden Sulfane mit zunehmender Kettenlänge immer saurer werden (Schwarzenbach und Fischer 1960, Rickard 2012). Während das Disulfan noch Eigenschaften ähnlich wie die sehr schwache Säure Schwefelwasserstoff aufweist (-6,98), sinkt die Dissoziationskonstante bei $H_2S_8(aq)$ auf -3,16 ab, was etwa der Ameisensäure entspricht.

Tab. 3.6 Stabilität von Polysulfidspezies

n	Bildungsreaktion gemäß Gl. (3.9) log K	Säuredissoziation log K_1	Säuredissoziation log K_2	Quelle
1		-6,98	<-16	1
2	-11,46	-5,12	-15,14	2
3	-10,44	-4,31	-12,14	2
4	-9,7	-3,91	-10,53	2
5	-9,47	-3,61	-9,64	2
6	-9,66	-3,59	-9,09	2
7	-10,24	-3,47	-8,65	2
8	-10,79	-3,40	-8,34	2

1 Hershey et al. (1988)

2 Kamyshny et al. (2004)

Die Temperaturabhängigkeit der Bildungsreaktion von Polysulfiden wurde in Kamyshny et al. (2007) untersucht. Die Werte für Enthalpien und Entropien sind in Tab. 3.7 dargestellt. Die freien Standardbildungsenthalpien unterscheiden sich geringfügig von denen in Kamyshny et al. (2004). Um einen konsistenten Datensatz beizubehalten, sollten bei 25 °C zunächst die Daten aus der früheren Arbeit verwendet werden.

Tab. 3.7 Standardbildungsenthalpien und Standardentropien von Polysulfidspezies S_n^{2-} (Kamysny et al. 2007)

n	ΔG_f^0	ΔH_f^0	S^0
2	77,4	13,0	-22
3	71,1	6,6	9
4	67,1	9,0	63
5	66,0	9,6	100
6	67,4	13,3	139
7	70,7	16,5	171
8	74,9	23,8	213

Polysulfide sind grundsätzlich metastabil, da der in ihnen enthaltene elementare Schwefel gemäß



in Thiosulfat und Hydrogensulfid dissoziiert (Giggenbach 1974). Ausgedrückt für die Reaktion von S_5^{2-} ergibt sich:



Die Reaktion ist zumindest für S_5^{2-} bei Temperaturen um 25 °C aber sehr langsam ($\log k_f = -7,48$, Licht und Davis 1997) und erreicht bei einem Verhältnis OH^-/HS^- von 2:1 eine Halbwertszeit von 240 Tagen. Polysulfide sind also unter geeigneten Bedingungen eine nicht zu vernachlässigende Erscheinungsform von Schwefel.

3.2.7 Weitere Oxidationsstufen des Schwefels

Wie bereits erwähnt, zerfallen Polysulfide in Thiosulfat und Hydrogensulfid. Thiosulfat selbst ist leicht oxidierbar (zu Sulfat) und kann ebenso in Sulfit und Schwefel disproportionieren. Sulfit wiederum ist instabil gegenüber einem Zerfall in Hydrogensulfid und Sulfat (Rickard 2012):



-Aus diesem Grund können auch diese Spezies (weitere sind Dithionite und Polythionite) zeitweilig in Aquiferen auftreten. Sie sind aber außerhalb des Fokus dieser Studie.

3.3 Thermodynamisches Verhalten von H₂S in salinaren Lösungen

3.3.1 Übersicht

Um das thermodynamische Verhalten reduzierter Schwefelspezies in salinaren Lösungen modellieren zu können, ist es notwendig, ihre Wechselwirkungen mit potentiell auftretenden Hintergrundsationen besser zu verstehen. Für gelösten Schwefelwasserstoff wurde eine systematische Untersuchung in Salzlösungen erstmals von Moog und Hagemann (2004) vorgenommen. Zur Ableitung von Pitzer-Wechselwirkungskoeffizienten untersuchten sie die Löslichkeit von H₂S in Lösungen der Salze NaCl, KCl, MgCl₂, Na₂SO₄, K₂SO₄ und MgSO₄ bei 25 °C. Diese Daten sollten ergänzt und auf einen breiteren Temperaturbereich (15° - 40 °C) ausgedehnt werden.

In diesem Kapitel werden das experimentelle Vorgehen zur Bestimmung der Löslichkeit von H₂S(g) in Salzlösungen, die erzielten Ergebnisse, sowie die daraus abgeleitete thermodynamischen Parameter für H₂S beschrieben. Zunächst wird die Methode erläutert, mit welcher die experimentellen Daten im Labor der GRS erhoben wurden. Das anschließende Kapitel dokumentiert die Ergebnisse der Messungen und letztlich erfolgt die eigentliche Entwicklung eines thermodynamischen Modells für H₂S in salinaren Lösungen des ozeanischen Systems. Methode zur Bestimmung der H₂S-Löslichkeit in wässrigen Lösungen

Zur Ermittlung des thermodynamischen Verhaltens von H₂S (g) in salinaren Lösungen wurden in diesem Projekt Löslichkeitsversuche durchgeführt. Bei diesem Verfahren wird bei bekanntem H₂S-Partialdruck die Abhängigkeit der Lösungskonzentration von H₂S(aq) von der Konzentration von Elektrolyten wie z. B. NaCl untersucht. Aus dieser Beziehung lassen sich Pitzer-Parameter für die Lösungsspezies H₂S(aq) errechnen.

Für die Auswertbarkeit durchgeführter Löslichkeitsversuche müssen einige grundlegende Voraussetzungen erfüllt sein:

1. Zwischen der Gasphase und der Lösung muss sich ein Gleichgewicht eingestellt haben
2. Die Gleichgewichtskonstante für das System $\text{H}_2\text{S}(\text{g})/\text{H}_2\text{S}(\text{aq})$ muss bekannt sein

Mit Hilfe der Löslichkeitsversuche werden die Sättigungskonzentrationen von H_2S in wässrigen Lösungen mit variierendem Salzgehalt nach Einstellung des Reaktionsgleichgewichtes ermittelt. Durch Kenntnis der maximalen Löslichkeit ist anschließend die Berechnung des Aktivitätskoeffizienten von H_2S für die jeweiligen Lösungskonzentrationen möglich.

3.3.2 Messmethodik

Die Bestimmung der H_2S -Sättigungskonzentration in Salzlösungen der ozeanischen Systeme erfolgte bei definierten Temperaturen (15 °C, 25 °C, 40 °C) mit dem BSB Messsystem „OxiTop“ der Firma WTW (Abb. 3.2). Dieses besteht aus einer 1l-Schraubdeckelflasche mit zwei zusätzlich angebrachten Glasansätzen, die ebenfalls durch Schraubdeckel verschlossen werden können. Die Schraubdeckel sind teilweise mit Bohrung und Septen ausgefüllt. Der Hauptanschluss in der Mitte des Gefäßes trägt einen Druckmesskopf „OxiTopC“, der den relativen Druck im Bezug zum Anfangsdruck messen kann. Der nutzbare absolute Druckbereich liegt zwischen 500 – 1350 hPa. Der Druckmesskopf misst den Druck in der Flasche autonom nach einem vorher festgelegten Zeitplan. Bis zu 360 Messdaten können im Druckmesskopf zwischengespeichert und über eine eingebaute Infrarotschnittstelle kabellos mit einem kleinen Handlesegerät („Controller“) ausgelesen werden. Die Daten lassen sich anschließend über ein serielles Kabel als ASCII-Datei auf einen PC exportieren. Dort lassen sie sich in Tabellenkalkulationsprogramme importieren und weiterverarbeiten.

Die Versuche wurden wie folgt durchgeführt:

1. Alle Gefäße wurden ausgelitert, um das Gesamttinnenvolumen festzustellen. Ebenso wurde das Eigenvolumen eingesetzter Rührkerne bestimmt.

2. Es wurden verschiedene Salzlösungen unter Verwendung von weitgehend entgastem Wasser hergestellt. Die Konzentration der Salzlösungen wurde über Dichtefunktionen, Eindampfen bis zur Trockene oder durch ICP-MS bestimmt.
3. In das Messgefäß wurde ein Rührkern gegeben und das Gefäß gewogen. Dann wurden die Messgefäße mit reinem H_2S -Gas gespült. Aus früheren Versuchen war bekannt, dass es ausreichte, das Innenvolumen des Gefäßes etwa zehn Mal auszutauschen, um Restmengen an Luft weitgehend vollständig zu entfernen. Die Bestimmung dieser Menge erfolgte aber nicht volumetrisch, sondern indirekt mit Hilfe einer NaOH-Lösung. Hierzu wurde eine H_2S -Druckgasflasche an einem Seitenhals des Gefäßes befestigt, indem eine Stahlnadel durch das ein Septum geführt wurde. Auf der anderen Seite wurde ein weiterer Schlauch ebenfalls mit einer Olive und Schraubdeckelverschluss angeschlossen. Das andere Ende des Schlauches wurde in eine Absorptionsfalle geleitet (eine Gaswaschflasche gekoppelt mit einem Becherglas). Der H_2S -Gasstrom wurde nun so lange aufrecht erhalten, bis das in die NaOH-Lösungen geleitete Gas vollständig absorbiert wurde (in der Praxis bleiben sehr kleine Gasblasen übrig, die sich auf kleine Restmengen an Fremdgasen im H_2S zurückführen lassen). Ist dieser Zeitpunkt erreicht, konnte der Schlauch am Gasauslass abgezogen werden. Die Öffnung wird sofort mit einem Schraubdeckel verschlossen und zugleich die Nadel am Einlass entfernt.
4. Die Messung wurde gestartet, die Gefäße gewogen und in einen Thermo-schrank mit Glasfront überführt. Dort wurden sie auf OxiTop Magnetrührstellen gestellt. Diese sind speziell auf die Gefäße ausgelegt und arbeiten mit einem speziell entworfenem Magnetfeld, das Rührkerne gleichmäßig laufen lässt und springende Rührkerne wieder stabilisiert. Die Thermo-schranke waren auf 15, 25 oder 40 °C temperiert. Die Temperiergenauigkeit betrug ± 1 °C. Bei Messungen bei 25 oder 40 °C kommt es zu einem geringen Druckaufbau, da die Laborumgebung in der Regel etwas kühler ist und sich zudem das H_2S durch die adiabatische Expansion beim Austritt aus der Gasflasche abkühlt. Anhand des Druckmesskopfes ließ sich feststellen, wann die thermische Equilibrierung abgeschlossen ist. Dies war nach etwa 15-30 Minuten der Fall. Dann wurde der leichte Überdruck im Gefäß durch kurzes Drehen an einem Schraubverschluss abgelassen. Dadurch entstand ein definierter Anfangszustand, der sich aus Volumen (Innenvolumen minus Rührkernvolumen), der Temperatur und dem Umgebungsdruck (gemessen durch ein Druckmessgerät im Labor) ergab. Mit Hilfe des allgemeinen Gasgesetzes lässt sich hieraus die Molmenge des Schwefel-

wasserstoffes zu Beginn des Versuches berechnen. Im Falle von Messungen bei 15 °C musste zunächst eine Temperierung bei 25 oder 30 °C erfolgen, weil es sonst zu einem Einsaugen von Gas in die abgekühlte Flasche gekommen wäre. Danach wurde der Überdruck abgelassen und die Flasche in den auf 15 °C temperierten Schrank gestellt.

5. Ggf. war erneut eine thermische Equilibrierung abzuwarten. War diese abgeschlossen, wurde ein Momentandruckwert ermittelt. Die Flasche wurde aus dem Schrank entnommen und über eine Spritze durch das Septum eines Seitenhalses eine bestimmte Menge Salzlösung eingespritzt. Dabei war darauf zu achten, dass die Spritze möglichst senkrecht eingeführt wurde und beim Drücken des Stempels nicht verkantet, weil dies zu einem Entweichen des Gases führen konnte. In manchen Fällen war die Löslichkeit des Schwefelwasserstoffgases so hoch, dass durch das schlagartige Lösen des Gases ein Unterdruck in der Flasche entstand. Dann konnte es vorkommen, dass die noch in der Spritze befindliche Lösung regelrecht in die Flasche gesaugt wurde. Dieser Vorgang war rechtzeitig durch Herausziehen der Spritze aus dem Septum zu unterbinden, um zu verhindern, dass kleine Gasmengen am Stempel vorbei in die Flasche gezogen wurden. Fehler beim Befüllen der Flasche machten sich u. a. durch Zischgeräusche am Septum bemerkbar (Entweichen von Überdruck). Die Flaschen wurden gewogen und erneut in den Thermoschrank gestellt. Eine Messung war abgeschlossen, wenn sich der Druck innerhalb von 10 Minuten nicht mehr änderte. Hierfür wurden ca. 45 bis 60 Minuten benötigt.
6. Ein weiterer Messpunkt konnte erhalten werden, indem die in der Flasche vorhandene Lösung mit (entgastem) Wasser verdünnt wurde. Die Vorgehensweise entspricht der im vorherigen Punkt. So war es je nach Lösungstyp und Konzentrationsbereich möglich bis zu sieben Messungen mit nur einem Ansatz durchzuführen.

Ein großer Vorteil dieser Methode besteht darin, dass das Versuchssystem zur Feststellung des Gleichgewichtes nicht geöffnet werden muss. Das eingestellte Gleichgewicht lässt sich anhand konstanter Gasdruckdifferenzen leicht erkennen. Das Auslesen des aktuellen Gasdruckes kann aufgrund der Infrarotschnittstelle sogar ohne Öffnen des Schrankes erfolgen. Einen typischen Verlauf solch einer Verdünnungsmessreihe dokumentiert Abb. 3.3.



Abb. 3.2 Versuchsaufbau zur Bestimmung der H_2S (aq)-Sättigungskonzentration. WTW-OxiTOP-System im Thermoschrank mit Messflasche, Druckmesskopf, Mehrfachrührstelle und Controller

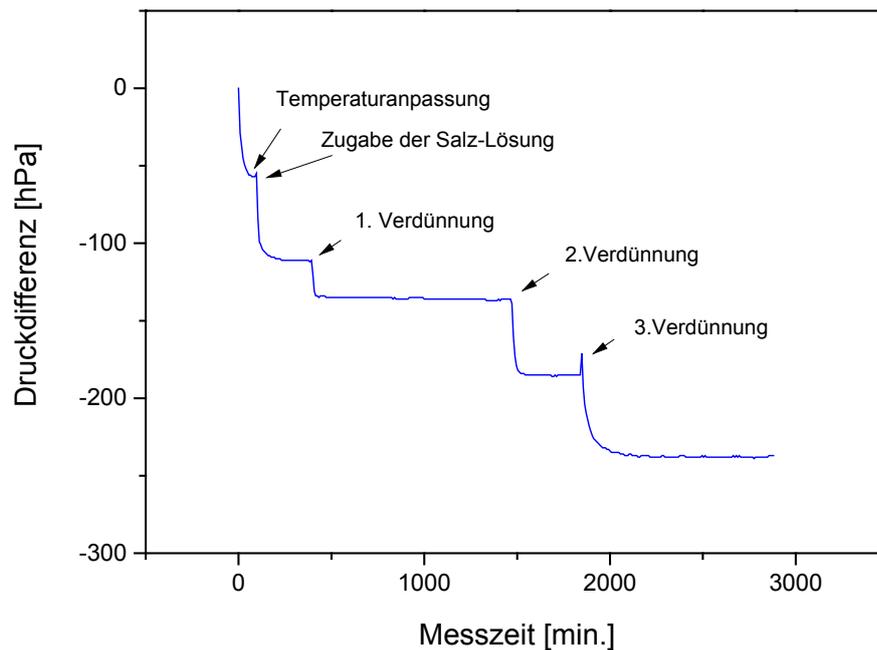


Abb. 3.3 Typische Messkurve bei der Bestimmung der H_2S -Sättigungskonzentration; hier das System $\text{KCl-H}_2\text{O}$ bei $15\text{ }^\circ\text{C}$

Alternativ zur Verdünnung konzentrierter Lösungen, wie oben beschreiben, wurde zusätzlich eine Methode angewendet, bei dem eine bekannte Lösungskonzentration vorgelegt und die Druckdifferenz bei allen drei Temperaturen nacheinander gemessen

wurde. Einmal befüllt, blieb das jeweilige System über den gesamten Versuch ungestört, Fehler beim Verdünnen wurden dadurch vermieden, allerdings lieferte dieses Verfahren nur drei einzelne Messpunkte (für je 15, 25 und 40 °C) und keine komplette Reihe über den gesamten Konzentrationsbereich. Zur Ergänzung und Absicherung der übrigen Daten ist dieses Vorgehen aber als geeignetes Verfahren zu bewerten.

Der sich unter den gegebenen Bedingungen (T, P, Salzkonzentration) einstellende Wasserdampfpartialdruck kann mit Hilfe bekannter Modell-Parameter (THEREDA Datenbasis) berechnet werden. Er wird vom gemessenen Gesamtdruck abgezogen, so dass sich der für die jeweilige Lösung spezifische H₂S-Partialdruck berechnen lässt.

Die zur Herstellung der salinaren Lösungen verwendeten Salze sind in Tab. 3.8 aufgelistet. Es wurden Salze mit einem Reinheitsgrad von mindestens „p.a.“ verwendet. Wasserfreie Salze wurden bei 105 °C im Trockenschrank getrocknet und anschließend in einem Exsikkator bei Raumtemperatur aufbewahrt. Bei den Hydratsalzen wurde der tatsächlich eingewogene Salzgehalt nachträglich aus der mittels ICP-MS bestimmten Lösungskonzentration errechnet.

Die verwendete Messmethode war zum Teil nur mit Schwierigkeiten anzuwenden. Im Laufe des Projektes musste die Durchführung mehrfach optimiert werden; Probleme bestanden u. a. in der (Un)Dichtigkeit der Gefäße, bei der Datenaufzeichnung einzelner Messköpfe, sowie beim sauerstofffreien Befüllen der Gefäße über die Kanülen, insbesondere bei hoch viskosen Lösungen, wie z. B. konzentrierter MgCl₂-Lösung. Ein häufiger Wechsel der Dichtungen und die Verwendung spezieller Septen verbesserten die Dichtigkeit der Gefäße erheblich. Für alle Systeme (inkl. einem definierten Messkopf) wurden vorab Kalibrierfaktoren bestimmt; dennoch kam es ab und an zu Ausfällen während der Datenaufzeichnung (z. B. Messkopf stieg während einer Messreihe aus), so dass einige Messreihen unrealistische Daten zeigten, die nicht mit in die Auswertung übernommen werden konnten. Für alle Systeme wurden mindestens 6 Messreihen durchgeführt (3x hochkonzentriert, 3x niedrig konzentriert). Jeder Ansatz bestand jeweils aus drei parallelen Ansätzen. aufgrund der experimentellen Schwierigkeiten war es z. T. notwendig, einzelne (Teil)Systeme noch öfter zu wiederholen.

Tab. 3.8 Verwendete Reagenzien für die Löslichkeitsversuche von H₂S in salinaren Lösungen

Reagenz	Hersteller	Reinheitsgrad	Artikelnummer
H ₂ S Gas 1.8	Westfalen AG	> 99,8 %	A08680110
HCl 30	Merck	suprapur	1.00318.1000
NaOH-	Merck	reinst	1.06482.5000
NaCl	Merck	p.a.	1.06404.1000
KCl	Merck	suprapur	1.04938.0500
CaCl ₂ · 2 H ₂ O	Sigma-Aldrich	p.a.	CAS 10035-04-8
MgCl ₂ · 6H ₂ O	Merck	p. a.	1.05833.1000
Na ₂ SO ₄	Merck	suprapur	1.06647
K ₂ SO ₄	Merck	suprapur	1.05152
MgSO ₄ · 7 H ₂ O	Riedel de Haën	99,5 – 100,5 %	13142

3.3.3 Auswertung der Messergebnisse

Wie bereits im vorherigen Abschnitt beschrieben, liefern die experimentellen Untersuchungen primär die Druckdifferenz (Δp) nach Zugabe einer Lösung ($M_{L\ddot{o}s}$) zu einer bei Versuchsbeginn mit Umgebungsdruck (p_0) gefüllten OxiTop-Messflasche. Aus dem Flaschenleervolumen, welches vorab für jedes System separat ausgelitert wurde (V_F , Rührkern berücksichtigt, fünffache Wiederholung), lässt sich über die allgemeine Gasgleichung die in der Flasche vorhandene Stoffmenge H₂S ($n_{H_2S,tot}$) wie folgt berechnen:

$$n_{H_2S,tot} = \frac{p_0 V_F}{RT} \quad (3.14)$$

Die zugegebene Lösung mit der Masse $M_{L\ddot{o}s}$ und der jeweiligen Dichte $\rho_{L\ddot{o}s}$ nimmt in der Flasche das Volumen $V_{L\ddot{o}s}$ ein:

$$V_{L\ddot{o}s} = \frac{M_{L\ddot{o}s}}{\rho_{L\ddot{o}s}} \quad (3.15)$$

Es verbleibt ein Gasvolumen V_{Gas} in Höhe der Differenz des Flaschenvolumens V_F und des Lösungsvolumens $V_{L\ddot{o}s}$:

$$V_{Gas} = V_F - V_{L\ddot{o}s} \quad (3.16)$$

Die im Gasraum verbliebene Stoffmenge $n_{H_2S, Gas}$ lässt sich wiederum mit Hilfe der allgemeinen Gasgleichung bestimmen, wenn man den berechenbaren Partialdruck des Wassers über der Lösung (p_{H_2O}) berücksichtigt:

$$n_{H_2S, Gas} = \frac{(p_0 + \Delta p - p_{H_2O}) V_{Gas}}{RT} \quad (3.17)$$

Der jeweilige Partialdruck des Wassers wurde mit Hilfe des geochemischen Modellierprogramm PHREEQC unter Verwendung der Datenbasis THEREDA für die jeweilige Salzkonzentration der Lösung berechnet. In Lösung befindet sich dann folgende Stoffmenge an gelöstem H_2S ($n_{H_2S, Lös}$):

$$n_{H_2S, Lös} = n_{H_2S, tot} - n_{H_2S, Gas} \quad (3.18)$$

Die Masse des in der Flasche vorhandenen Wassers M_{H_2O} ist aus der Zusammensetzung der verwendeten Salzlösung und den zugegebenen Wassermengen berechenbar. Damit ist auch die molale Konzentration des gelösten H_2S ($m_{H_2S, Lös}$) bekannt:

$$m_{H_2S(aq)} = \frac{n_{H_2S, Lös}}{M_{H_2O}} \quad (3.19)$$

Mit Hilfe der Henry-Beziehung aus Formel (3.5) lässt sich der Aktivitätskoeffizient des gelösten H₂S aus den experimentell ermittelbaren Größen ableiten:

$$\gamma_{H_2S(aq)} = \frac{K_H P_{H_2S}}{m_{H_2S(aq)}} \quad (3.20)$$

Aus den berechneten Aktivitätskoeffizienten lassen sich die Sättigungskonzentrationen ($m_{H_2S,sat}$) beim Standarddruck für unterschiedliche Ionenstärken herleiten - unter der Voraussetzung, dass die Löslichkeit von H₂S in Wasser bei einer Ionenstärke von 0 und Standarddruck bekannt ist. Die Sättigungskonzentration von H₂S für eine beliebige Ionenstärke bei gleichem H₂S-Partialdruck ergibt sich somit aus dem Quotient der Sättigungskonzentration bei I = 0 und dem jeweiligen Aktivitätskoeffizienten (γ_{H_2S}):

$$m_{H_2S(aq),sat} = \frac{m_{H_2S}}{P_{H_2S}} = \frac{m_{H_2S,I=0}}{P_{H_2S} \gamma_{H_2S}} \quad (3.21)$$

Im Rahmen dieses Projektes wurden für folgende binäre ozeanische Salzsysteme jeweils bei 15°, 25° und 40 °C Gas/Lösungsgleichgewichte bestimmt:

- H₂S-NaCl-H₂O
- H₂S-KCl-H₂O
- H₂S-MgCl₂-H₂O
- H₂S-CaCl₂-H₂O
- H₂S-Na₂SO₄-H₂O
- H₂S-K₂SO₄-H₂O
- H₂S-MgSO₄-H₂O

Zusätzlich wurde das ternäre System

- H₂S-NaCl-MgCl₂-H₂O

bei 15°, 25° und 40 °C untersucht.

Zur besseren Anschaulichkeit werden bei der Darstellung der Messergebnisse alle gemessenen Löslichkeiten gemäß Formel (3.21) auf 1000 hPa (1 bar) Druck bezogen.

3.3.4 Löslichkeit von H₂S in NaCl-Lösungen

Zu diesem System lagen bereits frühere Messungen vor. Sie sind in Tab. 4.26 zusammengefasst. Im Rahmen dieses Vorhabens wurden weitere Messungen bei 15 bis 40 °C durchgeführt, deren Ergebnisse in Tab. A.1 zu finden sind. Die Messungen bei 25 °C stimmen generell gut miteinander überein, lediglich die Werte von Irk (1912) sowie von Kapustinsky und Anvaer (1941) erscheinen etwas zu tief, bleiben aber in der Auswertung. Die Messungen von Drummond (1981) fanden bei H₂S-Drucken von 10 bar und mehr statt und werden nicht berücksichtigt. Die Untersuchungen von Barrett et al. (1988) wurden nur bei Temperaturen um 25 °C berücksichtigt (ihre anderen Messungen wurden bei T > 70 °C durchgeführt). Von den Messdaten aus Xia et al. (2000) wurden nur diejenigen herangezogen, die bei 40 °C und unter 10 bar H₂S-Druck durchgeführt wurden.

Tab. 3.9 Literaturdaten zum System H₂S-NaCl-H₂O

Quelle ¹	Temperaturbereich [°C]	Anzahl Datenpunkte	Konzentrationsbereich [mol/kg]
McLauchlan (1903)	25	2	0,5-1
Irk (1912)	25	1	3
Kapustinsky und Anvaer (1941)	25	1	3
<i>Kozinceva (1965)</i>	<i>202</i>	<i>5</i>	<i>0,5-1,2</i>
Gamsjäger und Schindler (1969)	25	9	0-3
<i>Drummond (1981)¹</i>	<i>25-400</i>	<i>361</i>	<i>0-6,2</i>
Barrett et al. (1988)	24-96	172	0-5
<i>Suleimenov und Krupp (1994)</i>	<i>155-320</i>		
Xia et al. (2000)	40-120	71	4-6
Moog und Hagemann (2004)	25	5	3,5-5,5

¹ Daten aus Quellen in kursiv wurden nicht zur Parameterberechnung herangezogen, da sie außerhalb des interessierenden Temperaturbereiches lagen

² Messergebnisse teilweise abgedruckt in Carrier et al. (1997)

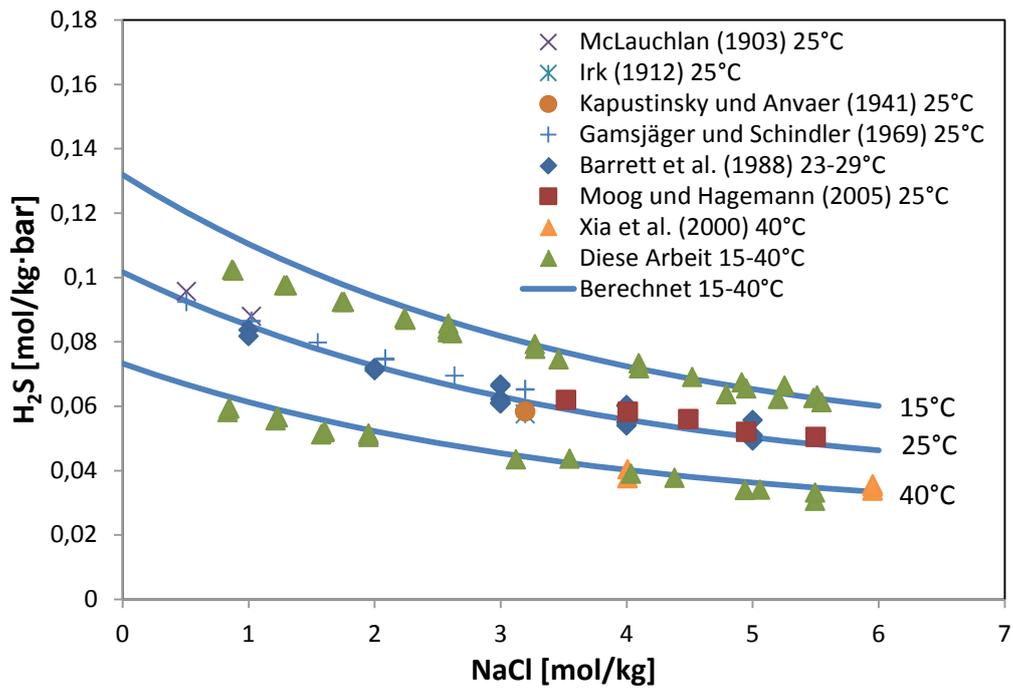


Abb. 3.4: Löslichkeit von H₂S(g) in NaCl-Lösungen bei 15 - 40 °C

3.3.5 Löslichkeit von H₂S in KCl-Lösungen

Die zu diesem System bereits früher angestellten Messungen sind in Tab. 3.10 zusammengefasst. Weitere Messwerte aus dieser Arbeit enthält Tab. A.1. In diesem System mussten die Versuche mehrfach wiederholt werden, da es häufig zu Störungen bei der Messung kam. Zudem wichen einige Messreihen z. T. ohne offensichtlichen Grund voneinander ab und mussten verworfen werden.

Tab. 3.10 Literaturdaten zum System H₂S-KCl-H₂O

Quelle	Temperaturbereich [°C]	Anzahl Datenpunkte	Konzentrationsbereich [mol/kg]
McLauchlan (1903)	25	1	1
Kapustinsky und Anvaer (1941)	25	1	1
Moog und Hagemann (2004)	25	11	1,5 - 4,5

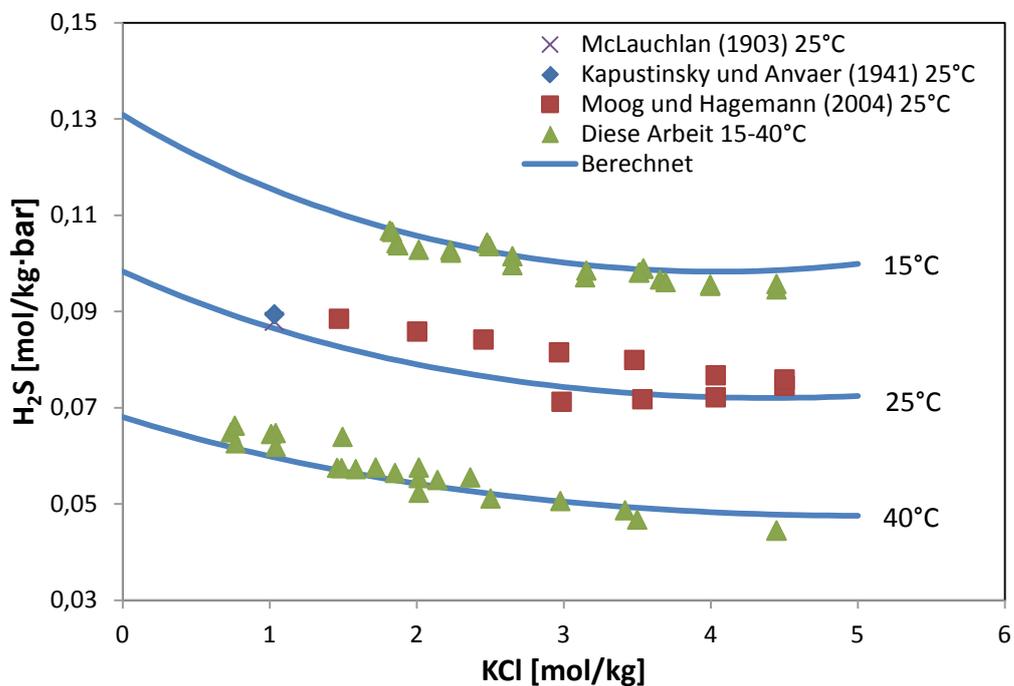


Abb. 3.5 H₂S-Sättigungskonzentration in KCl-Lösung für 15, 25 und 40 °C

3.3.6 Löslichkeit von H₂S in MgCl₂-Lösungen

Zu diesem System lagen bislang nur die Messungen von Moog und Hagemann (2004) vor (Tab. 3.11). Im Rahmen dieses Vorhabens wurde zusätzliche Untersuchungen durchgeführt, deren Ergebnisse sich in Tab. A.3 finden.

Tab. 3.11 Literaturdaten zum System H_2S - MgCl_2 - H_2O

Quelle	Temperaturbereich [°C]	Anzahl Datenpunkte	Konzentrationsbereich [mol/kg]
Moog und Hagemann (2004) ¹	25	9	1,1-3,6

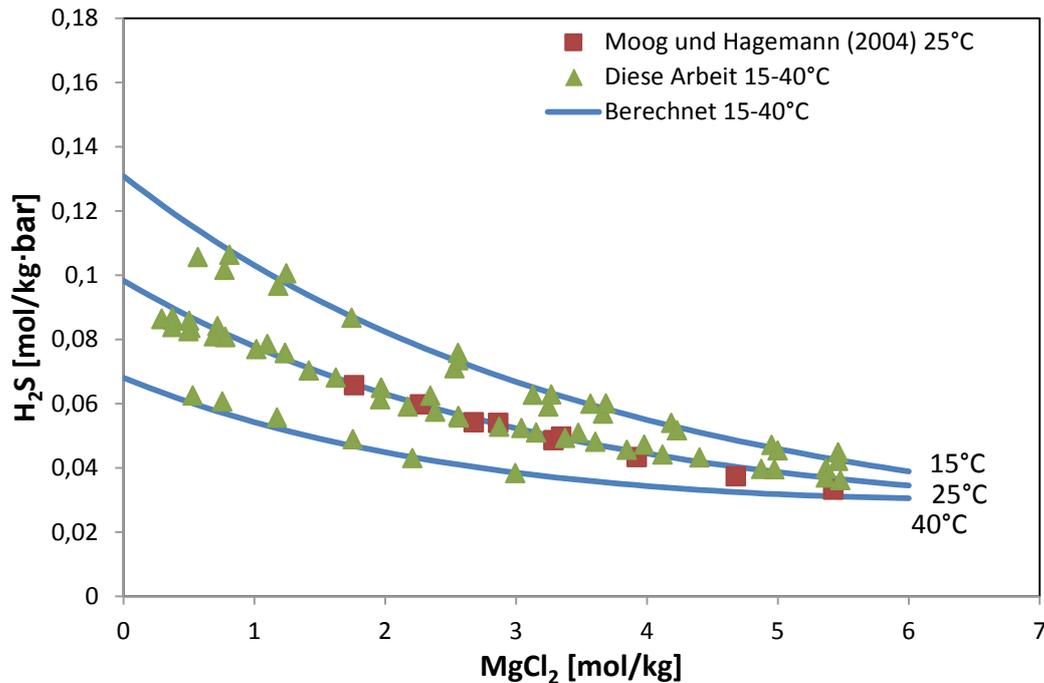


Abb. 3.6: H_2S -Sättigungskonzentration in MgCl_2 -Lösung für 15, 25 und 40 °C

3.3.7 Löslichkeit von H_2S in CaCl_2 -Lösungen

Zu diesem System lagen im interessierenden Temperaturbereich bislang nur Untersuchungen von Dede und Becker (1926) vor (Tab. 3.12). Ihre Werte zeigen eine gänzlich anderen Konzentrationsabhängigkeit. Sie flossen in die Auswertung nicht ein. Die Ergebnisse unserer eigenen Messungen sind in Tab. A.4. verzeichnet.

¹ Revidierte Zahlenwerte zu diesen Messungen befinden sich in Tab. 8.11 im Anhang. Die Änderungen waren notwendig aufgrund einer erst nachträglich bekannt gewordenen Abweichung bei der Bestimmung der Konzentration der MgCl_2 -Ausgangslösung

Tab. 3.12 Literaturdaten zum System $\text{H}_2\text{S}-\text{CaCl}_2-\text{H}_2\text{O}$

Quelle	Temperaturbereich [°C]	Anzahl Datenpunkte	Konzentrationsbereich [mol/kg]
Dede und Becker (1926)	20	4	0 - 2,1
Kozinceva (1965)	202	3	0,2 - 0,5

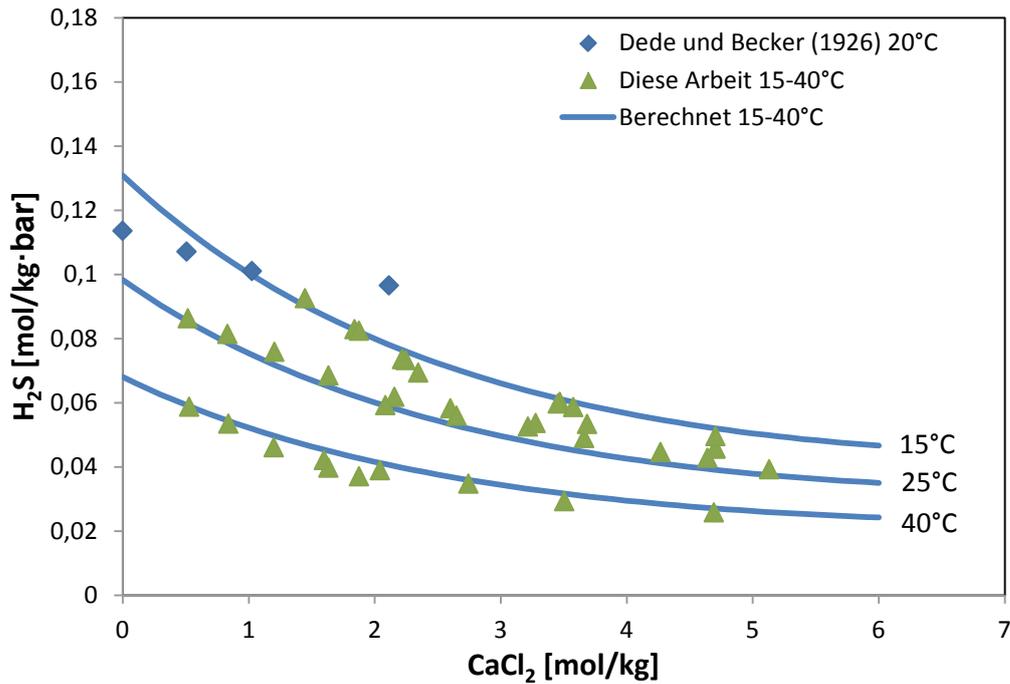


Abb. 3.7 H_2S -Sättigungskonzentration in CaCl_2 -Lösung für 15, 25 und 40°

3.3.8 Löslichkeit von H_2S in Na_2SO_4 -Lösungen

Zu diesem System lagen bereits frühere Messungen vor. Sie sind in Tab. 3.13 zusammengefasst. Die Datensätze stimmen gut miteinander überein. Nur die drei Messungen von Dede und Becker (1926) fallen deutlich zu hoch aus. Sie wurden bei der Parameterberechnung nicht berücksichtigt. Tab. A.5 enthält die Messwerte aus dieser Arbeit.

Tab. 3.13 Literaturdaten zum System H_2S - Na_2SO_4 - H_2O

Quelle	Temperaturbereich [°C]	Anzahl Datenpunkte	Konzentrationsbereich [mol/kg]
McLauchlan (1903)	25	2	0,25 - 0,5
Dede und Becker (1926)	20	4	0 - 2,1
Kozinceva (1965)	202	4	0,2 - 0,5
Xia et al. (2000)	40 - 120	81	0 - 1
Moog und Hagemann (2004) *	25	9	0,7 - 2

* Die Messwerte wurden in Moog und Hagemann (2004) zwar genutzt, aber nicht abgedruckt. Sie finden sich in Tab. A.9

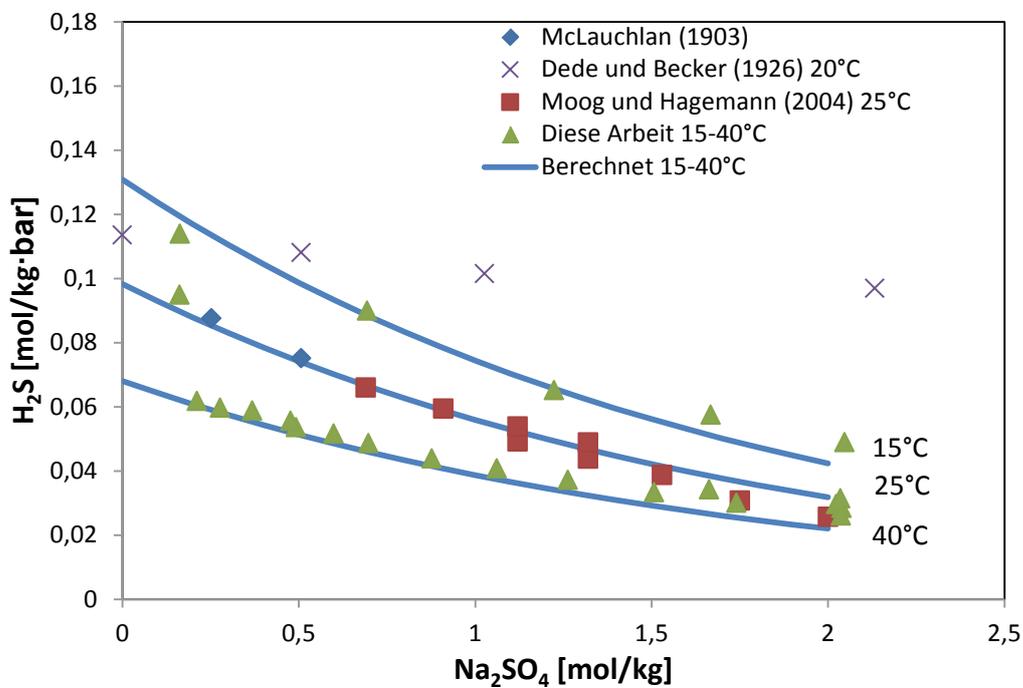


Abb. 3.8 H_2S -Sättigungskonzentration in Na_2SO_4 -Lösung für 15, 25 und 40 °C

3.3.9 Löslichkeit von H_2S in K_2SO_4 -Lösungen

Zu diesem System lagen bislang Untersuchungen aus zwei Datenquellen vor (Tab. 3.14). Neue Daten für 15 - 40 °C sind in Tab. A.6 verzeichnet.

Tab. 3.14 Literaturdaten zum System H_2S - K_2SO_4 - H_2O

Quelle	Temperaturbereich [°C]	Anzahl Datenpunkte	Konzentrationsbereich [mol/kg]
McLauchlan (1903)	25	2	0,25 - 0,5
Moog und Hagemann (2004)	25	10	0,2 - 0,7

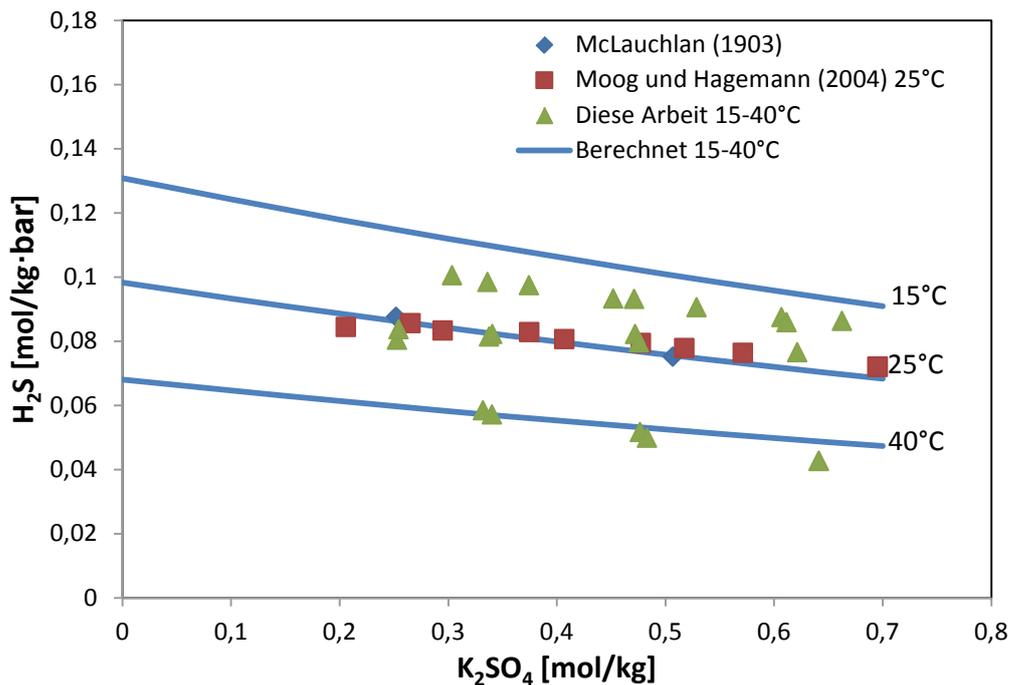


Abb. 3.9 H_2S -Sättigungskonzentration in K_2SO_4 -Lösung für 15, 25 und 40 °C

3.3.10 Löslichkeit von H_2S in MgSO_4 -Lösungen

Zu diesem System lagen bislang Untersuchungen nur von Moog und Hagemann (2004) vor (Tab. 3.15). Neue Daten für 15 - 40 °C sind in Tab. A.7. verzeichnet.

Tab. 3.15 Literaturdaten zum System H_2S - MgSO_4 - H_2O

Quelle	Temperaturbereich [°C]	Anzahl Datenpunkte	Konzentrationsbereich [mol/kg]
Moog und Hagemann (2004) ²	25	11	0,4 - 2,1

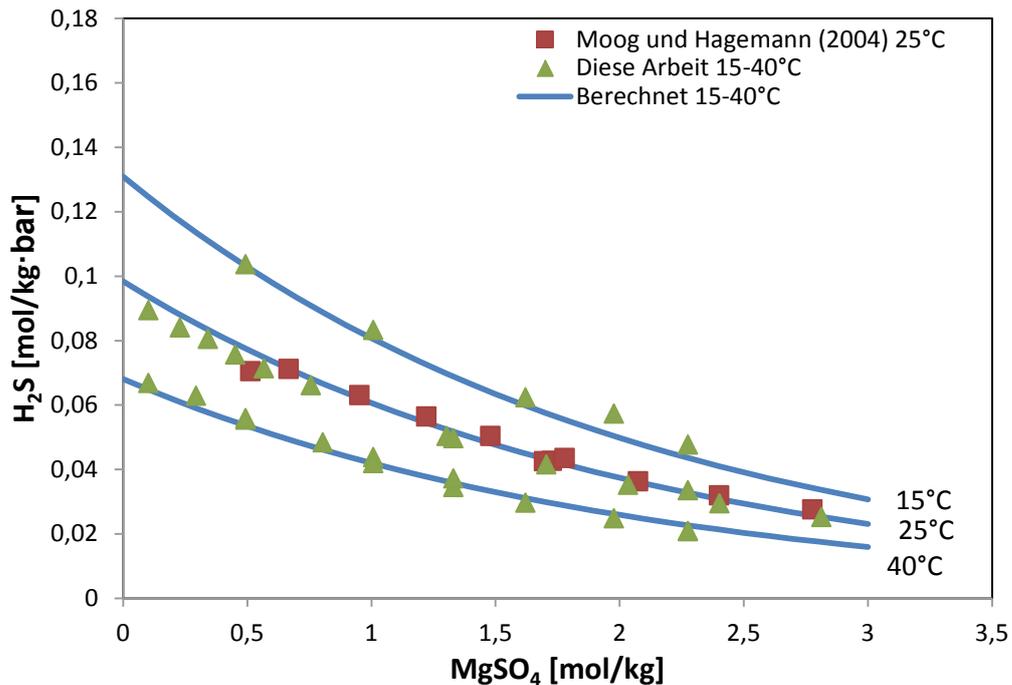


Abb. 3.10 H_2S -Sättigungskonzentration in MgSO_4 -Lösung für 15, 25 und 40 °C

3.3.11 Vergleich der H_2S -Löslichkeit in verschiedenen Salzlösungen

In Abb. 3.11ff. sind je für die Temperaturen 15°, 25° und 40 °C die experimentell ermittelten Sättigungskonzentrationen von H_2S aller untersuchten Systeme zusammen dargestellt. Bei allen Temperaturen sinkt die Löslichkeit (steigt der Aktivitätskoeffizient) monoton mit zunehmender Salzkonzentration. Der Abfall der Löslichkeit ist aber nicht linear, sondern flacht bei hohen Konzentrationen leicht ab. Dabei ist das konzentrationsbezogene Ausmaß der Löslichkeitsminderung von der Art des zugegebenen Salzes abhängig. Folgende Reihenfolge wurde gefunden:



² Revidierte Zahlenwerte zu diesen Messungen befinden sich in Tab. 8.10 im Anhang. Die Änderungen waren notwendig aufgrund einer erst nachträglich bekannt gewordenen Abweichung bei der Bestimmung der Konzentration der MgCl_2 -Ausgangslösung.

Der Effekt ist bei den chloridischen Salzen (grün-blau dargestellt) generell schwächer ausgeprägt, als bei den sulfatischen Salzen (rot-pink).

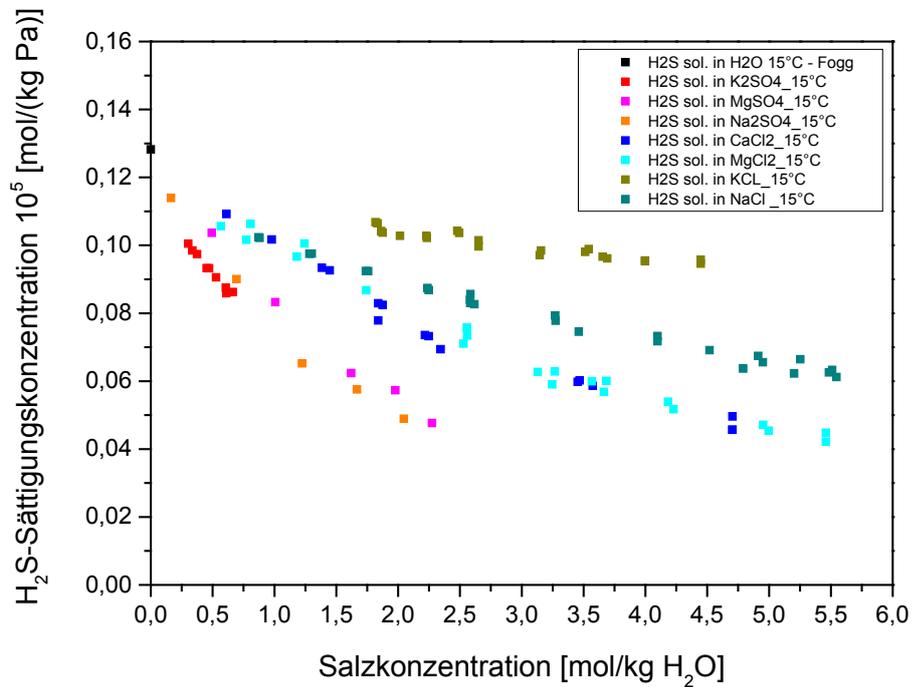


Abb. 3.11 H₂S-Sättigungskonzentrationen für binäre ozeanische Salz-Systeme für 15 °C

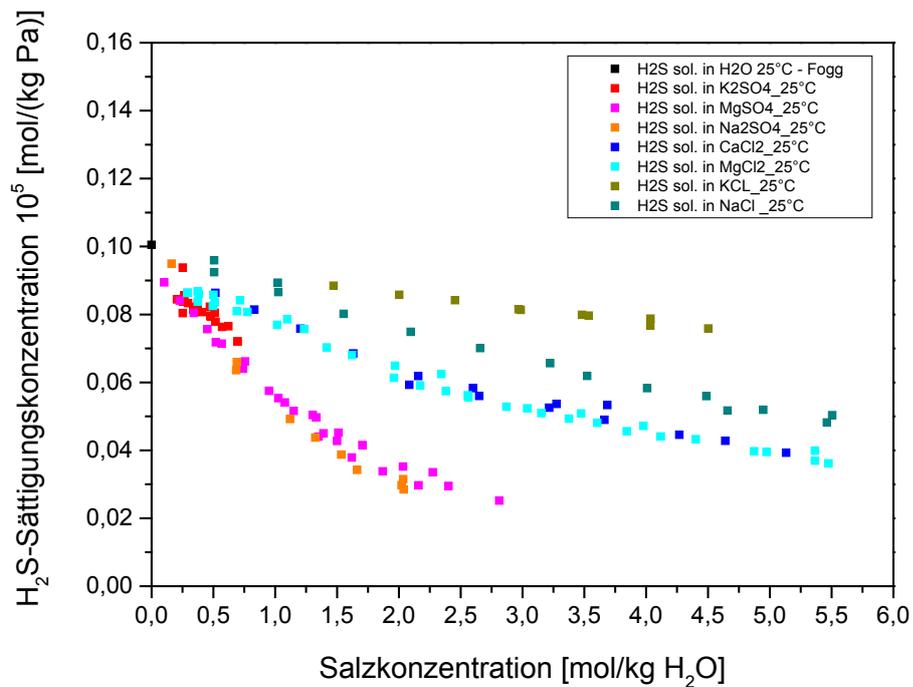


Abb. 3.12 H₂S- Sättigungskonzentrationen für binäre ozeanische Salzsysteme für 25 °C

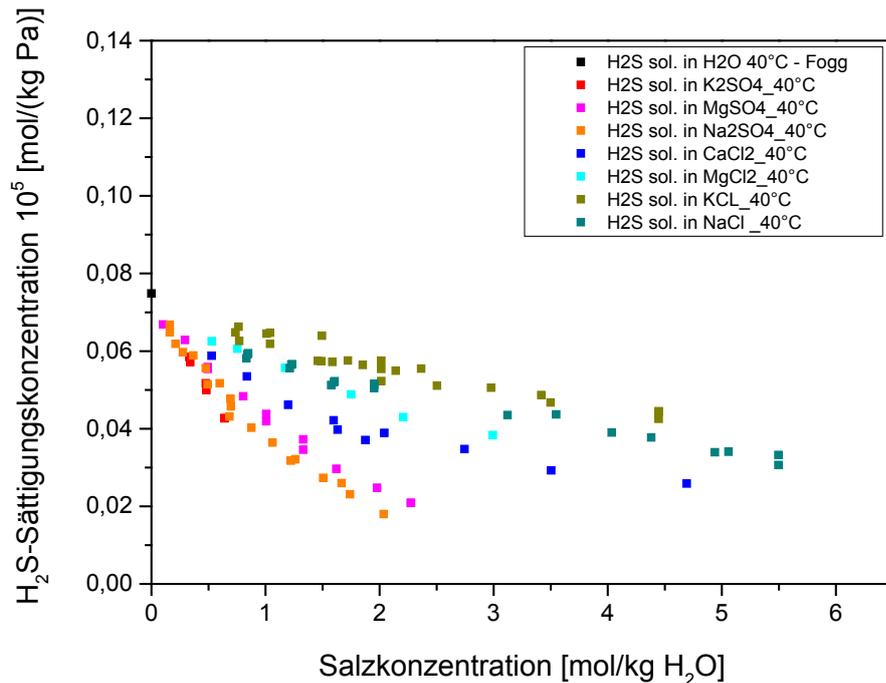


Abb. 3.13 H₂S-Sättigungskonzentrationen für binäre ozeanische Salzsysteeme für 40 °C

3.3.12 Übersicht über die ermittelten thermodynamischen Parameter

Auf Basis der zuvor dargestellten experimentellen Daten wurden Ionenwechselwirkungsparameter für sämtliche beschriebenen Systeme ermittelt (Tab. 3.16). Für die ternären Wechselwirkungen H₂S-K-SO₄, H₂S-Na-SO₄ und H₂S-Mg-SO₄ waren keine Koeffizienten erforderlich. Die Einführung von Temperaturkoeffizienten für $\zeta_{\text{H}_2\text{S}(\text{aq}),\text{Na}^+,\text{Cl}^-}$ sowie $\zeta_{\text{H}_2\text{S}(\text{aq}),\text{Mg}^{++},\text{Cl}^-}$ verbesserte die Modellierbarkeit erheblich, während für andere Koeffizienten keine Vorteile erkennbar waren.

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass die Pitzer-Parameterbestimmung für H₂S in ozeanischen Lösungen für die untersuchte Temperatur für die Salze NaCl, MgCl₂, CaCl₂, Na₂SO₄, K₂SO₄ und MgSO₄ zufriedenstellend erfolgen konnte. Die Modellierung der H₂S-Löslichkeit in K₂SO₄- und KCl-Lösungen dagegen ist weiterhin mit Schwierigkeiten verbunden, was auf die Schwierigkeiten bei den Messungen in konzentrierten Lösungen zurückgeführt werden kann.

Tab. 3.16 Ermittelte Pitzer-Parameter für ozeanische System für den Temperaturbereich 15° - 40 °C

Parameter	$a_1 = P(25\text{ °C})$	a_2	a_3	a_4	a_5
$\lambda_{\text{H}_2\text{S}(\text{aq}),\text{Cl}^-}$	0				
$\lambda_{\text{H}_2\text{S}(\text{aq}),\text{Na}^+}$	0,08182				
$\lambda_{\text{H}_2\text{S}(\text{aq}),\text{K}^+}$	0,07078				
$\lambda_{\text{H}_2\text{S}(\text{aq}),\text{Mg}^{2+}}$	0,12319				
$\lambda_{\text{H}_2\text{S}(\text{aq}),\text{Ca}^{2+}}$	0,14181				
$\lambda_{\text{H}_2\text{S}(\text{aq}),\text{SO}_4^{2-}}$	0,11833				
$\zeta_{\text{H}_2\text{S}(\text{aq}),\text{Na}^+,\text{Cl}^-}$	-0,00604			-5,821E-05	
$\zeta_{\text{H}_2\text{S}(\text{aq}),\text{K}^+,\text{Cl}^-}$	-0,01609				
$\zeta_{\text{H}_2\text{S}(\text{aq}),\text{Mg}^{2+},\text{Cl}^-}$	-0,00597			-0,0002288	
$\zeta_{\text{H}_2\text{S}(\text{aq}),\text{Ca}^{2+},\text{Cl}^-}$	-0,00930				
$\zeta_{\text{H}_2\text{S}(\text{aq}),\text{Na}^{++},\text{SO}_4^{2-}}$	0				
$\zeta_{\text{H}_2\text{S}(\text{aq}),\text{K}^+,\text{SO}_4^{2-}}$	0				
$\zeta_{\text{H}_2\text{S}(\text{aq}),\text{Mg}^{++},\text{SO}_4^{2-}}$	0				
$\log m_{\text{H}_2\text{S},\text{sat}} (1\text{ bar})$	-1,0072	-310425	-3131,1	10,4701	-0,0058226

3.4 Bestimmung der Aktivitätskoeffizienten von Hydrogensulfid (HS^-) in salinaren Lösungen

Für Hydrogensulfid (HS^-) liegen bisher nur wenige auswertbare thermodynamisch relevante Daten vor. In diesem Vorhaben wurden mit einem potentiometrischen Verfahren eigene experimentelle Daten erzeugt. Nach der grundlegenden Verfahrens- und Methodenbeschreibung werden in diesem Kapitel die experimentell ermittelten Daten dargestellt und auf deren Basis ein thermodynamisches Modell für HS^- in Lösungen ozeanischer Salze erstellt.

3.4.1 Experimentelle Methode zur Bestimmung der Aktivitätskoeffizienten von HS⁻

Eine Bestimmung der Wasseraktivität von Hydrogensulfiden wie NaHS oder KHS mit der zuvor für H₂S genutzten Methoden konnte nicht erfolgen, weil das Messsystem zu wenig sensitiv auf Änderung von Aktivitätskoeffizienten von gelöstem MHS reagiert. Stattdessen wurde das Verfahren der Potentiometrie, in dem elektrische Potentialdifferenzen zwischen zwei galvanischen Halbzellen gegeneinander gemessen werden, ausgetestet und angewendet.

Verwendet wurden für den Versuchsaufbau ionenselektive Elektroden (ISE). Dieser Elektrodentyp spricht nahezu selektiv auf eine bestimmte Ionenspezies an. Je nach verwendeter Membran werden ISE-Elektroden in Glas- Kristall- oder Polymermembran-Elektrode unterschieden.

Für die Auswertung dieser Messungen ist die Kenntnis des vorliegenden pH-Wertes der Lösung unerlässlich. Aus diesem Grund wurde vorab für die Ermittlung der tatsächlich vorliegenden Wasserstoffionenkonzentration (c_{H^+}) eine Korrekturfunktion erstellt.

3.4.2 Ermittlung einer pH-Wert-Korrekturfunktion für NaCl haltige Lösungen bei 40 °C

Zur Berechnung der Aktivitätskoeffizienten für die HS⁻-Spezies in salinaren Lösungen ist die Kenntnis der tatsächlich vorliegenden pH-Werte der Lösungen notwendig. Um in hochsalinaren Lösungen vom gemessenen scheinbaren pH-Wert (pH_{beo}) einer handelsüblichen Einstab-Double-Junction-Messkette zur tatsächlich vorliegende c_{H^+} -Konzentration zu gelangen, ist eine Umrechnung erforderlich, welche die hohe Salzkonzentrationen herauskorrigiert. Entsprechende Korrekturfunktion wurden im Rahmen eines früheren Vorhabens (Hagemann et al. 2014a) für unterschiedliche Salze für 25 °C bereits erstellt. Für 40 °C liegen bisher noch keine Korrekturfunktionen vor. Aus diesem Grund mussten innerhalb dieses Vorhabens die notwendigen Arbeiten für die Erstellung einer Korrekturfunktion für NaCl-Lösungen für 40 °C vor den eigentlichen potentiometrischen Messungen durchgeführt werden.

Die Bestimmung der pH-Werte bei der potentiometrischen Titration der NaCl-Lösung erfolgte mit einer handelsüblichen Einstab-Double-Junction-Messkette. Die Messungen wurden mit einer Orion Ross-Elektrode der Firma Thermo Electron Corporation (Pt/I₂,

I-Elektrode; Elektrolyt 3 M KCl; Art.-Nr. 8102SC) durchgeführt. Die Kalibrierung der pH-Elektrode erfolgte täglich neu als 4-Punkt-Kalibrierung mit frischen, auf 40 °C temperierten Pufferlösungen (pH 1, pH 4, pH 7 und pH 10).

Die Potentialmessungen mit der pH-Elektrode erfolgten in der NaCl-Lösung bei bekannter Wasserstoffionenkonzentrationen in einem auf 40 °C temperierten Titrierbecher. Zur Herstellung der verwendeten Lösungen wurde ausschließlich entionisiertes, CO₂-freies Wasser verwendet. Um eine konstante Temperatur der Lösungen von 40 °C zu gewährleisten, wurden die Wasserbäder für Puffer- und Messlösungen vor der Messung ca. eine ½h temperiert. Die angesäuerte Salzlösung wurde zusätzlich durch Rühren in einem temperierten Titrierbecher homogenisiert und mit Argon umspült, um einen Sauerstoffausschluss zu gewährleisten. Nach Kalibrierung der pH-Elektrode wurde anhaftende Flüssigkeit von der Elektrode vorsichtig abgeschüttelt oder mit dem Rand eines saugfähigen Laborpapiers abgezogen. Vor der Messung der vorgelegten Anfangslösung wurde die Elektrode für 30 Min. mit der Lösung unter Rühren äquilibriert.

Die NaCl-Konzentration der vorgelegten und auf 0,001 M HCl angesäuerten Messlösung wurde durch Zugabe von 0,001 M HCl im Laufe einer Verdünnungsreihe in mehreren Schritten immer weiter erniedrigt bzw. im Laufe einer Aufkonzentrierungsreihe durch Zugabe einer fast gesättigten, 0,001 M HCl haltigen NaCl-Lösung weiter erhöht. Nach Zugabe eines Titrationsschrittes wurde die Messlösung jeweils für mindestens 3 Min. gerührt, der Rührer ausgestellt und nach einer Ruhephase von 2 Minuten das neu eingestellte Potential gemessen. Damit eine Messung als stabil akzeptiert wurde, durfte sich die Spannung während der gesamten Messzeit von 120 s um maximal zwei Teilstriche ($\leq 0,1$ mV) verändern. War dies nicht der Fall, wurde die Messung wiederholt.

Es wurden insgesamt sechs Messreihen (3 x Aufkonzentrierungsreihen + 3 x Verdünnungsreihen) im Konzentrationsbereich von 0 - 5,9 [mol/kg] NaCl durchgeführt. Der pH-Wert war dabei konstant auf 0,001 M HCl eingestellt. Die maximale Spannweite zwischen den einzelnen Wiederholungsmessreihen betrug 0,05 pH-Einheiten.

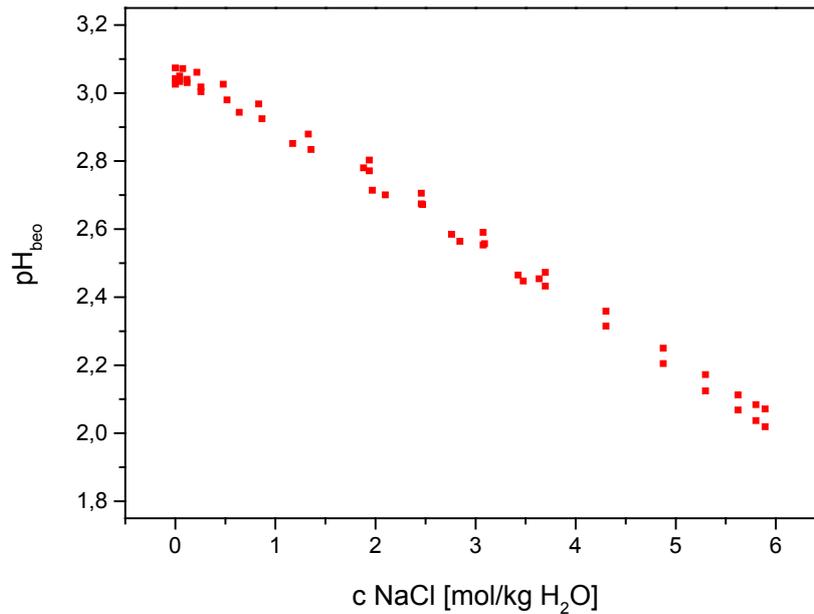


Abb. 3.14 pH_{beo} in Abhängigkeit der NaCl-Konzentration in konstanter 0,001 M HCl unter Verwendung der ROSS-Elektrode für 40 °C

Der Zusammenhang zwischen dem scheinbaren, beobachteten pH (pH_{beo}) und der tatsächlich vorliegenden Wasserstoffionenkonzentration (c_{H⁺}) kann wie folgt wiedergegeben werden:

$$pH_{beo} = -\log c_{H^+} - \Delta pH \quad (3.22)$$

womit sich bei bekanntem ΔpH die Wasserstoffionenkonzentration aus dem beobachteten pH-Wert berechnen lässt. Dies entspricht dem bereits von RUNDE (1993) und RAI et al. (1995) bei der Untersuchung von NaCl- und Na₂SO₄-Lösungen vorgeschlagenen Ansatz.

Für die Beschreibung von Aktivitätskoeffizienten, welche auch in der empirischen SIT (Specific Ion Interaction)-Theory (CIAVATTA 1980) verwendet wird, dient das einfache Debye-Hückel-Modell. Angewandt auf H⁺ lautet es:

$$SIT(I) = \log \gamma_{H^+} = -A \frac{\sqrt{I}}{1 + 1,5\sqrt{I}} \quad (3.23)$$

Der Wert für ΔpH ergibt sich zum einen aus dem SIT-Parameter, zum anderen aus einem auf Basis der Salzkonzentration berechneten Term $f(c_{MX})$:

$$\Delta \text{pH} = f(c_{MX}) + \text{SIT}(I) \quad \text{bzw.} \quad f(c_{MX}) = \Delta \text{pH} - \text{SIT}(I) \quad (3.24)$$

Es hat sich dabei als hilfreich erwiesen, nicht die Salzkonzentration c_{MX} direkt zu verwenden, sondern ein gemischtes Produkt Q :

$$Q = \frac{c_M c_X}{Z} \quad (3.25)$$

wobei Z die ladungsgewichtete Summe der Ionenkonzentrationen c_i ist:

$$Z = \sum_i c_i |z_i| \quad (3.26)$$

Für das System $\text{NaCl-H}_2\text{O}$ kann die Abhängigkeit zwischen $\Delta \text{pH-SIT}$ und dem Konzentrationsquotienten Q durch eine lineare Funktion beschrieben werden:

$$f(c_{MX}) = 0,51334(Q) - 0,07599 \quad (3.27)$$

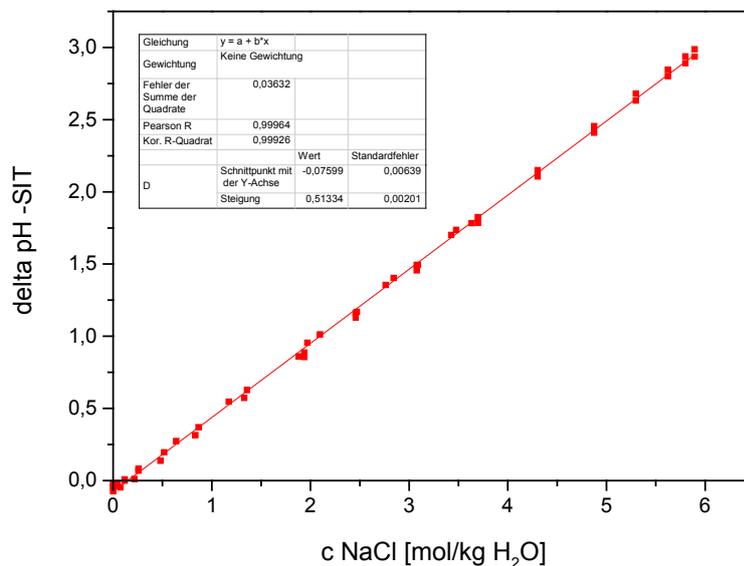


Abb. 3.15 $\Delta \text{pH-SIT}$ in Abhängigkeit der NaCl -Konzentration in konstanter $0,001 \text{ M}$ HCl unter Verwendung der ROSS -Elektrode für $40 \text{ }^\circ\text{C}$

Mit Hilfe dieser Funktion ist es möglich den gemessenen pH-Wert (pH_{beo}) einer NaCl-Lösung entsprechend der vorliegenden Salzkonzentration zu korrigieren und somit die Wasserstoffionenkonzentration (c_{H^+}) zu erhalten.

3.4.3 Potentiometrische Messungen

Elektroden

Bei der verwendeten Silbersulfidelektrode (Ag_2S) handelt es sich um eine so genannte Kristallmembran-Elektrode. Als Membran fungiert ein Ag_2S -Pressling, der die Elektrode auf S^{2-} bzw. HS^- sensitiv reagieren lässt. Die Natrium-Elektrode besitzt eine Glasmembran mit gelartiger Kieselsäure-Quellschicht.

Kalibrierung der ISE

Um das Ansprechverhalten der Elektroden in Salzlösungen einschätzen zu können, war es vor Messbeginn notwendig eine Kalibrierung vorzunehmen. Dafür wurden die beiden Elektroden gegeneinander geschaltet und eine bekannte Konzentration einer reinen Natriumhydrogensulfid-Lösung im Titrationsgefäß vorgelegt. Die Messkette gehorcht der Nernstschen Gleichung, die für die gewählte Elektrodenkombination



wie folgt ausfällt:

$$U = U_0 - \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{Na}^+}^2 a_{\text{HS}^-} a_{\text{OH}^-} \quad (3.28)$$

Alternativ lässt sich formulieren:

$$U = U_0 - \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{Na}^+}^2 a_{\text{HS}^-} K_W}{a_{\text{H}^+}} \quad (3.29)$$

Die Lösungen wurden nach erfolgter potentiometrischer Messung schrittweise verdünnt, so dass über einen Konzentrationsbereich von 0,001-0,1 mol/kg H_2O eine Kalibrierungskurve für die jeweilige Temperatur erstellt werden konnte (hier 25 und 40 °C). Extrapolationen ermöglichen eine Rückrechnung auf das Standardelektrodenpotentials

U_0 für die jeweilige Temperatur. In Formel (3.29) steht $RT/2F$ für die in diesem System anzutreffende Elektrodensteilheit. Sie sollte bei 25 °C 12,84 mV betragen. Tatsächlich wurden Werte um 17,2 mV gefunden. Die Abweichung trat wiederholt bei Kalibrierungen auf und ist so beträchtlich, dass auf eine Auswertung der Messergebnisse verzichtet werden musste.

Die Methodik der vorgenommenen Messungen sei an dieser Stelle dennoch kurz dargestellt:

Messung der Salzlösungen

Unter Argon-Atmosphäre wird eine definierte Menge Hydrogensulfid-Lösung bekannter Konzentration in ein temperierbares Titrationsgefäß eingebracht. Nach einer Anpassungsphase von 45 Min. wird unter Rühren der Lösung die Elektroden-Spannungen einer Na-ISE (Na-ionenselektive Elektrode, Glas) in Bezug zu einer Ag_2S -ISE (S^{2-} selektive Elektrode, Kristallmembran) gemessen; zusätzlich wird der pH-Wert mit einer Metrohm pH-Glaselektrode erfasst. (Abb. 3.16) zeigt den prinzipiellen Versuchsaufbau. Zu erkennen ist das Titrationsgefäß mit den eingebrachten Elektroden sowie die Titrierlösung, alles unter Argonspülung.



Abb. 3.16 Versuchsaufbau für die potentiometrischen Messungen hydrogensulfidhaltiger Salzlösungen

Alle Versuchslösungen wurden in der Glove Box unter Argon-Atmosphäre frisch hergestellt [$O_2 < 0,2 \text{ vol } \%$]. Verwendet wurde ausschließlich frisch destilliertes, durch 15 minütiges Kochen entgastes Wasser, welches anschließend unter Argon-Atmosphäre gelagert wurde. Die Hintergrundsalze NaCl p.a. und Na_2SO_4 p.a. wurden getrocknet eingewogen, das Kristallwasser enthaltende $NaS \cdot 9H_2O$ wurde entsprechend der Lagerungsbedingungen im Kühlschrank aufbewahrt und ohne weitere Vorbehandlung eingesetzt. Die in der Methode festgelegten Messparameter sind der Tab. 3.18 zu entnehmen.

Tab. 3.17 Verwendete Chemikalien für die potentiometrischen Titrations hydrogensulfidhaltiger Salzlösungen

Salz	Firma	Reinheitsgrad	Artikelnummer
NaCl	Merck	p.a.	1.06404.1000
Na_2SO_4	Merck	p.a.	1.06649.1000
$Na_2S \cdot 9H_2O$	Sigma-Aldrich	> 99,99 %	431648-50G
NaOH-Plätzchen	Merck	reinst	1.06482.5000

Tab. 3.18 Messparameter für die potentiometrischen Messungen hydrogensulfidhaltiger Salzlösungen

Messgerät I	Titrand 808 / Metrohm für E-Messung
Messgerät II	Titrand 857 / Metrohm für pH-Messung
Methode	Messen Na-ISE gegen Ag_2S -ISE + pH
Rührgeschwindigkeit	Stufe 3
Messdrift	0,1 mV/min.
Min. Wartezeit	80 sec.
Max. Wartezeit	80 sec.
Messintervall	2 sec.

3.4.4 Thermodynamische Datenbasis für HS^- in salinaren Lösungen

Da mit den von uns eingesetzten Messverfahren keine neuen Daten ermittelt werden können, muss sich Parameterbestimmung auf eine Auswertung von Literaturdaten

konzentrieren. Bislang wurden nur wenige Untersuchungen zur Ermittlung der Aktivitätskoeffizienten von Hydrogensulfid-Lösungen vorgenommen. Herr (1976) bzw. Herr und Helz (1976) haben die mittleren Aktivitätskoeffizienten für NaHS für Temperaturen bis 80 °C potentiometrisch bestimmt, allerdings nur bis NaHS-Konzentrationsbereich von 0,2 mol/kg. Die gefundenen Messwerte für NaHS sind praktisch identisch mit berechneten Werten für NaOH-Lösungen.

Chvorostin et al. (1975) untersuchten das ternäre System Na₂S-NaOH-H₂O bei 25 °C mit der isopiestic Methode. Sie beobachteten lineare Isoaktivitätslinien, aus denen sie die Wasseraktivitäten reiner Na₂S-Lösungen extrapolierten. Die vollständige Originalarbeit ist nicht verfügbar, lediglich die extrapolierten Werte. Die angegebenen Lösungskonzentrationen beziehen sich auf Na₂S. Tatsächlich bestehen „reine“ Na₂S-Lösungen aus einer äquimolaren Mischung von NaOH und NaHS. Die beobachtete Linearität der Isoaktivitätslinien gemischter „Na₂S“/NaOH-Lösungen ist daher eine Linearität von gemischten NaHS/NaOH-Lösungen. Die angegebenen Na₂S-Lösungen liegen genau auf der Winkelhalbierenden zwischen reinen NaOH- und reinen NaHS-Lösungen. Geht man davon aus, dass die Linearität auch oberhalb der Winkelhalbierenden gilt (also in Regionen mit $c_{\text{NaHS}} > c_{\text{NaOH}}$), dann lassen sich die Wasseraktivitäten reiner NaHS-Lösungen extrapolieren (Abb. 3.17, Tab. 3.19).

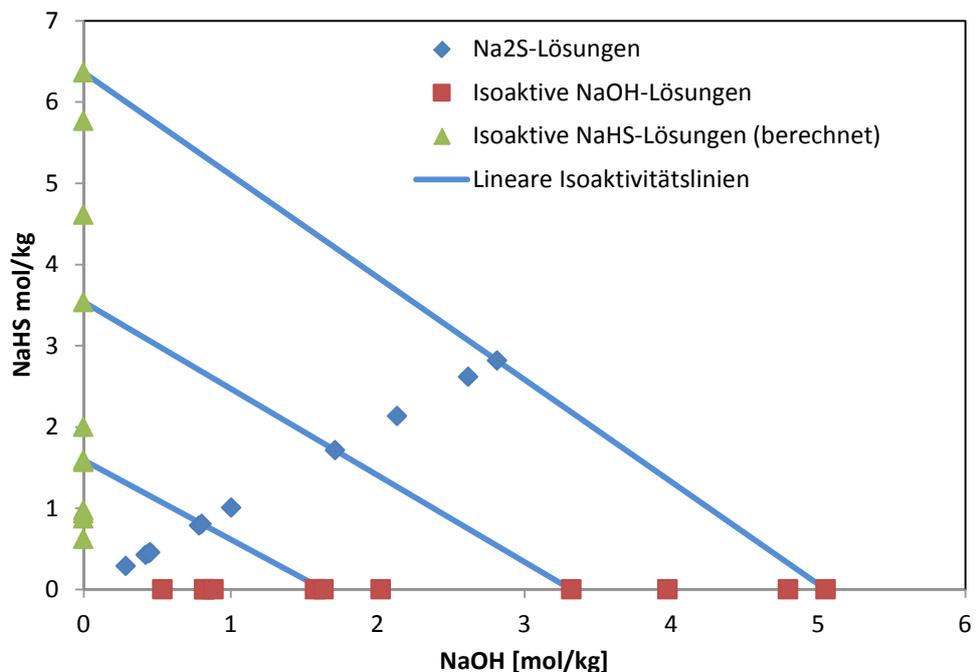


Abb. 3.17 Extrapolation der Wasseraktivität reiner NaHS-Lösungen aus den Daten von Chvorostin et al. (1975)

Tab. 3.19 Wasseraktivität reiner NaHS-Lösungen auf der Basis der Messungen von Chvorostin et al. (1975)

$c_{\text{Na}_2\text{S}}$ [mol/kg]	a_w	$c_{\text{NaOH}}=c_{\text{NaHS}}$ [mol/kg]	Isoaktive NaOH- Lösung [mol/kg]	Isoaktive NaHS- Lösung [mol/kg]	Φ (NaHS- Lösung)
0,286	0,9824	0,286	0,536	0,620	1,226
0,42	0,9727	0,42	0,822	0,872	0,681
0,442	0,9728	0,442	0,820	0,976	1,158
0,451	0,9706	0,451	0,883	0,937	1,101
0,775	0,9454	0,775	1,575	1,569	1,471
0,794	0,9432	0,794	1,632	1,591	1,651
0,988	0,9278	0,988	2,022	2,002	1,632
1,661	0,8708	1,661	3,318	3,537	1,532
2,056	0,8388	2,056	3,973	4,615	1,593
2,5	0,796	2,5	4,794	5,768	1,513
2,68	0,782	2,68	5,051	6,364	1,471

Tab. 3.20 Wasseraktivität reiner KHS-Lösungen auf der Basis der Messungen von Peramunage et al. (1994)

$c_{\text{KHS}} = c_{\text{KOH}}$ [mol/kg]	a_w	Isoaktive KOH-Lösung [mol/kg]	Isoaktive KHS-Lösung [mol/kg]	Φ (KHS-Lösung)
0,505	0,96	1,113	0,925	1,226
0,825	0,95	1,363	2,090	0,681
1,72	0,86	3,281	3,615	1,158
3,25	0,73	5,505	7,933	1,101
4,325	0,59	7,649	9,953	1,471
6,15	0,41	n.b.	n.b.	n.b.
7,4	0,32	n.b.	n.b.	n.b.
8,2	0,28	n.b.	n.b.	n.b.
8,95	0,23	n.b.	n.b.	n.b.
9,7	0,2	n.b.	n.b.	n.b.
10,45	0,17	n.b.	n.b.	n.b.

n.b.: nicht berechnet

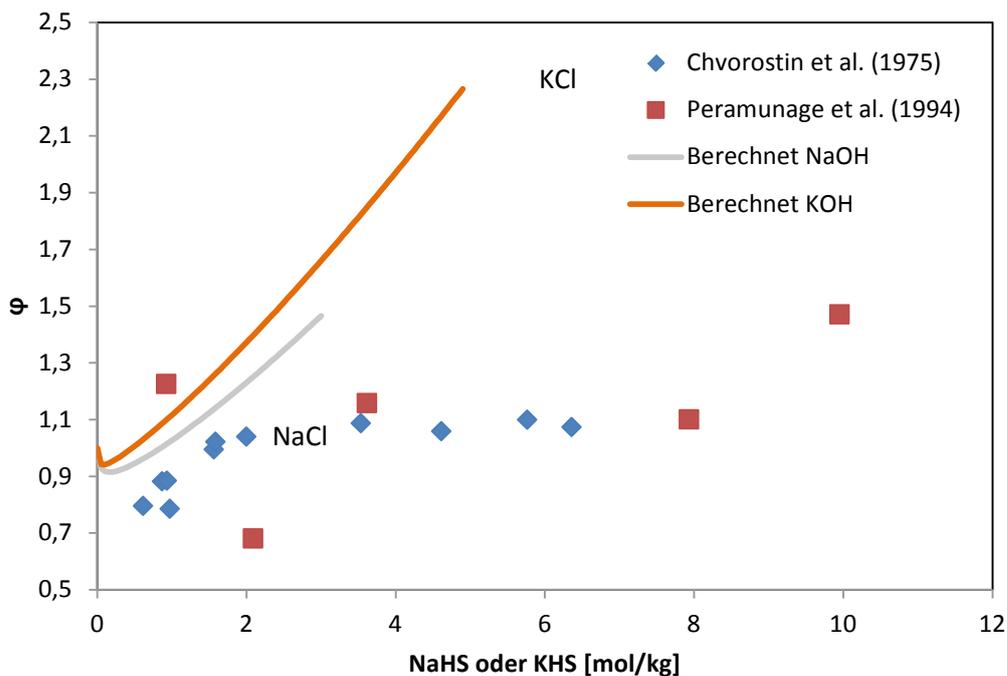


Abb. 3.18 Osmotische Koeffizienten von NaHS- und KHS-Lösungen

Im Vergleich zu Chvorostin et al. (1975) streuen die Messwerte von Peramunage et al. (1994) zu KHS-Lösungen erheblich stärker. Die von ihnen angewandte Verdampfungsmethode ist wesentlich weniger präzise als die isopiestic Methode. Wendet man für die Daten zu KHS/KOH-Mischlösungen die gleiche Extrapolationsmethode an wie für die Daten von Chvorostin et al. (1975), so ergibt sich Abb. 3.18. Ein signifikanter Unterschied der stark streuenden osmotischen Koeffizienten von KHS zu denen von NaHS-Lösungen ist nicht zu erkennen. Es fällt aber auf, dass sie stark von den beobachteten Werten der chemisch ähnlichen NaOH und KOH-Lösungen abweichen, selbst bei kleinen Konzentrationen, bei denen sich spezifische Wechselwirkungen nur wenig bemerkbar machen sollten.

Ein Versuch, auf Basis der Daten von Herr und Helz (1976) sowie von Chvorostin et al. (1975) und Peramunage et al. (1994) einen Satz an Wechselwirkungsparametern zu entwickeln, scheiterte. Er führte dazu, dass die mittleren Aktivitätskoeffizienten schon bei sehr kleinen Konzentration (<0,1 m NaHS) deutlich von den gemessenen (Herr und Helz 1976) abwichen. Die zu erwartende und bei kleinen Konzentrationen auch gefundene Übereinstimmung mit den Lösungseigenschaften von NaOH-Lösungen ließ sich nicht wiederfinden. Daraus ist zu folgern, dass die isopiestic Messungen von Chvorostin et al. (1975) einen systematischen Fehler enthielten oder die Annahmen zur Ableitung der Wasseraktivitäten von reinen NaHS-Lösungen nicht gültig sind. Die Messungen von Peramunage et al. (1994) sind wiederum zu ungenau als dass sie eine

eigenständige Aussage zu den Lösungseigenschaften erlauben. Zuverlässiger könnten die Messungen der Gefrierpunktserniedrigung von „Na₂S“-Lösungen durch Jellinek und Czerwinski (1922) zu sein. Sie lassen sich ohne weiteres nicht verwenden, da kein Tieftemperaturmodell für NaOH-Lösungen vorliegt. Möglich ist aber ein Vergleich der experimentellen osmotischen Koeffizienten äquimolarer NaHS/NaOH und KHS/KOH-Lösungen (Abb. 3.19). Sie zeigen, dass die osmotischen Koeffizienten von Jellinek und Czerwinski (1922) einen gänzlich anderen Gang aufweisen, während die Daten von Chvorostin bei niedrigen Konzentrationen gut mit den Werten von NaOH-Lösungen übereinstimmen (die osmotischen Koeffizienten sind bei 0 °C ähnlich wie bei 25 °C).

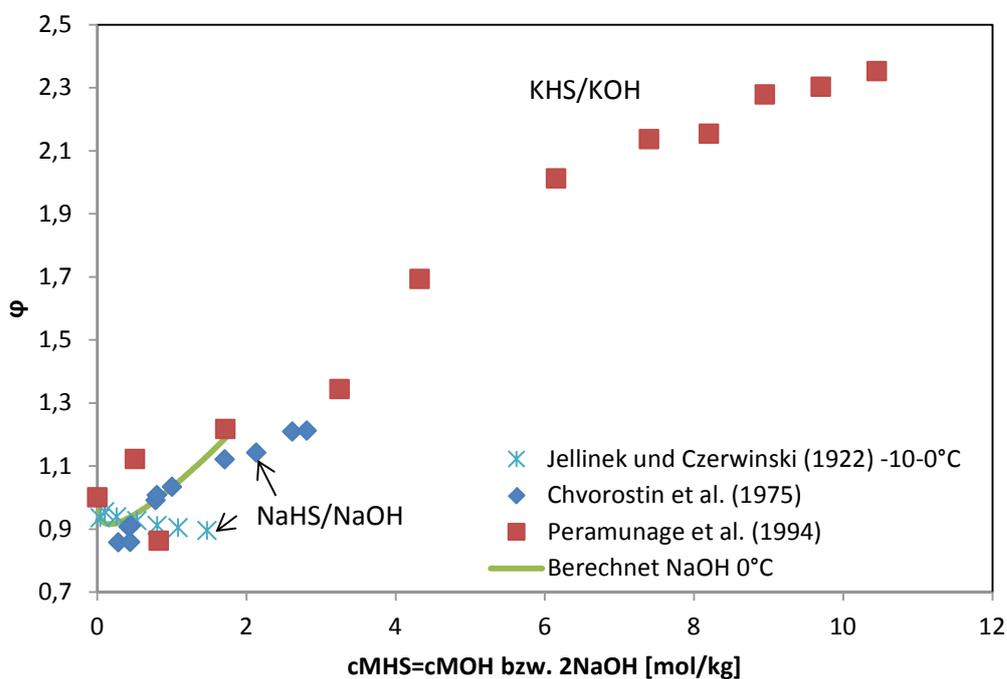


Abb. 3.19 Osmotische Koeffizienten äquimolarer NaHS/NaOH und KHS/KOH-Lösungen

Eine weitere Möglichkeit, die gesuchten Wechselwirkungsparameter abzuleiten, beschrieben Hershey et al. (1988). Sie bestimmten die Dissoziationskonstante von H₂S in NaCl- und KCl- Lösungen bei 5° bis 45 °C und leiteten daraus die Pitzer-Koeffizienten und ihre Temperaturabhängigkeit für die Ionenpaare Na⁺/HS⁻ und K⁺/HS⁻ ab. Dies ist möglich, weil sich aus dem Dissoziationsgleichgewicht des Schwefelwasserstoffs

$$K_1 = \frac{a_{H^+} a_{HS^-}}{a_{H_2S(aq)}} = \frac{m_{H^+} m_{HS^-}}{m_{H_2S(aq)}} \frac{\gamma_{H^+} \gamma_{HS^-}}{\gamma_{H_2S(aq)}} \quad (3.30)$$

die Aktivitätskoeffizienten der beteiligten Spezies ableiten lassen, wenn durch Titrationsmessungen die Konzentrationsverhältnisse

$$\frac{m_{H^+} m_{HS^-}}{m_{H_2S(aq)}} = K_{C_1} \quad (3.31)$$

bekannt sind. Man kann dann einen Zusammenhang zwischen den Konzentrationen der Hintergrundionen (Na^+ , Cl^- , K^+) und den Aktivitätskoeffizienten herstellen. Da die Wechselwirkungskoeffizienten für $H_2S(aq)$ und H^+ bereits bekannt sind, verbleiben im Quotienten

$$\frac{\gamma_{H^+} \gamma_{HS^-}}{\gamma_{H_2S(aq)}}$$

nur unbekannte Wechselwirkungskoeffizienten für HS^- . Aufgrund der Anlage der Messungen ist es aber nicht möglich zwischen binären Wechselwirkungen

Na^+/HS^- bzw. K^+/HS^- (ausgedrückt durch $\beta^{(0)}$, $\beta^{(1)}$, C)

und ternären Wechselwirkungen

$Na^+/HS^-/Cl^-$ bzw. $Na^+/HS^-/Cl^-$ (ausgedrückt durch Ψ) sowie HS^-/Cl^- (ausgedrückt durch θ)

numerisch zu unterscheiden. Es müssen dann sowohl die binären als auch die ternären Wechselwirkungen in rein binären Wechselwirkungskoeffizienten für das Ionenpaar Na^+/HS^- (bzw. K^+/HS^-) zusammengefasst werden. Dieser Ansatz führt zu einem Parametersatz, der die beobachteten Phänomene in reinen $NaCl$ - bzw. KCl -Lösungen richtig beschreiben kann. Er ist aber auch nur in diesen Lösungen anwendbar. Sobald weitere Ionenarten hinzukommen, sind Abweichungen zu erwarten. Eine Übertragung z. B. auf Na_2SO_4 -Lösungen ist nicht gestattet.

Neben den Messungen von Hershey et al. (1988) liegen noch weitere Untersuchungen der Dissoziation von Schwefelwasserstoff in Salzlösungen vor (Tab. 3.21).

Die auf dieser Grundlage abgeleiteten Pitzer-Koeffizienten sind Tab. 3.22 und Tab. 3.23 zusammengefasst. Mit ihrer Hilfe lassen sich die beobachteten konzentrationsabhängigen Dissoziationskonstanten sehr gut nachvollziehen.

Tab. 3.21 Messungen der ersten Dissoziationskonstante von H₂S in Salzlösungen

Quelle	Untersuchtes System	Temperaturbereich	Konzentrationsbereich	Messpunkte
Goldhaber und Kaplan (1975)	NaCl	7,5 - 25 °C	0,1 - 35,8 ‰ Chlorinität	26
	KCl (0,67 mol/l)	7,5 - 25 °C	0,67 mol/l	1
Almgren et al. (1976)	Meerwasser	5 - 25 °C	5-40‰ Salinität	13
	NaCl	5 - 25 °C	0,1-0,8 mol/l	8
	NaCl-CaCl ₂	25	CaCl ₂ : 0,12 mol/l	1
Hershey et al. (1988)	NaCl-H ₂ O	5 - 45 °C	0,1 - 6	17
	KCl-H ₂ O	5 - 25 °C	0,7 - 4	10
	NaCl-CaCl ₂ -H ₂ O	25	CaCl ₂ : 0,1 - 0,3	10
	NaCl-MgCl ₂ -H ₂ O	25	MgCl ₂ : 0,1 - 0,3	7

Tab. 3.22 Temperaturabhängigkeit der binären Pitzerparameter für das Ionenpaar Na⁺-HS⁻ (5° - 45 °C, 0 - 6 mol/kg)

Parameter	a ₁	a ₂
β ⁽⁰⁾	0,138616	-221,596
β ⁽¹⁾		
C _γ	-0,00518859	25,7415
α ⁽¹⁾	2	0
α ⁽²⁾	0	0

Hershey et al. (1988) ermittelten außerdem Wechselwirkungskoeffizienten für die Ionenpaare Ca²⁺/HS⁻ auf der Basis von einer einzelnen Messungen in einer gemischten NaCl-CaCl₂-Lösung (Almgren et al. 1976). Da diese Lösung nur eine geringe Konzentration aufwies, ist die Belastbarkeit der abgeleiteten Pitzer-Koeffizienten sehr gering. Die Ionenwechselwirkungskoeffizienten für Mg²⁺/HS⁻ wurden aus Messungen an Meerwasser abgeleitet (ebenfalls Almgren et al. 1976). Auch hier ist die Belastbarkeit eher gering, da in den Meerwasserproben das Verhältnis von MgCl₂ zu NaCl stets konstant und die MgCl₂-Gesamtkonzentration sehr niedrig war. Im Rahmen dieser Arbeit wird auf eine Auswertung verzichtet.

Tab. 3.23 Temperaturabhängigkeit der binären Pitzerparameter für das Ionenpaar $\text{Na}^+\text{-HS}^-$ (5-25 °C, 0-4 mol/kg)

Parameter	a_1	a_2
$\beta^{(0)}$	0,16555	-182,477
$\beta^{(1)}$	0	
C_γ	-0,0126453	0
$\alpha^{(1)}$	2	0
$\alpha^{(2)}$	0	0

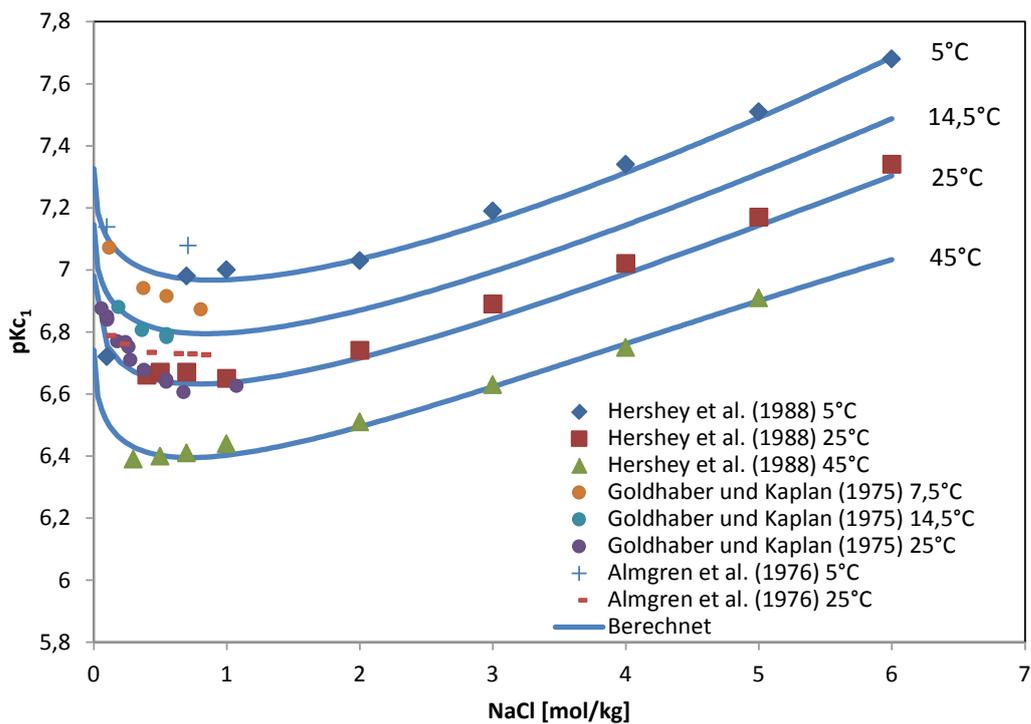


Abb. 3.20 Experimentelle und berechnete H_2S -Dissoziationskonstanten in NaCl-Lösungen bei 5° - 45 °C

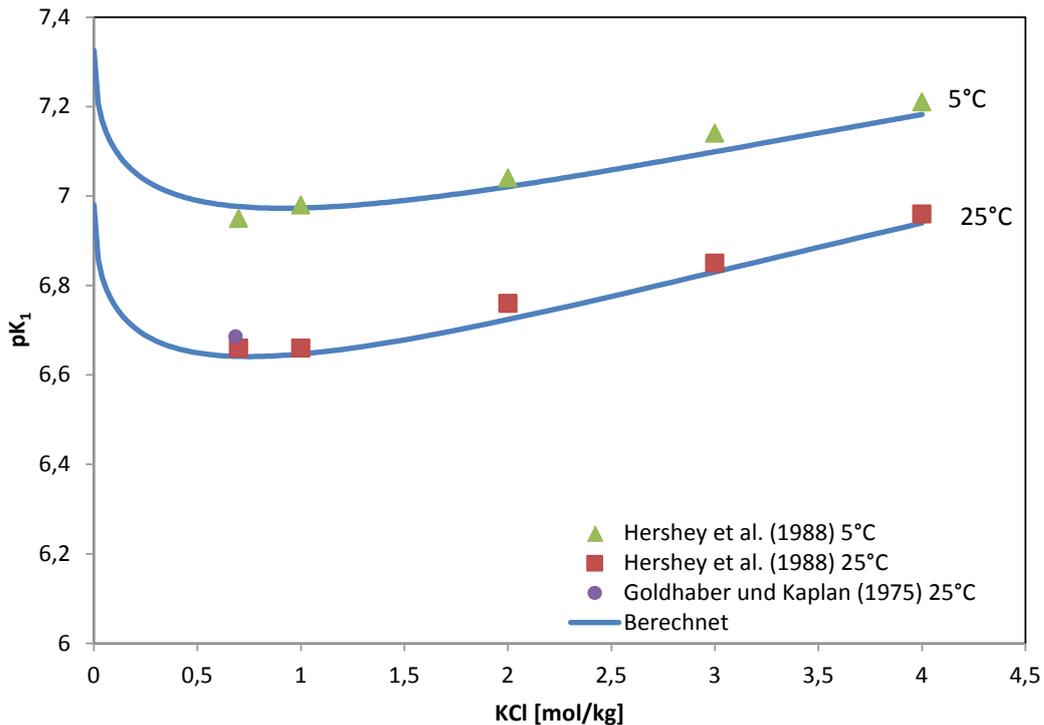


Abb. 3.21 Experimentelle und berechnete H_2S -Dissoziationskonstanten in KCl-Lösungen bei 5° - 25 °C

3.5 Sulfidminerale und Sulfidkomplexe in natürlichen aquatischen Systemen

3.5.1 Elementauswahl

Die Auswahl der zu untersuchenden Schwermetalle orientiert sich einerseits an solchen, die bei Langzeitsicherheitsstudien als dosisrelevant gelten bzw. die andererseits eine hohe Umweltrelevanz aufweisen (Cd, Fe, Hg, Pb, Zn, Ni). Für die Beurteilung radiotoxischer Elemente (Pu, Am, Cm) wird auf die Betrachtung nicht radioaktiver homologer Elemente zurückgegriffen. Als Analoga für diese Elemente werden aufgrund des ähnlichen Verhaltens oftmals die Lanthaniden untersucht.

3.5.2 Literaturlauswertung

Die Literaturlauswertung hatte zum einen zum Ziel, einen Überblick über die derzeit vorliegende thermodynamische Daten und ihre Qualität zu ausgewählten Schwermetallsulfiden und Schwermetallsulfidkomplexen zu liefern, zum anderen sollen Daten-

lücken aufgezeigt werden, die es in einem weiteren Schritt durch experimentelle Untersuchungen zu schließen gilt.

Vor der eigentlichen Literaturrecherche und Zusammenstellung für die einzelnen Elemente ist es zunächst sinnvoll, sich Gedanken über die Herkunft der thermodynamischen Daten und deren Qualität zu machen. In der Datenzusammenstellung von Rickard und Luther (2006) wie auch in Rickard (2012) wird deutlich, dass in der Literatur zwar mehrfach Metall-Sulfidokomplexe postuliert werden und thermodynamische Daten verfügbar sind, doch deren Existenz dieser Komplexe bzw. deren Struktur bislang nicht immer eindeutig nachgewiesen werden konnte. Zudem ist die Rolle von Metallsulfidbildungen im Nanopartikelbereich für die Stabilität von Metall-Sulfidokomplexen noch nicht hinreichend geklärt. Neben der Bildung der Metall-Sulfidokomplexe ist stets auch die Clusterbildung (multinuklear, Anzahl der Atome liegt zwischen 3 und 50.000) nicht zu vernachlässigen. Der Übergang zwischen gelösten Sulfidokomplexen, Nanopartikeln, Clustern und Kolloiden ist fließend und somit nicht immer eindeutig abgrenzbar.

Ferner hat die Auswahl der verwendeten Primärdaten auf das berechnete thermodynamische Modell einen großen Einfluss. Rickard und Luther (2006) nennen als Beispiel dafür das Fe-System. Thermodynamische Daten zu diesem System wurden in zahlreichen Publikationen aufgelistet (u. a. Smith und Martell 1976, Helgeson et al. 1981, Wagman et al. 1982, Cox et al. 1989, Robie und Hemingway 1995). Ältere thermodynamische Berechnungen (vor 1995) beziehen sich auf die von NBS angegebene Stabilitätskonstanten berechnet mit ΔG_f^0 ($\text{Fe}^{2+}_{\text{aq}}$) von $-78.9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; im kritischen Review von Parker und Khodakovskii (1995) dagegen wird als Wert ΔG_f^0 für ($\text{Fe}^{2+}_{\text{aq}}$) $-90,53 \pm 1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ empfohlen. Die Unterschiede bei der Berechnung der Stabilitätskonstanten von ($\text{Fe}^{2+}_{\text{aq}}$) und somit auch auf für alle weiteren Fe-Speziationen unter Verwendung dieser Basisgröße sind gravierend. Bei der Betrachtung der Stabilitätskonstanten ist daher stets darauf zu achten, welche Basisdaten verwendet wurden, ein betrachtetes System mit unterschiedlichen Komponenten muss zudem intern konsistent sein, darf folglich nicht auf unterschiedliche Basisdaten zurückgeführt werden.

Ein weiteres Problem bei der Berechnung von thermodynamischen Daten ist die Tatsache, dass ursprünglich der Wert für die zweite Dissoziationskonstante ($\text{p}K_{2,\text{H}_2\text{S}}$) für $25 \text{ }^\circ\text{C}$ in der Literatur mit 14 angegeben wurde. Spätere experimentelle Messungen (Giggenbach 1971, Schoonen und Barnes 1988, Migdosov et al. 2002) belegten jedoch, dass dieser Wert zu niedrig ist. Heute wird ein $\text{p}K_{2,\text{H}_2\text{S}}$ -Wert von 18 oder höher angenommen. Entsprechend sind ältere Datensätze, wie z. B. der Helgeson-Datensatz

(Helgeson 1964), der auf Berechnungen des ursprünglichen pK_{2,H_2S} -Wertes beruht, nicht mit neueren Daten vergleichbar.

Vorsicht ist auch bei der Auswertung von Löslichkeitsdaten geboten. Nicht immer sind die angenommenen Stöchiometrie für Komplexe eindeutig auf bestimmte Komplexe anzuwenden, vielmehr können einige experimentelle Daten auf unterschiedliche Spezies zutreffen. Als Beispiel zitieren Rickard und Luther (2006) mehrere Autoren, die neben der Spezies $M(HS)_3^-$ ebenso als denkbare Spezies $[M_4S_6]$ postulieren. Die experimentelle Bestimmung zum einen der Stabilität und zum anderen der Struktur der Komplexe ist zwar wünschenswert, im Fall der natürlich vorkommenden Sulfidokomplexe jedoch schwierig, da niedrige Konzentrationen die Bereitstellung einer signifikante Menge zur Charakterisierung erschweren. He et al. (2008) berechneten die größenabhängige Stabilität von $(PbS)_n$ -Cluster und stellten fest, dass eine gerade Anzahl von Cluster (insbesondere 4,8,10 und 14) sich als besonders stabil darstellt.

In der von uns durchgeführten Literaturlauswertung wurden thermodynamische Daten sowohl aus Daten-Kompilationen als auch aus elementspezifischen Publikationen berücksichtigt. Eine ausführliche Zusammenstellung thermodynamischer Daten von Metallsulfiden bzw. Sulfidokomplexen ist in Rickard und Luther (2006) bzw. Rickard (2012) enthalten. Zusätzlich wurden die kritischen Datenkompilationen der NEA-Datenbasis Projekte, der PSI-Nagra-Datenbasis (Hummel et al. 2002, Thoenen et al. 2014) und von Smith und Martell (1976) berücksichtigt. Ergänzt wurden diese Literaturangaben für jedes Element durch weitere Literaturquellen, die im Einzelnen aufgeführt ist, wobei der Schwerpunkt auf der Erfassung experimentell erhobener Daten gelegt wurde.

3.5.3 Hg-Sulfidminerale und Hg-Sulfidkomplexe

HgS tritt in seiner thermodynamisch stabilen Form als rotes, trigonales Zinnober (Cinnabarit) auf. Als metastabiles Mineral ist in der Natur das weniger stabile Metacinnabarit anzutreffen. Dieses schwarze, kubisch kristallisierte Mineral wandelt sich bei Temperaturen $< 344\text{ °C}$ in das rote Zinnober um. Das violett-schwarze, hexagonale Hyperzinnober (Hypercinnabarit) gilt als Hochtemperaturmodifikation und entsteht z. B. bei höheren Temperaturen in größeren Teufen.

In Lösungen wird eine große Zahl verschiedenartiger Sulfidokomplexe in der Literatur postuliert, die teilweise auch durch spektroskopische Messungen belegt werden können. Bell et al. (2007) und Lennie et al. (2003) führten EXAFS-Untersuchungen durch,

die für Hg in alkalischen, sulfidhaltigen Lösungen zwei Koordination mit S belegten. Multiple-Scattering Analysen deuten auf eine lineare Anordnung $[-S-Hg-S-]$ hin. Für geringe Sulfidkonzentrationen fanden Bell et al. Hinweise auf Bildung von polynuklearen Sulfidokomplexen. Cooney und Hall (1966) haben bereits mit Hilfe von Raman-Spektroskopischen Untersuchungen $[HgS_2]^{2-}$ in NaS-Lösung identifiziert.

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass fast im gesamten Bereich zwischen pH 0 und pH 5,5 die Löslichkeit von Quecksilbersulfid nicht vom pH-Wert abhängt, sondern konstant ist (Schwarzenbach und Widmer 1963). Als löslichkeitsbestimmende Spezies identifizierten die Autoren $[Hg(HS)_2]^0$, diese Spezies ist aber aufgrund der Versuchsführung nicht von $[HgS]^0$ oder $[Hg(OH)(SH)]^0$ zu unterscheiden. Die Löslichkeit von Quecksilbersulfid in neutralen, wässrigen Lösungen wurde von Dyrssen und Wedborg (1991) mit 10^{-10} mol/l angegeben. Paquette und Helz (1995), sowie Jay et al. (2000) stellten generell eine vermehrte Löslichkeit von HgS bei Anwesenheit von elementarem Schwefel (S^0) fest und erklärten dies mit der Bildung diverser Polysulfidkomplexe. Bailey et al. (1991) beschrieben in ihrer Arbeit bei Anwesenheit von HgS, Na_2S und S^0 die Bildung von $[Hg(S_x)(S_y)]^{2-}$ -Komplexen, die mittels NMR Spektroskopie nachgewiesen wurden. Die von Bailey et al. durchgeführten Versuche wurden allerdings nicht in aquatischen Lösungen, sondern in Dimethylformamid (DMF)-Lösung durchgeführt. Müller et al. (1984) synthetisierten einen $[Hg(S_6)_2]^{2-}$ -Komplex in Methanol, deren Existenz jedoch mit den Löslichkeitsdaten von Jay et al. (2000) nicht direkt belegbar ist.

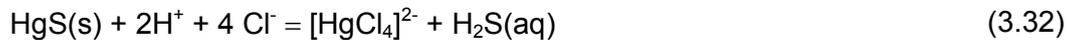
In Tab. 3.24 sind wichtige experimentellen Arbeiten zur Bestimmung von Hg-sulfidokomplexen aufgelistet.

Tab. 3.24 Experimentelle Arbeiten aus der Literatur zu Hg-Sulfidokomplexen

Autor/Jahr	Methode, Kommentare	Annahmen	Komplex	log K
Schwarzenbach und Widmer (1963)	Löslichkeitsversuche	Feststoff: Metacinnabarit; KCl; 20 °C; I=1,0	[HgS ₂ H] [HgS ₂ H ₂ ⁰] [Hg(HS) ₂] ⁰	-5,28 -5,97 37,71
Cooney und Hall (1966)	Raman-Spektroskopie	Na ₂ S	[HgS ₂] ²⁻	
Bailey et al. (1991)	NMR – Spektroskopie	Na ₂ S, S ⁰ in DMF	[Hg(S ₄) ₂] ²⁻ [Hg(S ₄)(S ₅)] ²⁻ [Hg(S ₅) ₂] ²⁻ [Hg(S ₅)(S ₆)] ²⁻	
Dyrssen und Wedborg (1991)		I=0	[Hg(HS)] ⁺ [Hg(OH)(HS)] ⁰	20 -10
Zhang und Millero (1994)	Titration Korrigiert auf Me-Chloro Komplexe Korrigiert auf Me-Chloro Komplexe	I=0,7	[Hg(HS)] ⁺ [Hg(HS) ₂] ⁰	7,8 20,6 12,8 25,6
Paquette und Helz (1995)	Löslichkeitsversuche	Feststoff: Cinnabarit I=0,7 pH 1-12; bei Anwesenheit von S ⁰	[HgS ₂ H ₂ ⁰] [HgS ₂ H] [HgS ₂ ²⁻] [Hg ₂ SOH ⁺] [Hg ₂ S ₄ ^{II} S _n ⁰ H ₂ ²⁻]	-5,76 ± 0,71 -4,82 ± 0,72 - 13,41 ± 0,76 -8,36 ± 0,71 -1,99 ± 0,69
Jay et al. (2000)	Löslichkeitsversuche	Anwesenheit von (S ₀) Bei alkalischem pH	[Hg(S _n) ₂] ²⁻ [HgS ₅] [HgS _n OH]	
Tossell (2001)	Quantenmechanische Rechnungen		[Hg(HS)(OH)] [Hg(HS) ₂ (OH)] ⁻	
Lennie et al. (2003)	EXAFS	NaHS--Lösung		
Bell et al. (2007)	EXAFS	Na ₂ S	Linear [-S-Hg-S-] polynukleare Sulfidokomplexe	

Zur Löslichkeit von Quecksilbersulfid in salzhaltigen Lösungen liegen bislang wenige verlässliche Daten vor. Eine Berechnung der Löslichkeit in 3 M NaCl durch Nriagu und Anderson (1970) berücksichtigte keine einfachen neutralen Komplexe und prognostizierte Minimallöslichkeiten unter 10⁻¹⁶ mol/l, was den experimentellen Ergebnissen von

Schwarzenbach und Widmer (1963), die die Löslichkeit von Metacinnabarit in 1 M KCl ($2,2 \cdot 10^{-8}$ mol/l) untersuchten, deutlich widerspricht. In chloridhaltigen Lösungen führt die Anwesenheit von Komplexbildnern zu einer besseren Löslichkeit. In sauren Lösungen ggf. analog in neutralen Lösungen könnte die Reaktion wie folgt stattfinden:



In gesättigter NaCl-Lösung liegt demnach vornehmlich der Komplex $[\text{HgCl}_4]^{2-}$ vor (Hagemann et al. 2015). Dabei unterdrückt die Chlorokomplexbildung die Bildung weiterer Komplexe. Untersuchungen (Hagemann et al. 2014b) mit gesättigten Salzlösungen ergaben eine maximale Löslichkeit von HgS von bis zu 0,3 mg/l, was einem ca. einhundertmal höheren Wert als den von Schwarzenbach und Widmer (1963) für 1 M KCl angegeben entspricht und zumindest teilweise auf die vermehrte Bildung eben jener Chlorokomplexe zurückzuführen ist.

3.5.4 Fe-Sulfidminerale und Fe-Sulfidkomplexe

Wichtige Eisensulfidminerale sind der kubisch kristallisierende Pyrit (FeS_2) bzw. die orthorhombisch kristallisierende Niedrigtemperaturmodifikation Markasit (FeS_2). Neben dem bei niedrigen Temperaturen häufig anzutreffenden Mineral Mackinawit (FeS , tetragonal) ist auch das üblicherweise als Magnetkies bekannte Pyrrhotin recht häufig vertreten. Pyrrhotin kristallisiert je nach chemischer Zusammensetzung (FeS bis $\text{Fe}_{11}\text{S}_{12}$) in unterschiedlichen Kristallsystemen (monoklin bzw. hexagonal). Weitere FeS-Minerale, die Fe(II) enthalten sind Troilit (FeS , hexagonal) bzw. Pentlandit $[(\text{Fe},\text{Ni})_9\text{S}_8]$, kubisch]. Als häufigstes Fe(III)-haltiges Sulfidmineral ist das Greigit (Fe_3S_4) zu nennen.

Eine Zusammenstellung experimenteller Arbeiten, die Eisen-Sulfidkomplexe untersuchten, gibt Tab. 3.25.

Tab. 3.25 Experimentelle Arbeiten aus der Literatur zu Fe-Sulfidokomplexen

Autor/Jahr	Methode, Kommentare	Annahmen	Komplex	log K
Berner (1967)	Löslichkeitsversuche	25 °C; FeS(fresh) FeS(Mackinawite) Fe ₃ S ₄ (Greigit)		- 3,7 ± 0,5 -
Buffle et al. (1988)		Meerwasser	FeS-Cluster; Fe ₂ S ₂ ?	
Luther et Ferdelman (1993)	Voltammetrie	25 °C, Meerwasser	[Fe(HS)] ⁺ [Fe(HS)] ³⁺	5,50 ± 0,24 11,08 ± 0,25
Zhang und Millero (1994)	Voltammetrie	Meerwasser; 25 °C; pH 8	[Fe(HS)] ⁺	5,30
Wei und Osseo-Asare (1995)	Spektrophotometrie	I=0	[Fe(HS)] ⁺	4,34
Luther et al. (1996)	Voltammetrie	NaCl; 25 °C I=0,07, I=0,35, I=0,7	[Fe(HS)] ⁺ [Fe(HS)] ³⁺ [Fe(HS)] ⁵⁺ [Fe(HS)] ⁺ [Fe(HS)] ³⁺ [Fe(HS)] ⁵⁺ [Fe(HS)] ⁺ [Fe(HS)] ³⁺ [Fe(HS)] ⁵⁺	5,17 ± 0,01 10,17 ± 0,15 16,82 ± 0,21 5,07 ± 0,16 9,71 ± 0,35 16,03 ± 0,11 5,07 ± 0,09 10,07 ± 0,04 16,15 ± 0,06
Al-Farawati und van den Berg (1999)	Voltammetrie / Sulfid-Titration	Salinity (ppt) 35 21 10,5	[Fe(HS)] ⁺	6,07 ± 0,06 5,97 ± 0,04 5,86 ± 0,02
Davison et al. (1999)	Löslichkeitsversuche	I=0, 20 °C, 0,1M NaClO ₄	Fe(HS) ₂ Fe(HS) ₂ *(xS ₂)	6,45 ± 0,12
Benning et al. (2000)	Löslichkeitsversuche	Mackinawit; 25 °C;		3,2 ± 0,5
Chadwell et al. (2001)	Voltammetrie	I=0,55 NaCl	[Fe(S ₄)] ⁰ [Fe(S ₄)] ²⁺	5,97 ± 0,09 11,34 ± 0,06
Luther et al. (2003)	Voltammetrie	Proben aus Künstlich angelegtem See	Fe ₂ SH ³⁺ bzw. Polymere	
Rickard (2006)	Löslichkeit	Mackinawit; 23 °C; I=0; pH 3-10	FeS-Cluster (FeS _{aq} , FeS ⁰)	3,5 ± 0,25

Aufgrund der Tatsache, dass die Löslichkeit von FeS stark von der eingesetzten Festphase abhängt (Phase, Alterung, Oberflächenstruktur) und die Versuche mit unter-

schiedlichen Ausgangsmaterialien, Lösungen bzw. in verschiedenen pH-Bereichen durchgeführt wurden, herrscht bisher noch keine Einigung darüber, welche Fe-Sulfidokomplexe tatsächlich in aquatischen Lösungen vorliegen und wie deren thermodynamischen Konstanten lauten.

Berner (1967) führte Löslichkeitsuntersuchungen mit frisch hergestelltem FeS, mit Mackinawit und mit Greigit durch. Lemire et al. (2013, NEA-Review) vermuten jedoch, dass es sich bei dem frisch hergestelltem FeS um Mackinawit-Nanopartikel handelte und zudem das Lösungsgleichgewicht bei der Auflösung von Greigit noch nicht vollständig erreicht wurde. Auswertungen von FeS -Löslichkeitsdaten (Davison et al. 1999 und Rickard und Luther 2006) zeigten, dass diese nicht allein durch einen $[\text{Fe}(\text{HS})]^+$ -Komplex erklärbar sind, sondern vielmehr der Komplex $[\text{Fe}(\text{HS})_2]^0$ eine Rolle spielen könnte. Lemire et al. (2013) bemängelten jedoch, dass in der Davison-Studie die Speziationen in der Lösung und die Oberflächeneigenschaften des Ausgangsmaterials (FeS-Mackinawit) unklar sind und somit keine exakten Angaben möglich seien. Die Arbeiten von Chadwell et al. wurden von Lemire et al. (2013) aufgrund nicht vorhandener Aktivitäts-Korrektur der analytischen Daten überhaupt nicht akzeptiert und sind daher in den Tab. 3.25, Tab. 3.27 und Tab. 3.30 nur kursiv dargestellt.

Neben der Bildung der oben genannten Fe-Sulfidokomplexe ist auch die Bildung weiterer sog. FeS-Cluster denkbar. FeS-Clusterbildungen wurden von zahlreichen Autoren untersucht. So identifizierten Buffle et al (1988) oder Theberge und Luther (1997) FeS Cluster in wässrigen Lösungen (vermutlich Fe_2S_2), deren Existenz von Luther und Rickard (2005) nachmodelliert werden konnte. Andere Autoren (Rozan, 2000; Luther et al. 1996 und 2003) geben $[\text{Fe}_2\text{S}_4]^{4-}$ bzw. $[\text{Fe}_n\text{S}_m]^{(n-m)+}$ als mögliche FeS-Clusterbildungen an. In der Natur beinhalten diese Komplexe zum Ladungsausgleich vorzugsweise ein organisches Molekül als Gegenion.

Für den alkalischen Bereich geben Lemire et al. (2013) keine Speziationskonstanten an, da es nach Meinung der Autoren noch keine verlässlichen und reproduzierbaren Löslichkeitsdaten von FeS in diesem pH Bereich gibt.

3.5.5 Ni-Sulfide und Ni-Sulfidokomplexe

Nickel bildet mit Sulfid eine Vielzahl von Mineralen. Nickelmonosulfid (NiS) kommt in verschiedenen Modifikationen (α , β , γ) vor. α -NiS ist ein röntgenamorphes schwarzes Pulver. Aus der Natur ist bisher nur das β -NiS (Millerit) bekannt. Dieses Mineral kristal-

lisiert trigonal und stellt ein Alterationsprodukt anderer Nickelsulfide dar. γ -NiS ist ebenfalls ein schwarzes Pulver und besitzt eine hexagonale Kristallstruktur. Weitere, zusätzlich zum Nickelmonosulfid (NiS) vorkommende Minerale, sind in Tab. 3.26 aufgeführt.

Tab. 3.26 Ni-Sulfidminerale

Mineralname	Chem. Formel / Kristallisation	Vorkommen
Pentlandit	$(\text{Fe, Ni})_9\text{S}_8(\text{cr})$	Häufiges Mineral in Kombination mit Pyrite (FeS_2), Chalcopyrite, (CuFeS_2) und Pyrrhotit (Fe_{1-x}S) in basischen Intrusionen
Heazlewoodit	$\text{Ni}_3\text{S}_2(\text{cr})$ / trigonal	In Kombination mit Magnetit, (Fe_3O_4) z. B. in Serpentiniten von Heazlewood (Tasmanien)
Millerit	β -NiS (cr) trigonal	Niedrigtemperaturmineral, in Hohlräumen von Karbonaten oder als Alterationsprodukt anderer Ni-Sulfide
Polydymit	$\text{Ni}_3\text{S}_4(\text{cr})$ / kubisch	In verschiedenen Lokalitäten in Tasmanien, Australien, Canada, USA, Germany
Vaesit	$\text{NiS}_2(\text{cr})$ / kubisch	In Kombination mit Pyrit (FeS_2) in Dolomitgestein; Typuslokalität: Katanga, Zaire
Godlevskite,	$\text{Ni}_9\text{S}_8(\text{cr})$	
α - Ni_7S_6	α - Ni_7S_6 / orthorhombisch	

Eine Zusammenstellung experimenteller Arbeiten, die Nickel-Sulfidokomplexe untersuchten, gibt Tab. 3.27.

Während Al-Farawati und van den Berg (1999) die Existenz der zwei Komplexe $[\text{Ni}(\text{HS})]^+$ und $[\text{Ni}(\text{HS})_2]^0$ vorschlugen, fanden Zhang und Millero [1994] und Luther et al. (1996) keine Hinweise auf den Komplex $[\text{Ni}(\text{HS})_2]^0$. Coucouvanis et al. (1985) identifizierten bereits 1985 einen $[\text{Ni}(\text{S}_4)_2]^{2-}$ Komplex; diese Versuche wurden allerdings mit organischen Lösungen (Thiophenolate) durchgeführt. Luther et al. (1996) identifizierten den protonierten Komplex $[\text{Ni}(\text{HS})]^+$. Chadwell et al. (1999, 2001) gaben die Bildung der Polysulfidokomplexe $[\text{Ni}(\eta^1\text{-S}_4)]$, $[\text{Ni}(\eta^1\text{-S}_5)]$, $[\text{Ni}_2(\mu\text{-S}_4)]^{2+}$ und $[\text{Ni}_2(\mu\text{-S}_5)]^{2+}$ an. Diese Daten wurden von der NEA jedoch nicht akzeptiert (s. Fe-Sulfidokomplexe).

Die experimentellen Daten von Luther et al. (1996) und Zhang et al. (1994) wurden von Gamsjäger et al. (2005) unter Verwendung des SIT-Modells auf $T = 298,15 \text{ K}$ und $I = 0$ zurückgerechnet. Die daraus resultierenden Stabilitätskonstanten zeigt Tab. 3.28.

Tab. 3.27 Experimentelle Arbeiten aus der Literatur zu Ni-Sulfidokomplexen

Autor/Jahr	Methode	Annahmen / Kommentare	Komplex	log K
Al-Farawati / van den Berg (1999)	Voltammetrie / Sulfid-Titration	I=0,7	$[\text{Ni}(\text{HS})]^+$ $[\text{Ni}(\text{HS})_2]^0$	4,77 10,47
Chadwell et al. (1999) (2001)	Voltammetrie	I=0,55	$[\text{Ni}(\text{S}_5)]^0$ $[\text{Ni}_2(\text{S}_5)]^{2+}$ $[\text{Ni}(\text{S}_4)]^0$ $[\text{Ni}_2(\text{S}_4)]^{2+}$	$5,53 \pm 0,26$ $11,06 \pm 0,12$ $5,72 \pm 0,05$ $11,01 \pm 0,14$
Coucovanis et al. (1985)	Synthese , UV- Spektrometrie	Organische Lösung	$[\text{Ni}(\text{S}_4)_2]^{2-}$	
Luther et al. (1996)	Voltammetrie	I= 0,7 NaCl, 25 °C I= 0,35 NaCl, 25 °C I= 0,07 NaCl, 25 °C	$[\text{Ni}(\text{HS})]^+$ $[\text{Ni}_3(\text{HS})]^{3+}$ $[\text{Ni}_3(\text{HS})]^{5+}$ $[\text{Ni}(\text{HS})]^+$ $[\text{Ni}_3(\text{HS})]^{3+}$ $[\text{Ni}_3(\text{HS})]^{5+}$ $[\text{Ni}(\text{HS})]^+$ $[\text{Ni}_3(\text{HS})]^{3+}$ $[\text{Ni}_3(\text{HS})]^{5+}$	$4,97 \pm 0,24$ $9,99 \pm 0,30$ $15,90 \pm 0,15$ $4,73 \pm 0,23$ $9,86 \pm 0,34$ $15,64 \pm 0,46$ $4,94 \pm 0,22$ $9,97 \pm 0,20$ $15,17 \pm 0,07$
Zhang / Millero (1994)	Voltammetrie	I=0,7 Meerwasser, pH 8, 25 °C	$[\text{Ni}(\text{HS})]^+$	$5,30 \pm 0,10$

Tab. 3.28 Von Gamsjäger et al. (2005) berechnete Stabilitätskonstanten für Ni-Sulfidokomplexe für T = 298,15 K und I = 0

Reaktion	$\log_{10}\beta_i^0$
$\text{Ni}^{2+} + \text{HS}^- \leftrightarrow \text{NiHS}^+$	$5,18 \pm 0,20$
$2 \text{Ni}^{2+} + \text{HS}^- \leftrightarrow \text{Ni}_2\text{HS}^{3+}$	$9,92 \pm 0,10$
$3 \text{Ni}^{2+} + \text{HS}^- \leftrightarrow \text{Ni}_3\text{HS}^{5+}$	$14,008 \pm 0,099$

Basierend auf den Daten aus Tab. 3.27 ergaben Berechnungen von Gamsjäger et al. (2005) für Ni^{2+} in H_2S gesättigter, aquatischer Lösungen bei 25 °C und einer Ionenstärke von 1 mol/kg NaCl, dass bei geringen pH-Werten hohe Molalitäten ($\text{Ni}(\text{II})_{\text{tot}} > 10^{-3,5}$ mol/kg) von Ni(II) in der Lösung stabil sind. Unter diesen Bedingungen würden rechnerisch die Komplexe $\text{Ni}_2\text{HS}^{3+}$ und $\text{Ni}_3\text{HS}^{5+}$ dominieren, welche bisher aber noch nicht durch Strukturanalysen bestätigt wurden. Gamsjäger et al. (2005) verzichteten daher auf die Angabe thermodynamischer Daten zu diesen Komplexen und beschränken sich auf den nachgewiesenen NiHS^+ -Komplex. Dieser gilt als gesichert und ist in Tab. 3.28 fett hervorgehoben.

Von den bisher veröffentlichten Löslichkeitsversuchen von NiS, gibt es nach Meinung von Gamsjäger et al. (2005) und Hummel und Thoenen (2014) keine, die verlässliche thermodynamische Daten liefern, so wurden z. B. amorphe Ausgangsmaterialien verwendet (Thiel und Gessner 1914, Carney und Laitenen, 1970), oder das Gleichgewicht zwischen Fest-Flüssigphase war (noch) nicht hinreichend eingestellt (Thiel und Gessner 1914, Moser und Behr 1924, Dönges, 1947). An dieser Stelle gibt es noch Forschungsbedarf.

3.5.6 Cd-Sulfide und Cd-Sulfidokomplexe

Das häufigste CdS-Mineral ist Greenockit (α -CdS). Es kristallisiert hexagonal und kommt in der Natur meist zusammen mit anderen Sulfidmineralen wie z. B. Sphalerit (ZnS) vor. Ein weiteres Sulfidmineral des Cadmiums ist das Hawleyit (β -CdS). Dieses Mineral kristallisiert kubisch und entsteht wie das Greenockit sekundär i.d.R. durch meteorische Wässer. In der Natur tritt es eher selten auf, meist in Kombination mit Sphalerit, Siderit und/oder Greenockit. Eine Zusammenstellung experimenteller Arbeiten, die Cadmium-Sulfidokomplexe untersuchten, gibt Tab. 3.29.

Die Auswertung der Löslichkeitsversuche von Ste-Marie et al. (1964) und Wang und Tessier (1999) ergaben ähnliche Resultate, allerdings wurde die Existenz der Komplexe $[\text{Cd}(\text{HS})_3]^-$ bzw. $[\text{Cd}(\text{HS})_4]^{2-}$ bisher nicht bestätigt. Andere Autoren wie Al-Farawati und van den Berg (1999) sowie Zhang und Millero (1994) schlossen aufgrund ihrer voltammetrisch ermittelten Daten die Bildung von $[\text{Cd}(\text{HS})_3]^-$ bzw. $[\text{Cd}(\text{HS})_4]^{2-}$ aus. Würde ein $[\text{Cd}(\text{HS})_3]^-$ tatsächlich existieren, so würde er wahrscheinlich analog zu den Zn-Sulfidokomplexen als $[\text{Cd}_4\text{S}_6]$ Cluster vorliegen (Rickard und Luther III, 2006; Rickard 2012).

Tsang et al. (2006) wiesen aufgrund ihrer durchgeführten Titrations in Kombination mit einer pseudopolarographischen Methode stabile Cd-Sulfidkomplexe nach, die nach Aussagen der Autoren Cd-sulfid-Cluster oder Nanopartikel mit dem Cd-S-Verhältnis 1:1 bzw. 1:2 darstellen.

Tab. 3.29 Experimentelle Arbeiten aus der Literatur zu Cd-Sulfidokomplexen

Autor/Jahr	Methode	Annahmen / Kommentare	Komplex	log K
Al-Farawati und van den Berg (1999)	Voltammetrie / Sulfid-Titration	I=0,7	[Cd(HS)] ⁺ [Cd(HS) ₂] ⁰	6,85 13,95
Daskalakis und Helz (1992)	Löslichkeitsver- suche	I=0	[CdOHS] [Cd(HS) ₃] ⁻ [Cd(HS) ₄] ²⁻	- 16,44 17,89
Mullaugh und Luther (2011)	Voltammetrie / Sulfid-Titration		[CsS] _{aq}	
Ste-Marie et al. (1964)	Löslichkeitsversu- che	I=1,0	[Cd(HS)] ⁺ [Cd(HS) ₂] ⁰ [Cd(HS) ₃] ⁻ [Cd(HS) ₄] ²⁻	7,55 ± 0,16 14,61 ± 0,16 16,49 18,85
Tsang et al. (2006)	Titration	pH 7		
Wang und Tessier (1999)	Löslichkeitsver- suche	I=0	[Cd(HS)] ⁺ [Cd(HS) ₂] ⁰ [Cd(HS) ₃] ⁻ [Cd(HS) ₄] ²⁻	7,38 ± 0,68 14,43 ± 0,01 16,26 ± 0,58 18,43 ± 0,05
Zhang und Millero (1994)	Voltammetrie / Sulfid-Titration	I=0,7 Meerwasser, pH 8, 25 °C	[Cd(HS)] ⁺ [Cd(HS) ₂] ⁰	6,3 12,7

Neuere Arbeiten z. B. von Mullaugh und Luther (2011) führten ebenfalls voltammetrische Messungen an dem System Cd-S durch: Bei diesen Titrations wurde Cd als Cd-Cystein-Komplex vorgelegt und mit einer definierten HS⁻ haltigen Lösung titriert. Die identifizierte Cd(S)_{aq} –Spezies wurde zusätzlich mit Hilfe eines chromatographischen Verfahrens auf ihre Größe hin untersucht. Die Auswertungen dieser Untersuchungen zeigten, dass der identifizierte Cd(S)_{aq} Komplex vermutlich in Form eines Cluster bzw. eines kleinen Nanopartikels vorliegt. Diese Aussage ist somit konform zu den von Tsang et al. (2006) gefundenen Ergebnissen.

3.5.7 Zn-Sulfide

Zink bildet kubische (Sphalerit) oder hexagonale Sulfid-Mineralen (Wurtzit). Sphalerit, auch bekannt als Zinkblende bzw. α-ZnS, ist in Pegmatiten oder hydrothermal entstandenen Anreicherungen anzutreffen und oft mit weiteren Sulfidmineralen wie z. B. Chalkopyrit, Galenit vergesellschaftet. Wurtzit (β-ZnS) dagegen stellt die metastabile Hochtemperaturmodifikation des Sphalerits dar und ist nur selten in der Natur zu fin-

den. Eine Zusammenstellung experimenteller Arbeiten, die Zink-Sulfidokomplexe untersuchten, gibt Tab. 3.30.

Tab. 3.30 Experimentelle Arbeiten aus der Literatur zu Zn-Sulfidokomplexen

Autor / Jahr	Methode	Annahmen / Kommentare	Komplex	log K
Al-Farawati / van den Berg (1999)	Voltammetrie / Sulfid-Titration	$I=0,7$	$[\text{Zn}(\text{HS})]^+$	5,78
Chadwell et al. (1999, 2001)	Voltammetrie	$I=0,55$; NaCl	$[\text{Zn}(\text{S}_4)]^0$ $[\text{Zn}(\text{S}_5)]^0$	8,37 8,74
Daskalakis / Helz (1993)	Löslichkeitsversuche mit synthetischem und natürlichem Sphalerit	$I=0$	$[\text{ZnS}(\text{HS})]^-$ $[\text{ZnS}(\text{HS})_2]^{2-}$ $[\text{Zn}(\text{HS})_4]^{2-}$	13,83 13,14 14,64
Dyrssen (1991)	Rekalkulation von Hayashi (1990) Rekalkulation von Gubeli & Ste-Marie (1967)	$I=0$	$[\text{Zn}(\text{HS})_2]^0$ $[\text{Zn}(\text{HS})_3]^-$ $[\text{Zn}(\text{HS})_4]^{2-}$ $[\text{Zn}(\text{OH})(\text{HS})]^0$	12,9 14,9 14,8 -12,95
Gubeli / Ste-Marie (1967)	Löslichkeitsversuche	$I=1$; 25 °C NaClO ₄	$[\text{Zn}(\text{OH})(\text{HS})]^0$	-19,02 ± 0,14
Hayashi et al. (1990)	Löslichkeitsversuche	0-3 m NaHS; 25-240 °C	$[\text{Zn}(\text{HS})_2]^0$ $[\text{Zn}(\text{HS})_3]^-$ $[\text{Zn}(\text{HS})_4]^{2-}$ $[\text{Zn}(\text{OH})(\text{HS})_2]^-$ $[\text{Zn}(\text{OH})(\text{HS})_3]^{2-}$	-5,3 ± 0,2 -3,3 ± 0,2 -3,4 ± 0,2 -4,4 ± 0,2 -4,9 ± 0,2
Luther et al. (1996)	Voltammetrie / Sulfid-Titration	0,545 M NaCl ; pH 8	$[\text{Zn}_2\text{S}_3]^{2-}$ $[\text{Zn}_4\text{S}_6]^{4-}$	41,09 ± 0,59 84,41
Luther et al. (1999)	Voltammetrie / Sulfid-Titration; UV-VIS Spektroskopie		$[\text{Zn}_4\text{S}_6(\text{H}_2\text{O})_4]^{4-}$	
Tagirov / Seward (2010)	Löslichkeitsversuche mit synthetischem ZnS(cr)	S_{total} : 0,015-0,15 m 25-250 °C; 150 bar; pH 2-10	$[\text{Zn}(\text{HS})_2]^0$ $[\text{Zn}(\text{HS})_3]^-$ $[\text{Zn}(\text{HS})_4]^{2-}$ $[\text{ZnS}(\text{HS})^+$	9,40 13,28 ± 0,05 14,47 ± 0,08 3,41
Zhang / Millero (1994)	Voltammetrie / Sulfid-Titration	$I=0,7$ pH 8, 25 °C	$[\text{Zn}(\text{HS})]^+$ $[\text{Zn}(\text{HS})_2]^0$	6,0 ± 0,3 13,7 ± 0,1

Die von Gübeli und Ste-Marie (1967) bestimmte Löslichkeit von ZnS wurden von Daskalakis und Helz (1993) als zu hoch bewertet. Als Ursache dafür wurde die Anwesenheit von kolloidalem ZnS vermutet. Gübeli und Ste-Marie modellierten ihre Daten mit dem Komplex $[\text{Zn}(\text{OH})(\text{HS})]$, während eine Modellierung mit dem später identifizierten Komplex $[\text{Zn}_2\text{S}_3]^{2-}$ (durchgeführt von Luther et al. 1996) die experimentellen Daten von 1967 gut wiedergeben ohne kolloidales ZnS zu berücksichtigen. 1999 ergaben UV-VIS Untersuchungen von Luther et al., dass die 1996 angegebenen Komplexe vermutlich Cluster darstellen, die in aquatischer Lösung durch den Komplex $[\text{Zn}_4\text{S}_6(\text{H}_2\text{O})_4]^{4+}$ beschrieben werden können.

Daskalakis und Helz (1993) modellierten ihre experimentellen Daten unter Zuhilfenahme der Komplexe $[\text{ZnS}(\text{HS})^-]$, $[\text{ZnS}(\text{HS})_2]^{2-}$, $[\text{Zn}(\text{HS})_4]^{2-}$. Andere Autoren wie Zhang und Millero (1994) gingen davon aus, dass die Zn-Komplexe den Komplexen von Fe, Co und Ni ähneln müssten und beschrieben daher $[\text{Zn}(\text{HS})]^+$ und $[\text{Zn}(\text{HS})_2]^0$ als wahrscheinliche Komplexe. Tossel und Vaughan (1993) wiederum sahen die Komplexe $[\text{Zn}(\text{HS})_3]^-$ bzw. $[\text{Zn}(\text{HS})_3(\text{OH})]^{2-}$ als energetisch stabilste Vertreter an.

Chadwell et al. (1999, 2001) untersuchten ebenfalls das Zn-System und identifizierten als stabilen Komplex $[\text{Zn}(\text{S})_4]$ bzw. $[\text{Zn}(\text{S})_5]$. Allerdings ist auch die Auswertung der Zn-Daten analog der Fe-Daten fraglich (s. Kommentar Lemire et al. 2013 zu Fe-Daten).

Neuere Arbeiten von Tagirov und Seward (2010) führten Löslichkeitsversuche mit synthetisch hergestelltem ZnS_{cr} durch. Sie geben für den gesamten pH-Bereich von 2 - 10 Komplexbildungskonstanten für $[\text{Zn}(\text{HS})_2]^0$, $[\text{ZnS}(\text{HS})^-]$, $[\text{Zn}(\text{HS})_3]^-$ und $[\text{Zn}(\text{HS})_4]^{2-}$ an; ab einem $\text{pH} > 7$ dominieren dabei die Komplexe $[\text{Zn}(\text{HS})_3]^-$ und $[\text{Zn}(\text{HS})_4]^{2-}$.

3.5.8 Pb-Sulfide

Bleisulfid ist in der Natur sehr häufig in Form des Minerals Galenit (Bleiglanz) anzutreffen. Galenit kristallisiert kubisch und ist in Wasser schwer löslich. Eine Zusammenstellung experimenteller Arbeiten, die Blei-Sulfidokomplexe untersuchten, gibt Tab. 3.31.

Tab. 3.31 Experimentelle Arbeiten aus der Literatur zu Pb-Sulfidokomplexen

Autor / Jahr	Methode	Annahmen / Kommentare	Komplex	log K
Al-Farawati / van den Berg (1999)	Voltammetrie / Sulfid-Titration	$l=0,7$	$[\text{Pb}(\text{HS})]^+$ $[\text{Pb}(\text{HS})_2]^0$	6,46 13,86
Rozan et al. (2003)	Voltammetrie / Sulfid-Titration	$l=0,7$	$[\text{Pb}(\text{HS})]^+$ $[\text{PbS}]^0$	6,75 16,8
Zhang / Millero (1994)	Voltammetrie / Sulfid-Titration	$l= 0,7$	$[\text{Pb}(\text{HS})]^+$ $[\text{Pb}(\text{HS})_2]^0$	7,1 13,5

Die Autoren Al-Farawati und van den Berg (1999), sowie Zhang und Millero (1994) konnten ihre experimentellen Ergebnisse mit den Komplexen $[\text{Pb}(\text{HS})]^+$ und $[\text{Pb}(\text{HS})_2]^0$ nachmodellieren. Allerdings wurden beide Komplexe bis heute noch nicht nachgewiesen. Smith und Martell (1976) postulierten sogar einen weiteren Komplex, $[\text{Pb}(\text{HS})_3]^-$. Auch hierfür gibt es keinen Nachweis. Er wurde nicht weiter berücksichtigt. Dyrssen (1988) leitete unter Verwendung bekannter Metallsulfid-Konstanten und Daten aus der Dithizone-Extraktion mögliche Komplexbildungskonstanten für $[\text{Pb}(\text{HS})]^+$ und $[\text{Pb}(\text{HS})_2]^0$ (5,0 bzw. 12,5) ab. Rozan et al. (2003) stellten fest, dass ihre Daten mit einem 1:1 Komplex $[\text{Pb}(\text{HS})]^+$ erklärt werden können. Untersuchungen an natürlichen Proben der Chesapeake Bay zeigten, dass Blei mit Sulfid Cluster bildet, die die Summenformel Pb_3S_3 oder höher aufweisen können. He et al. (2008) modellierten die Geometrie und Stabilität von Blei-Clustern (n 1-16) und stellten dabei fest, dass eine gerade Anzahl von Clustern (insbesondere n =4, 8, 10 und 14) eine höhere Stabilität aufwiesen als Cluster mit einer ungeraden Anzahl.

4 Thermodynamische Modelle für Hintergrundsätze

4.1 Binäre Systeme

4.1.1 Lösungssysteme des ozeanischen Systems

Temperaturabhängige Pitzer-Koeffizienten und Löslichkeitskonstanten zu den Systemen NaCl-H₂O, KCl-H₂O, NaOH-H₂O, KOH-H₂O sowie ihre Temperaturabhängigkeiten wurden der THEREDA-Datenbasis (Altmaier et al. 2011) entnommen³ Sie sind in Tab. A.27 und Tab. A.28 dokumentiert.

4.1.2 Das System HClO₄-H₂O

Wechselwirkungskoeffizienten für dieses System waren zur Beschreibung des Kohlen säuregleichgewichtes in NaClO₄-Lösungen erforderlich. Sie wurden aus Pitzer (1991) entnommen. Die umfangreiche kritische Auswertung durch Oakes und Rai (2001) lieferte Funktionen für die Temperaturabhängigkeit. Die dortigen Angaben ließen sich aber nicht nachvollziehen und waren nicht geeignet die experimentellen Messwerte des osmotischen Koeffizienten bei 25 °C widerzugeben. Es wurde nicht der Versuch unternommen, die vorliegende Literatur zu Perchlorsäure-Lösungen neu aufzuarbeiten, zumal die Messdaten, für die eine Parametrisierung von HClO₄ nötig sind, nur für 25 °C vorliegen. Die Wechselwirkungskoeffizienten von Pitzer (1991) geben die osmotischen Koeffizienten bis etwa 8 mol/kg sehr gut wieder, obwohl Pitzer selbst nur die experimentellen HClO₄-Daten bis 5,5 mol/kg ausgewertet hatte (Abb. 4.1).

³ www.thereda.de

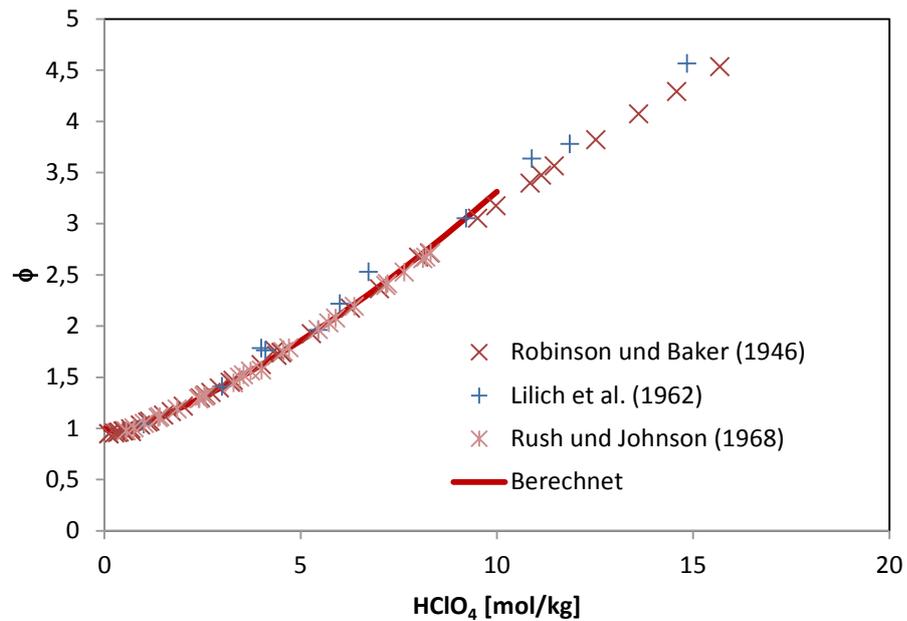


Abb. 4.1 Experimentelle und berechnete osmotische Koeffizienten von HClO₄-Lösungen bei 25 °C

4.1.3 Das System NaNO₃-H₂O

Aufgrund der hohen Löslichkeiten der Nitrate des Natriums und des Kaliums ist eine Modellierung ihrer Löslichkeit, besonders in gemischten Systemen mit den einfachen Pitzer-Ansatz nicht mehr möglich. Gruskiewicz et al. (2007) nutzten deshalb einen UNIQUAC-Ansatz, der eine Beschreibung im gesamten Konzentrationsbereich und bis zu 300 °C zulässt. Einen erweiterten Pitzer-Ansatz wählte Archer (2000). Mit ihm ist es möglich das binäre System Na-NO₃-H₂O zwischen 236 und 425 K und von 0 – 25 mol/kg zu modellieren. Zur Bestimmung des Parametersatzes wurden Ergebnisse von verschiedensten Methoden verwendet: Isopiestik, direkte Dampfdruckmessungen, Gefrierpunktniedrigung, potentiometrische Messungen, Lösungsenthalpien, Verdünnungsenthalpien, Wärmekapazitäten, und Sättigungskonzentrationen (bei gleichzeitiger Anpassung der freien Bildungsenthalpie).

Um die Parameter des erweiterte Pitzer-Modell von Archer (2000) nutzen zu können, musste eine Umrechnung auf das von uns verwendete konventionelle Pitzer Modell erfolgen. Dazu wurden zwischen 0 und 100 °C mit dem Modell von Archer osmotische Koeffizienten für $m \text{ NaNO}_3 = 0,1 - 10,0 \text{ mol/kg}$ in Schritten von 0,1 mol/kg bestimmt und diese so erzeugten Daten mit dem in dieser Arbeit verwendeten Pitzer Modell an-

gepasst. Hieraus folgten die Pitzerparameter gemäß in Tabelle (Tab. 4.1) aufgeführt und sind gültig zwischen 0 und 100 °C. Abb. 4.2 zeigt die gute Übereinstimmung zwischen experimentell bestimmten und berechneten osmotischen Koeffizienten.

Die Beschränkungen auf einen kleineren Temperaturbereich und eine kleinere Höchstkonzentration erlaubt es mit weniger Parametern eine bessere Übereinstimmung mit experimentellen Daten zu erreichen.

Tab. 4.1 Temperaturabhängigkeit der binären Pitzerparameter für das Ionenpaar $\text{Na}^+\text{-NO}_3^-$

Parameter	$a_1=p(298,15\text{ K})$	a_2	a_4
$\beta^{(0)}$	0,004676	-140,014	-0,000670
$\beta^{(1)}$	0,21621	-1194,04	-0,008252
C_γ	-0,000153	6,9860	$3,420 \cdot 10^{-5}$
$\alpha^{(1)}$	2	0	0
$\alpha^{(2)}$	0	0	0

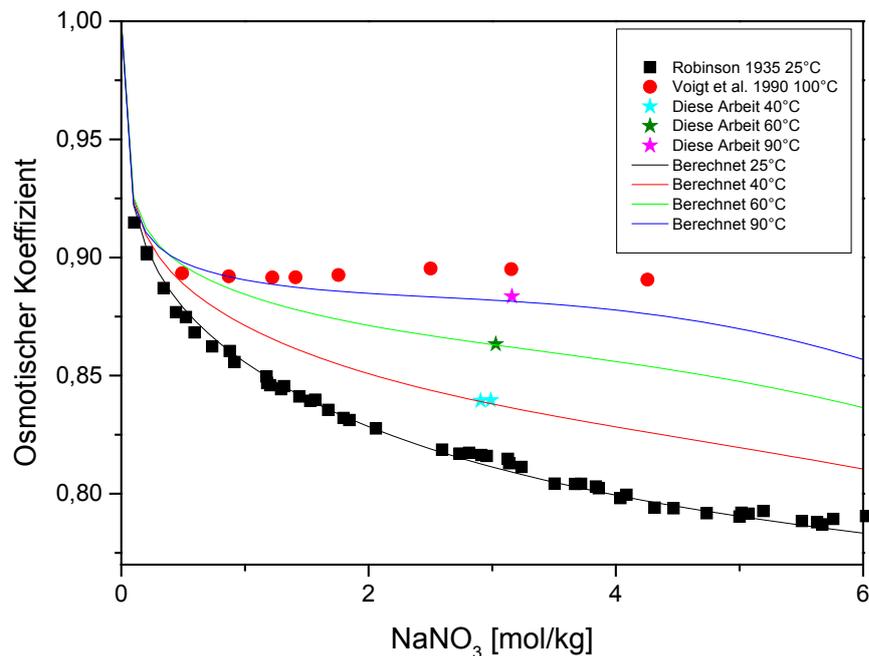


Abb. 4.2 Experimentelle und berechnete osmotische Koeffizienten im System $\text{NaNO}_3\text{-H}_2\text{O}$

4.1.4 Das System $\text{NaClO}_4\text{-H}_2\text{O}$

Die Löslichkeit von NaClO_4 in Wasser liegt bei 25 °C schon über 17 mol/kg und steigt bei Temperaturerhöhung weiter an. In dieser Arbeit haben wir uns darauf beschränkt einen Parametersatz zu entwickeln, der bis 8 mol/kg NaClO_4 gültig ist.

Für 25 °C liegen isopiestiche Daten von Rush (1968), Jones (1947), Miller und Sheridan (1956), Rush und Johnson (1968), Wood und Platford (1975) und Rush und Johnson (1971) vor. Miller und Sheridan (1956) haben ihre Experimente nur mit sehr hohen Salzkonzentrationen zwischen 6,1 und 16,3 mol/kg durchgeführt. Außerdem weichen die Daten von denen der anderen Autoren ab. Sie werden deshalb nicht weiter berücksichtigt. Bis auf einen offensichtlichen Ausreißer von Jones (1947) gehen alle anderen Werte mit in die Parameterentwicklung ein. Potentiometrisch wurde das System von Morales und Galleguillos (2011) sowie Khokhlova et al. (1983), bei 25 °C untersucht. In letzterer Publikation liegen die Ergebnisse jedoch nur grafisch vor. Die Daten von Morales und Galliguillos (2011) werden zusammen mit den Resultaten der isopiestiche Versuche verwendet um die Parameter für 25 °C zu entwickeln.

Zur Bestimmung der Temperaturabhängigkeit der Wechselwirkungsparameter liegen isopiestiche Daten von Humphries (1968) bei 60 °C vor. Außerdem wurden in dieser Arbeit elf Messwerte bei 40 °C, zwei bei 60 °C und elf bei 90 °C bestimmt (Tab. A.13). Diese Daten können mit Ausnahme von zwei offensichtlichen Ausreißern, bei denen die Gleichgewichtseinstellung noch nicht vollständig erreicht war, genutzt werden. Von Apelblat und Manzurola (2007) sowie Markowitz und Boryta (1961) wurde der Dampfdruck zwischen 4,4° und 48,9 °C über gesättigten Lösungen gemessen. Die Sättigungskonzentrationen sind so hoch, dass diese Werte nicht bei der Parameterbestimmung genutzt werden können. Eine Übersicht über alle isopiestiche und Dampfdruckdaten bis 8 mol/kg NaClO_4 gibt Abb. 4.3.

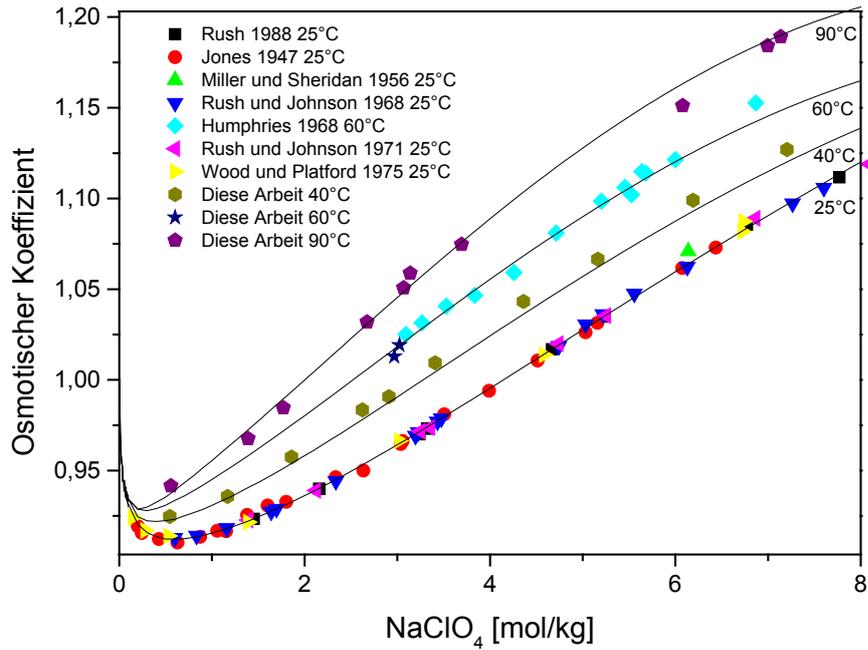


Abb. 4.3 Übersicht der vorhandenen Daten zum osmotischen Koeffizienten und berechnete osmotische Koeffizienten im System NaClO₄-H₂O

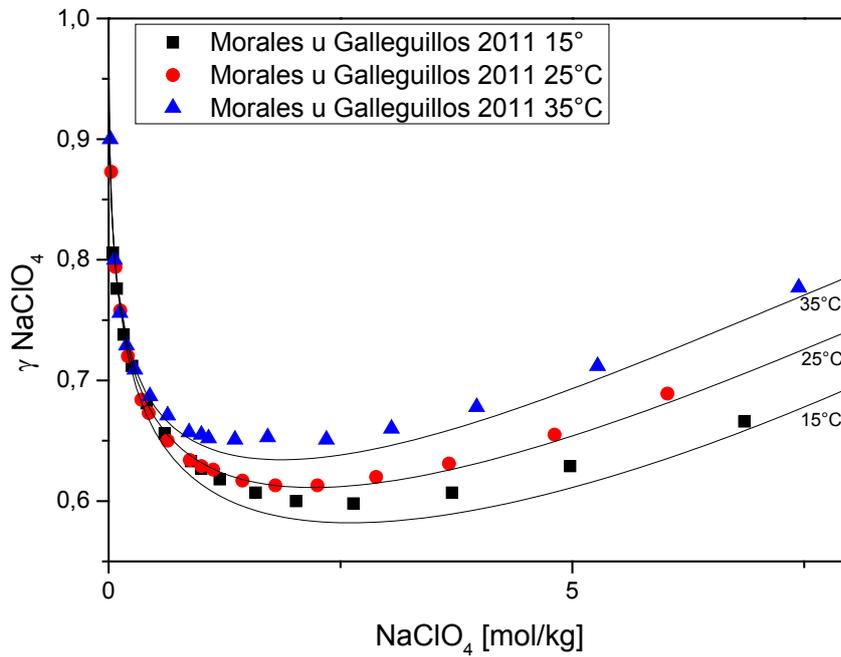


Abb. 4.4 Gemessenen und berechnete mittlere Aktivitätskoeffizienten im System NaClO₄-H₂O

Neben der 25 °C-Messreihe wurden von Morales und Galleguillos auch potentiometrische Daten bei 15° und 35 °C bestimmt. Eine Vorauswertung auf Basis der isopiesti-

schen Daten ergab, dass nur die 35 °C-Daten zur Parameterbestimmung verwendet werden können. Die potentiometrischen Daten werden in Abb. 4.4 gezeigt.

Die molale Wärmekapazität C_p wurde von Roux et al. (1978), Colomina und Nicolás (1949), Epikhin und Stakhanova (1967) und Singh et al. (1977) bei 25 °C gemessen⁴. Die Ergebnisse von Colomina und Nicolás streuen und wurden deshalb nicht weiter verwendet. Des Weiteren wurde ein Wert von Epikhin und Stakhanova (1967) bei der Parameterentwicklung nicht berücksichtigt. Die molale Wärmekapazität bei unendlicher Verdünnung C_p^0 wurde mitangepasst. Es wurde $C_p^0 = 11,53 \text{ J}/(\text{mol K})$ bestimmt, welches leicht geringer ist im Vergleich zu Literaturwerten (Roux et al. 1978: 17,85 J/(mol K); Criss und Millero 1996: 17,35 J/(mol K); Singh et al. 1977: 15,2 J/(mol K). Eine Übersicht zu den Messungen der molalen Wärmekapazität gibt Abb. 4.5.

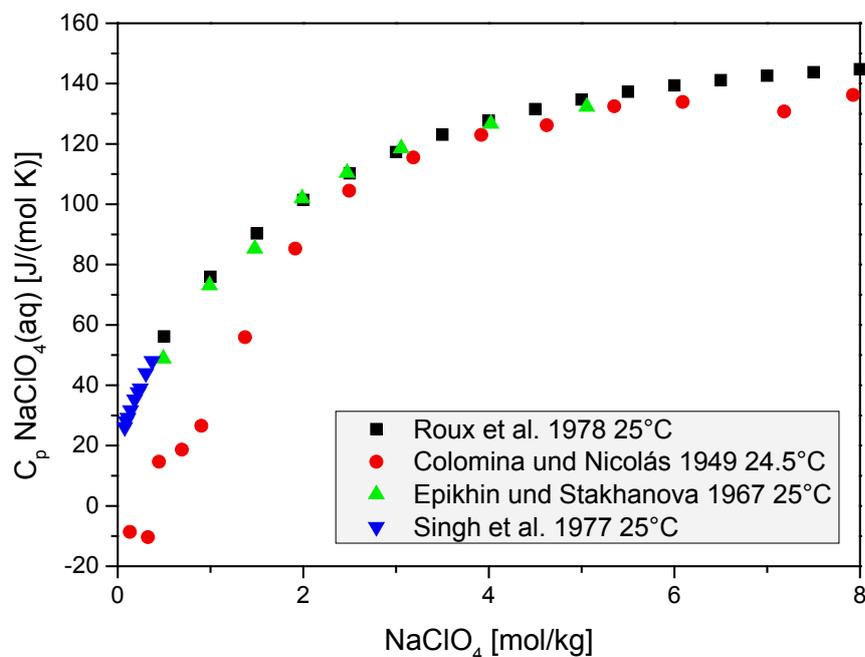


Abb. 4.5 Molale Wärmekapazitäten im System NaClO₄-H₂O

Messungen der molalen Auflösungsenthalpie ΔH_{sol} liegen von Misčenko und Sokolov (1964), Krasnoperova und Kern (1991), Lange und Martin (1937), alle bei 25 °C, Askew et al. (1934) bei 20 °C und Smeets (1933) bei 18 °C vor. Alle Messungen wurden

⁴ Die Modellierung der Wärmekapazität mit den bestimmten Pitz-Parametern und ihren Temperaturfunktionen war hier wie auch bei den anderen betrachteten Systemen unbefriedigend. Dies wirkt sich aber auf die Anpassungsgüte bei Wasseraktivitäten und Lösungsenthalpien nicht aus.

bei geringen Konzentrationen durchgeführt, maximal 0,2 mol/kg NaClO₄. Daher wurden diese Messungen bei der Parameterbestimmung nicht weiter berücksichtigt. Von Colomina und Nicolás (1949) wurden neben der Wärmekapazität auch die Lösungsenthalpien bis zu 12 mol/kg NaClO₄ bei 25 °C bestimmt. Sie wurden aber wie auch die Messungen der Wärmekapazität nicht weiter berücksichtigt.

Die molale Verdünnungsenthalpie ΔH_{dil} wurde von Vanderzee und Swanson (1963) bei 25 °C und Jackson et al. (1934) bei 20 °C bestimmt. Bei einer Hinzunahme dieser Daten zur Parameterentwicklung verschlechterte sich die Modellierung der isopiesticen Daten erheblich. Da letztere aber vermutlich eine bessere Qualität haben, wurden die Daten zur Verdünnungsenthalpie bei der Parameterentwicklung nicht mit einbezogen. Der endgültige Parametersatz ist Tab. 4.2 zu entnehmen.

Tab. 4.2 Temperaturabhängigkeit der binären Pitzerparameter für das Ionenpaar Na⁺-ClO₄⁻

Parameter	a ₁ =p(298,15 K)	a ₂	a ₄
β ⁽⁰⁾	0,05704	-117,445	4,466·10 ⁻⁴
β ⁽¹⁾	0,28006	-888,532	-5,015·10 ⁻³
β ⁽²⁾	0	0	0
C _γ	-0,00072	8,46274	5,232·10 ⁻⁴
α ⁽¹⁾	2	0	0
α ⁽²⁾	0	0	0

4.1.5 Das System Na₂CO₃-H₂O

Die Ionenwechselwirkungskoeffizienten für das System Na₂CO₃-H₂O wurden He und Morse (1993) entnommen und verlustfrei in die 25 °C-zentrierte Form umgewandelt.

Zwischen 25° und 90 °C treten drei Festphasen mit sinkendem Wassergehalt auf (Linke (1965):

- Na₂CO₃·10H₂O (Soda) (bis 32 °C)
- Na₂CO₃·7H₂O (bis 35,4 °C)
- Na₂CO₃·H₂O (Thermonatrit) (bis 109 °C)

Über 109 °C wandelt sich Thermonatrit in wasserfreies Na₂CO₃ (Natrit) um (Kobe und Sheehy 1948). Zur Bestimmung ihrer Löslichkeitskonstante wurden für die von Linke

(1965) zusammengeführten Sättigungskonzentrationen die Aktivitätskoeffizienten der Ionen und der Wasseraktivität berechnet. Aus dieser Rechnung resultierten die in Tab. 4.4 aufgeführten Temperaturfunktionen und die in Tab. 4.5 beschriebenen diskreten Werte bei 25° - 90 °C. Sie stimmen gut mit den von Monnin und Schott (1984) für 25 °C ermittelten Werten überein.

Tab. 4.3 Temperaturfunktionen für Ionenwechselwirkungsparameter im System Na₂CO₃-H₂O

Parameter	a ₁ =p(298,15 K)	a ₂ =D	a ₃ =E	a ₄ =B
β ⁽⁰⁾	0,03620481	1108,376052	11,19855531	-0,0233017
β ⁽¹⁾	1,51206913	4412,511973	44,5820703	-0,0998912
β ⁽²⁾	0	0	0	0
C _γ	0,00184	0	0,00E+00	0
α ⁽¹⁾	2	0	0	0
α ⁽²⁾	0	0	0	0

Tab. 4.4 Löslichkeitskonstanten für Festphasen im System Na₂CO₃-H₂O

Reaktion	log K (25 °C)	a ₄	a ₅	Gültigkeitsbereich [°C]
Na ₂ CO ₃ ·10H ₂ O = 2Na ⁺ + CO ₃ ²⁻ +10 H ₂ O	-0,7941	-1,378·10 ⁻³	7,299·10 ⁻⁵	-2 – 32,96
Na ₂ CO ₃ ·7H ₂ O = 2Na ⁺ + CO ₃ ²⁻ +7 H ₂ O	-0,4231	0,02922		32 – 35,37
Na ₂ CO ₃ ·H ₂ O = 2Na ⁺ + CO ₃ ²⁻ + H ₂ O	0,4741	0,1760	-2,780·10 ⁻⁴	30 - 90
Na ₂ CO ₃ = 2Na ⁺ + CO ₃ ²⁻	nicht bestimmt			

Tab. 4.5 Löslichkeitskonstanten für Festphasen im System Na₂CO₃-H₂O

Reaktion	25 °C	40 °C	60 °C	90 °C
Na ₂ CO ₃ ·10H ₂ O = 2Na ⁺ + CO ₃ ²⁻ +10 H ₂ O	-0,7941	instabil	instabil	instabil
Na ₂ CO ₃ ·7H ₂ O = 2Na ⁺ + CO ₃ ²⁻ +7 H ₂ O	-0,4231	instabil	instabil	instabil
Na ₂ CO ₃ ·H ₂ O = 2Na ⁺ + CO ₃ ²⁻ + H ₂ O	0,4741	0,5645	0,4905	-0,0377

4.1.6 Das System NaHCO₃-H₂O

Die Ionenwechselwirkungskoeffizienten für das System NaHCO₃-H₂O wurden He und Morse (1993) entnommen und verlustfrei in die 25 °C-zentrierte Form umgewandelt.

Tab. 4.6 Temperaturfunktionen für Ionenwechselwirkungsparameter im System NaHCO₃-H₂O (0-90 °C)

Parameter	a ₁ =p(298,15 K)	a ₂	a ₃	a ₄
β ⁽⁰⁾	0,02800	682,885977	6,8995857	-0,0144593
β ⁽¹⁾	0,04401	1129,389146	11,4108589	-0,0244673
β ⁽²⁾	0	0	0	0
C _γ	0	0	0	0
α ⁽¹⁾	2			
α ⁽²⁾	0			

Festes Natriumhydrogencarbonat tritt zwischen -2 °C und 200 °C ausschließlich in der wasserfreien Form NaHCO₃ (Nahcolit) auf (Kirgincev et al. 1972). Die Löslichkeitskonstante wurde neu aus den in Linke (1965) zusammengestellten Daten berechnet. Es ergibt sich dann folgende Formel:

$$\text{Log K (Nahcolit)} = -0,376 + 0,0579 (T - T_{\text{Ref}}) - 7,67 \cdot 10^{-5} (T^2 - T_{\text{Ref}}^2)$$

Tab. 4.18 zeigt die Löslichkeitskonstanten bei diskreten Werten zwischen 25° und 90 °C.

Tab. 4.7 Löslichkeitskonstanten für Nahcolit (NaHCO₃)

Reaktion	25 °C	40 °C	60 °C	90 °C
NaHCO ₃ = Na ⁺ + HCO ₃ ⁻	-0,376	-0,210	-0,043	0,023

4.1.7 Das System LiCl-H₂O

Das System Li-Cl-H₂O war vielfach Gegenstand von experimentellen Untersuchungen. So gibt es verlässliche isopiestic und Dampfdruckdaten zwischen 20 und 110 °C, mit denen die Wasseraktivität bis hin zur Sättigung modelliert werden könnte. Ebenfalls sind potentiometrische Daten zwischen 0 und 35 °C sowie 0,01 – 5 mol/kg LiCl vorhanden. Kalorimetrische Daten sind in Form von Wärmekapazitäten, Lösungsenthalpien und Verdünnungsenthalpien temperaturabhängig bestimmt worden. Die Sättigungskonzentration des LiCl liegt für 0 °C bei 16,3 mol/kg und steigt dann bei Erwärmung weiter an, so dass bei 100 °C sich 30,3 mol/kg lösen (Linke 1958). Für diese Arbeit gilt eine Beschränkung auf einen Datensatz, der bis maximal 8 mol/kg LiCl gültig ist.

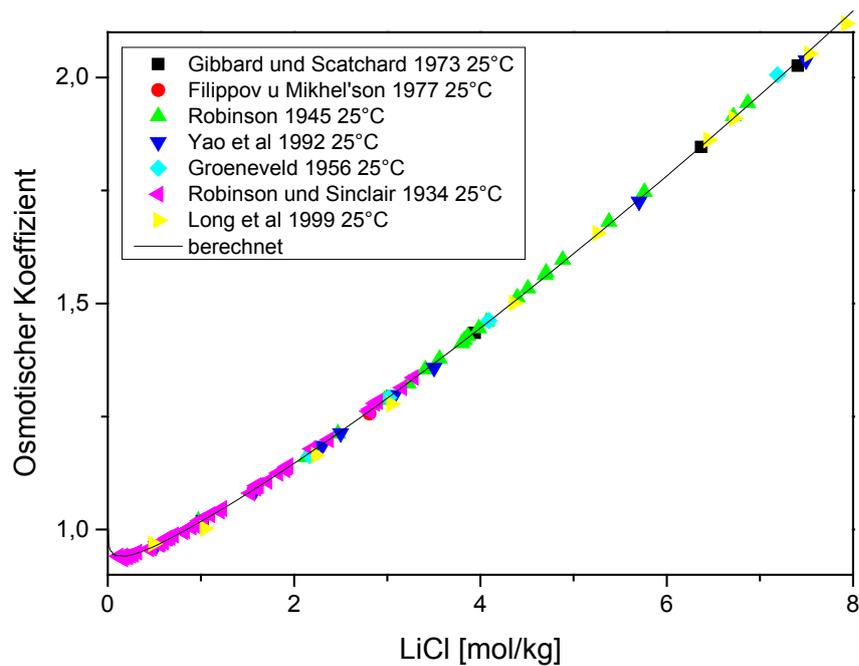


Abb. 4.6 Ausgewählte Daten und berechnete osmotische Koeffizienten im System LiCl-H₂O für 25 °C

Bei 25 °C wurde das System mittels Isopiestik von Robinson und Sinclair (1934), Robinson (1945), Filippov und Mikhel'son (1977), Yao et al. (1992), Gilchrist et al. (1993), Baabor et al. (1994) und Long et al. (1999) untersucht. Des Weiteren sind bei der Temperatur Dampfdruckmessungen von Groeneveld (1956), Gibbard und Scatchard (1973) sowie Messungen der relativen Luftfeuchte von Nyqvist (1983) bekannt. Die letztgenannten Messungen wurden bei verschiedenen Temperaturen durchgeführt, jedoch nur an gesättigten Lösungen, so dass sie in dieser Arbeit bei der Bestimmung der binären Wechselwirkungsparameter nicht genutzt wurden. Als ebenfalls ungeeignet für die Parameterentwicklung erwiesen sich die Daten von El Guendouzi und Errougi (2009), die besonders bei Konzentrationen über 6 mol/kg sehr stark von anderen Literaturwerten abweichen, sowie Gilchrist et al. (1993) und Baabor et al. (1994) sowie ein Ausreißer in der Messreihe von Long et al. (1999). Alle ausgewählten isopiestischen und Dampfdruckdaten sowie der mit den entwickelten Parametern berechnete osmotische Koeffizient für 25 °C sind in Abbildung Abb. 4.6 zu finden.

Mittels Potentiometrie wurden Daten in diesem System von Škodín und Šapovalova (1966) und Taghikhani et al. (1999) bei 25 °C bestimmt. Die beiden Messreihen weichen insbesondere mit steigender Konzentration stark voneinander ab. Eine Vorabauswertung auf Basis der isopiestischen bzw. Dampfdruckdaten ergab, dass die Messungen von Škodín und Šapovalova (1966) nicht vertrauenswürdig sind. Zur Be-

stimmung der Wechselwirkungsparameter bei 25 °C wurden daher die genannten isopiesticen Daten und Dampfdruckmessungen sowie die potentiometrischen Daten von Taghikhani et al. (1999) herangezogen.

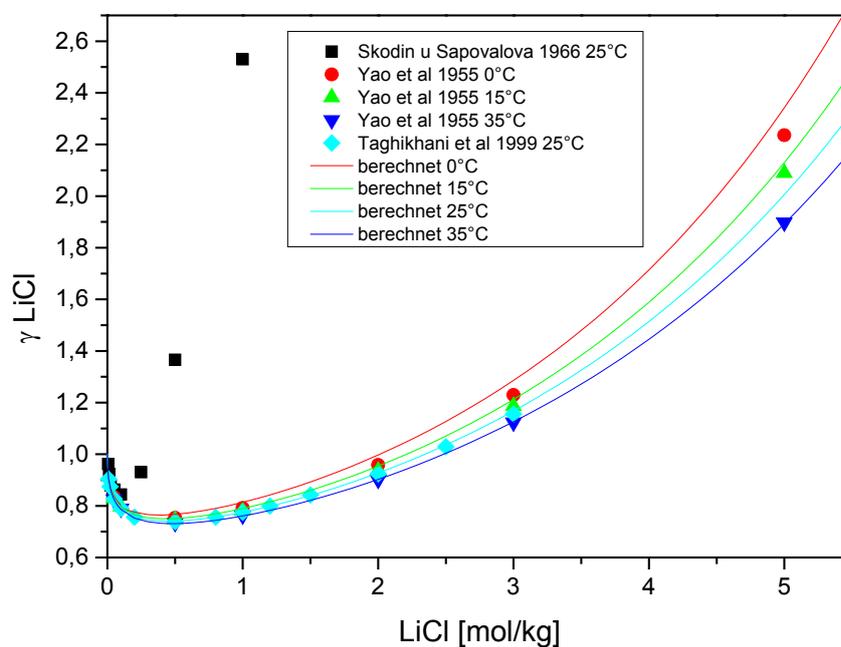


Abb. 4.7 Gemessene und berechnete mittlere Aktivitätskoeffizienten im System LiCl-H₂O

Zur Bestimmung der Temperaturabhängigkeit der Wechselwirkungsparameter liegen isopiestiche Daten von Holmes und Mesmer (1981) bei 110 °C, Hellams et al. (1965) bei 45 °C, Moore et al. (1972) bei 80 °C, Davis et al. (1985) bei 45 °C, Davis et al. (1986) bei 50 °C, Peña et al. (1989) bei 0 °C, Gilchrist et al. (1993) zwischen 15° und 45 °C und jeweils ein Messwert aus dieser Arbeit bei 40°, 60° und 90 °C vor (Tab. A.15). Außerdem gibt es Dampfdruckdaten von Campbell und Bhatnagar (1979) zwischen 50° und 150 °C, Gibbard und Scatchard (1973) zwischen 25° und 100 °C, Groeneveld (1956) bei 20 °C, Patil et al. (1990) zwischen 30° und 70 °C, Patil et al. (1994) zwischen 75° und 95 °C und Chaudhari und Patil (2002) zwischen 30° und 100 °C sowie Messungen der relativen Luftfeuchte von Nyqvist (1983) zwischen 5° und 50 °C (nur gesättigte Lösungen).

Von den genannten Messreihen mussten die Daten von Campbell und Bhatnagar (1979), Peña et al. (1989), Gilchrist et al. (1993), Patil et al. (1990), Patil et al. (1994) und Chaudhari und Patil (2002) ausgeschlossen werden. Die isopiestiche Daten von Peña et al. (1989) und Gilchrist et al. (1993) zeigten Streuungen auf bzw. wiesen von den anderen Messreihen ab, die genannten Dampfdruckmessungen waren zu unge-

nau und wiesen ebenfalls von den anderen Messungen ab. Die ausgewählten isopiesischen und Dampfdruckdaten und ein Vergleich mit den in dieser Arbeit entwickelten Parametern berechneten osmotischen Koeffizienten ist in Abb. 4.8 zu sehen.

Yao et al. (1995) bestimmten potentiometrisch den mittleren Aktivitätskoeffizienten von LiCl zwischen 0° und 35 °C. Diese Daten zusammen mit den Ergebnissen bei 25 °C und ein Vergleich mit den berechneten Aktivitätskoeffizienten sind in Abb. 4.7 zu sehen.

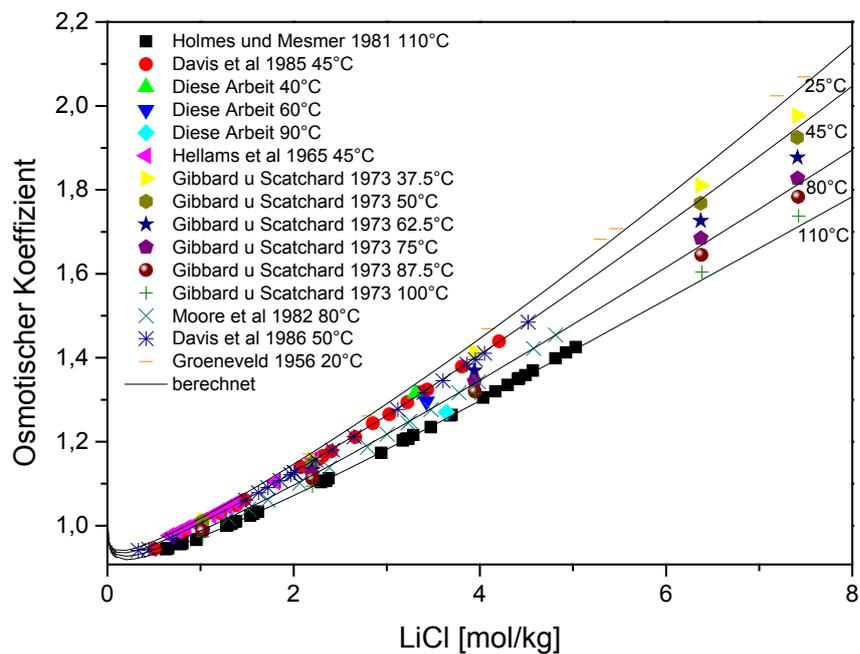


Abb. 4.8 Ausgewählte Daten und berechnete osmotische Koeffizienten im System LiCl-H₂O

Messungen der molalen Lösungsenthalpie ΔH_{sol} sind nur von Apelblat et al. (1984) und Drakin und Chang (1964) bekannt. Beide Messreihen wurden bei 25 °C und nur geringen Konzentrationen durchgeführt (maximal 0,238 mol/kg LiCl). Diese Daten sind nicht geeignet zur Bestimmung von Pitzerparametern und werden daher nicht weiter berücksichtigt.

Die molale Wärmekapazität C_p wurde bei 25 °C von Fortier et al. (1974) und Stakhonova et al. (1964) von stark verdünnten Lösungen bis 5 mol/kg bestimmt. Von Rüterjans et al. (1969) wurde die molale Wärmekapazität zwischen 0,5 und 1,8 mol/kg LiCl für 30 bis 130 °C in 10 °C-Schritten bestimmt. Die Autoren geben ebenfalls Werte für

die molale Wärmekapazität bei unendlicher Verdünnung an. Zusammen mit dem Wert für 25 °C aus Parker (1965) lässt sich eine Funktion zur Temperaturabhängigkeit für C_p^0 bestimmen. Sie lautet:

$$C_p^0(T) = -67,7808 + 2064,41 \cdot \ln\left(\frac{T}{298,15K}\right) - 5,9542 \cdot (T - 298,15K) \left[\frac{J}{mol \cdot K}\right]$$

Eine Übersicht zu den vorhandenen Wärmekapazitätsdaten gibt Abb. 4.9. Die Hinzunahme der Wärmekapazitäten neben isopiesticen, potentiometrischen und Dampfdruckdaten bei der Parameterentwicklung ergab, dass zum einen zur Beschreibung der Temperaturabhängigkeit ein weiterer Temperaturkoeffizient mit hinzugenommen werden muss und dass zum anderen sich die Modellierung der osmotischen Koeffizienten verschlechtert. Da davon ausgegangen werden muss, dass die isopiesticen Daten präziser sind als die Wärmekapazitätsmessungen und genügend isopiesticen Daten verteilt über den gewünschten Konzentrations- und Temperaturbereich vorhanden sind, wird auf die Wärmekapazitätsdaten verzichtet.

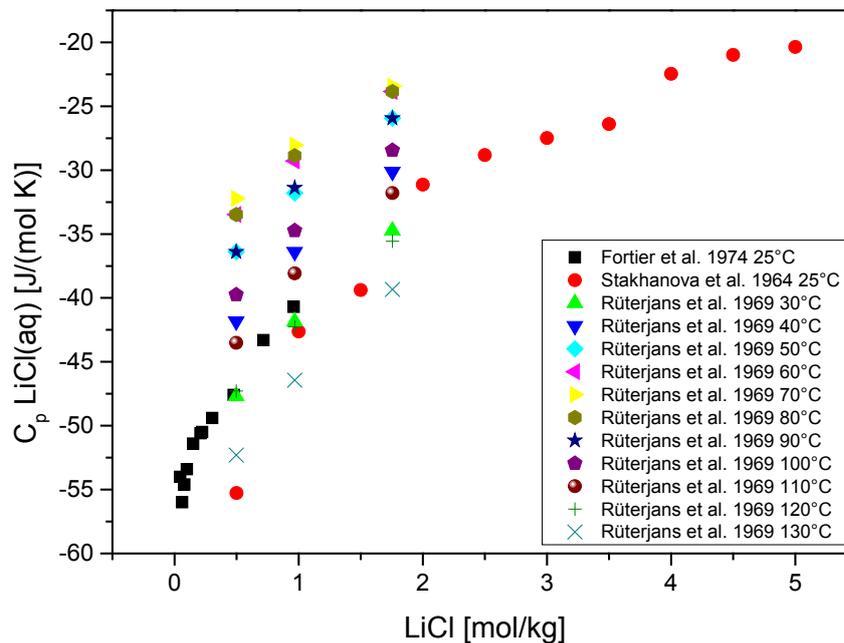


Abb. 4.9 Molale Wärmekapazitäten im System LiCl-H₂O

Die molale Verdünnungsenthalpie ΔH_{dil} wurde bei 25 °C von Fortier et al. (1974), Wu und Young (1980) und Wood et al. (1969) gemessen. Außerdem sind Daten von Mayrath und Wood (1982) bei 100 °C sowie Leung und Millero (1975) bei 30 °C vorhanden.

Aus denselben Gründen wie bei den Wärmekapazitäten wird jedoch auf eine Hinzunahme der Daten bei der Parameterbestimmung verzichtet. Der endgültig bestimmte Parametersatz ist in Tab. 4.8 zusammengefasst.

Tab. 4.8 Temperaturabhängigkeit der binären Pitzerparameter für das Ionenpaar $\text{Li}^+\text{-Cl}^-$

Parameter	$a_1=p(298,15 \text{ K})$	a_3	a_4
$\beta^{(0)}$	0,15345	-0,03265	$-6,136 \cdot 10^{-5}$
$\beta^{(1)}$	0,29339	-3,32259	0,01056
$\beta^{(2)}$	0	0	0
C_γ	0,00128	-0,01987	$3,974 \cdot 10^{-5}$
$\alpha^{(1)}$	2		
$\alpha^{(2)}$	0		

4.1.8 Das System $\text{LiClO}_4\text{-H}_2\text{O}$

Das System $\text{LiClO}_4\text{-H}_2\text{O}$ wurde bei 25 °C mittels Isopiestik von Jones (1947) und von Rush und Johnson (1968) untersucht. Die Daten der beiden Quellen stimmen gut miteinander überein und decken den Konzentrationsbereich von 0,2 – 4,5 mol/kg ab. Potentiometrische Messungen in dem System sind Khokhlova et al. (1983) veröffentlicht worden. Jedoch liegen die Daten nur grafisch vor und können deshalb nicht zur Parameterbestimmung genutzt werden. Die binären Wechselwirkungsparameter bei 25 °C wurden daher auf Basis der beiden genannten Quellen von isopiestischen Daten bestimmt.

Isopiestische Daten bei anderen Temperaturen sind in der Literatur nicht vorhanden. Einzig Dampfdruckmessungen von Markowitz und Boryta (1961), gemessen in 15 % Lösungen sowie bei Sättigung zwischen 4 und 49 °C, sind bekannt. Diese Daten streuen sehr stark und sind auch im Widerspruch zu den bekannten 25 °C- Daten. Da also keine verwertbaren Daten zur Bestimmung der Temperaturabhängigkeit der Parameter vorhanden waren wurde diese Lücke durch eigene Messungen geschlossen. So wurden zwölf Messwerte bei 40 °C zwischen 0,5 und 5,4 mol/kg LiClO_4 , zwei Messwerte bei 60 °C und 2,7 bzw. 3,1 mol/kg und zehn Messwerte bei 90 °C zwischen 0,5 und 6,4 mol/kg bestimmt. Zwei Messwerte davon mussten bei der Parameterbestimmung weggelassen werden, die Gleichgewichtseinstellung war hier offensichtlich noch nicht erreicht. Eine Übersicht zu allen isopiestischen Daten sowie einen Vergleich mit den berechneten osmotischen Koeffizienten zeigt Abb. 4.10.

Messungen der molalen Wärmekapazität sind nicht bekannt. Für Daten der molalen Auflösungsenthalpie ΔH_{sol} wurden zwei Quellen gefunden: Birky und Hepler (1960) (25 °C) und Smeets (1933) (18 °C). Da jedoch nur Messungen bei geringen Konzentrationen durchgeführt wurden, maximal 0,175 mol/kg LiClO₄, sind diese Daten nicht geeignet zur Bestimmung von Pitzerparametern. Die molale Verdünnungsenthalpie ΔH_{dil} wurde von Jones und Wood (1963) und von Austin und Mair (1962) jeweils bei 25 °C bestimmt. Die Hinzunahme dieser Daten bei der Parameterentwicklung bringt keine Verbesserung. Da davon ausgegangen werden muss, dass die isopiesticen Daten präziser als die kalorimetrischen sind, wird sie bei der Parameterbestimmung vernachlässigt. Der endgültige Parametersatz, basierend auf den isopiesticen Messungen von Jones (1947), Rush und Johnson (1968) und dieser Arbeit ist in Tab. 4.9 zusammengefasst.

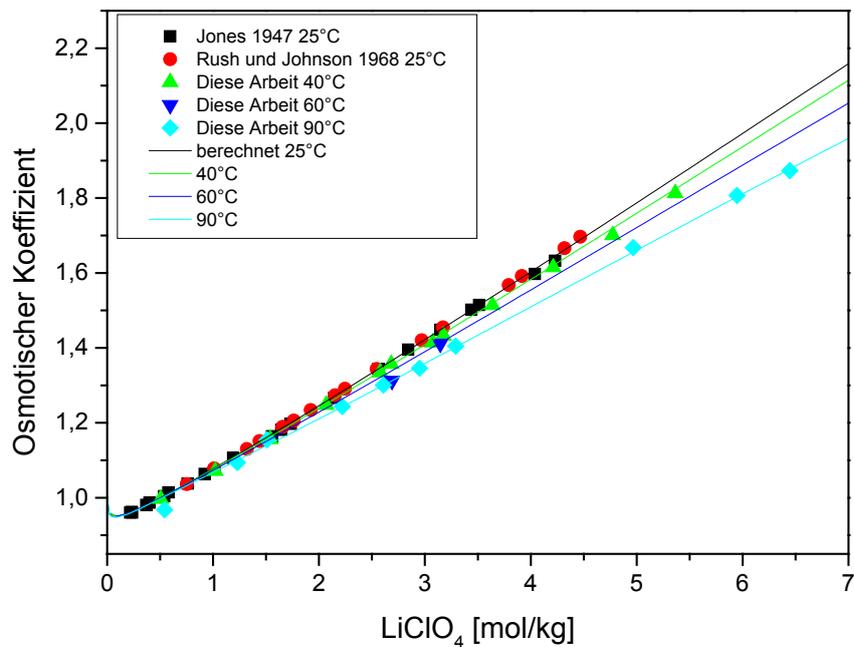


Abb. 4.10 Übersicht der vorhandenen Daten zum osmotischen Koeffizienten im System LiClO₄-H₂O

Tab. 4.9 Temperaturabhängigkeit der binären Pitzerparameter für das Ionenpaar $\text{Li}^+\text{-ClO}_4^-$

Parameter	$a_1=p(298,15\text{ K})$	a_4
$\beta^{(0)}$	0,20436	$-1,799 \cdot 10^{-4}$
$\beta^{(1)}$	0,38118	$3,392 \cdot 10^{-3}$
$\beta^{(2)}$	0	0
C_γ	-0,00038	$-1,396 \cdot 10^{-5}$
$\alpha^{(1)}$	2	0
$\alpha^{(2)}$	0	0

Die Löslichkeit von LiClO_4 steigt zwischen 0° und 50°C von etwa 4 mol/kg auf fast 8 mol/kg. In dem genannten Temperaturbereich bildet sich $\text{LiClO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ als Bodenkörper. Die experimentell untersuchten Löslichkeiten werden von Abb. 4.11 wiedergegeben. Für die Sättigungskonzentration ergibt sich die folgende Temperaturabhängigkeit:

$$m_{\text{sat},\text{LiClO}_4} = 4,820 \cdot 10^{-4} \cdot T^2 + 0,05165 \cdot T + 4,028$$

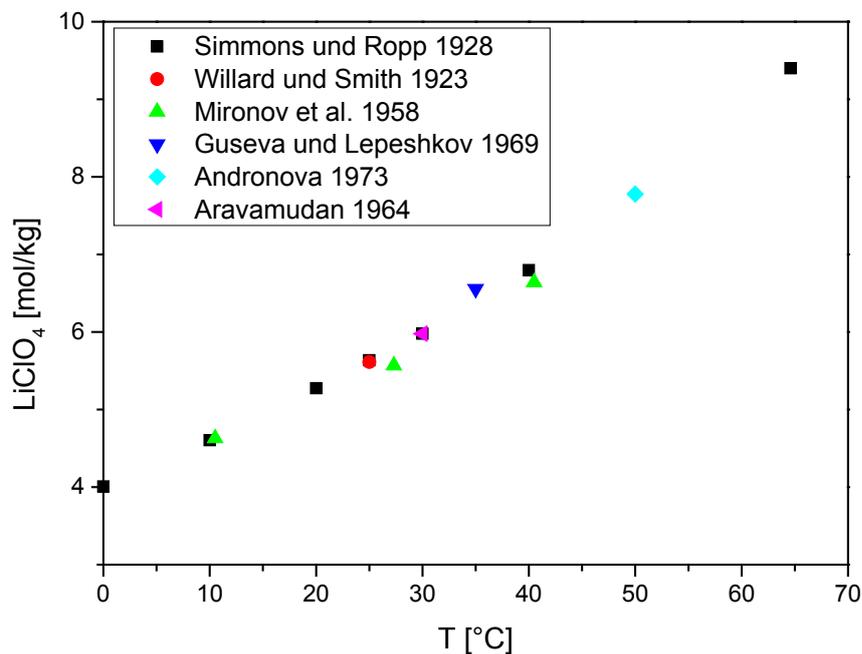


Abb. 4.11 Sättigungskonzentrationen von $\text{LiClO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (s) in Wasser

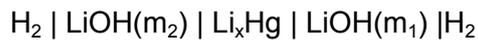
Zur Bestimmung der temperaturabhängigen Löslichkeitskonstante werden die Aktivitäten zu den Sättigungskonzentrationen mit dem vorher ermittelten Satz von Pitzerparameter berechnet. Das Ergebnis gibt Tab. 4.10 wieder.

Tab. 4.10 Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstante für $\text{Li}^+ + \text{ClO}_4^- + 3 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{LiClO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}(\text{s})$

Parameter	$a_1=p(298,15 \text{ K})$	a_2	a_3	a_4
log K	2,16269	28585,3	194,637	-0,30971

4.1.9 Das System LiOH-H₂O

Zu diesem System sind insgesamt nur sehr wenige Daten in der Literatur zu finden. Bisher entwickelte Parametersätze für 25 °C lassen sich zumeist zurückführen (Monnin und Dubois 2005) auf potentiometrische Messdaten von Harned und Swindells (1926), die mit der Zelle



Aktivitätskoeffizienten für Konzentrationen zwischen 0,05 und 4 mol/kg bestimmten (Abb. 4.12).

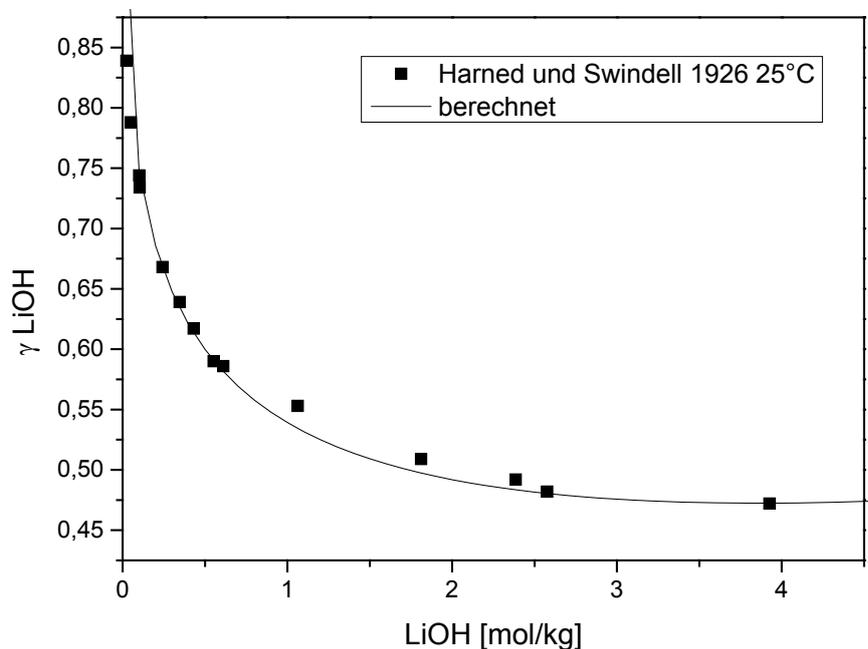


Abb. 4.12 Gemessene und berechnete mittlere Aktivitätskoeffizienten im System LiOH-H₂O

Des Weiteren gibt es aber auch von Groeneveld (1956) Dampfdruckmessungen zwischen 2 und 5 mol/kg LiOH, die als verlässlich einzustufen sind. In die Berechnung

der Parameter für 25 °C sind in dieser Arbeit deshalb die Daten von Harned und Swindell (1926) sowie die von Groeneveld (1956) eingegangen.

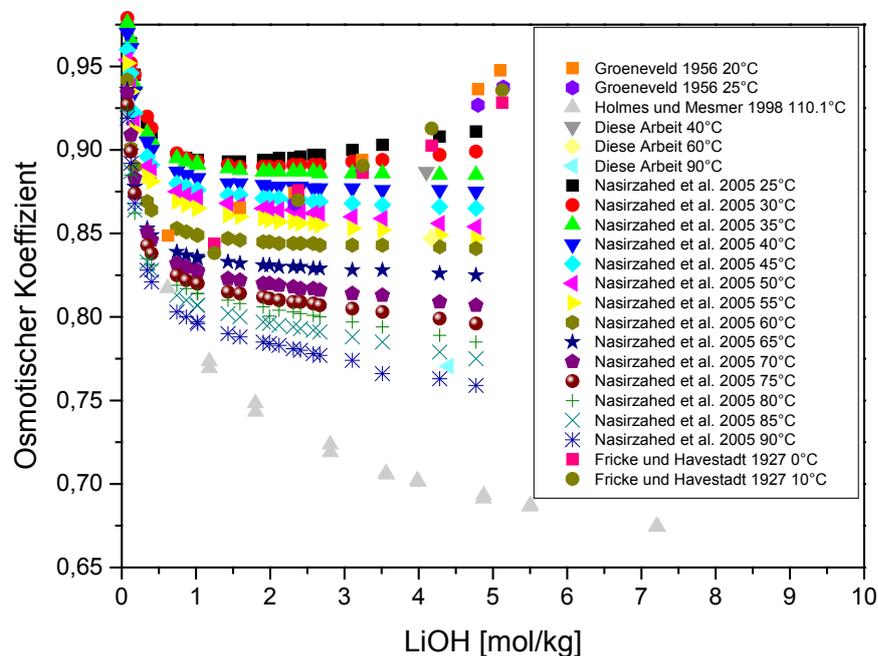


Abb. 4.13 Übersicht der vorhandenen Daten zum osmotischen Koeffizienten im System LiOH-H₂O

Nasirzahed et al. (2005) veröffentlichten umfangreiche Dampfdruckmessungen für LiOH Lösungen zwischen 0,07 und 4,77 mol/kg und zwischen 298,15 und 363,15 K in 5 K Schritten. Der daraus bestimmte osmotische Koeffizient weist jedoch eine ungewöhnliche Konzentrationsabhängigkeit auf und stimmt nicht mit den anderen Messdaten überein. Aus diesem Grund wurden die Dampfdruckdaten bei der Parameterentwicklung nicht berücksichtigt. Von Groeneveld (1956) wurden neben 25 °C auch Messungen bei 20 °C durchgeführt, die für die Parameterbestimmung geeignet sind. Fricke und Havestadt (1927) veröffentlichten Dampfdruckmessungen bei 0 und 10 °C. In dieser Arbeit, im Gegensatz zu allen anderen Arbeiten, werden die osmotischen Koeffizienten größer mit steigender Temperatur. Da es die einzigen gemessenen Daten in diesem Temperaturbereich sind, ist dieses Verhalten prinzipiell denkbar aber doch unwahrscheinlich. Diese Daten gehen nicht in die weitere Auswertung ein. Von Holmes und Mesmer (1998) liegen isopiestic Messungen bei 110,1 °C zwischen 0,6 und 7,2 mol/kg LiOH vor. In dieser Arbeit liegt jeweils ein Datenpunkt zwischen 4 und 4,5 mol/kg bei 40°, 60° und 90 °C aus isopiestic Messungen vor (Tab. A.16). Diese Daten sowie die von Holmes und Mesmer (1998) gingen in die Parameterentwicklung mit ein. Eine Übersicht der vorhandenen Dampfdruck- und isopiestic Daten

gibt Abbildung Abb. 4.13. Die davon für den Parametersatz verwendeten Daten sowie berechnete osmotische Koeffizienten zeigt Abbildung Abb. 4.14.

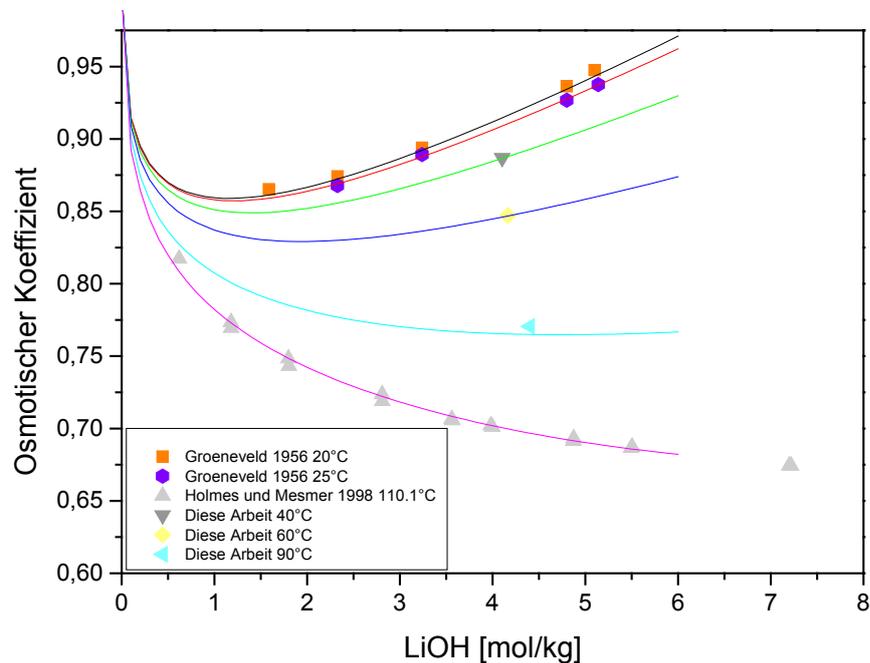


Abb. 4.14 Ausgewählte Daten und berechnete osmotische Koeffizienten im System LiOH-H₂O

Die molale Wärmekapazität C_p wurde von Gucker und Schminke (1933) bei 25 °C und von Roux et al. (1984) bei 25 und 55 °C bestimmt (Abb. 4.15). Die beiden Messreihen bei 25 °C stimmen gut miteinander überein. Als partielle molale Wärmekapazität bei unendlicher Verdünnung C_p^0 für 25 °C wurde der von Roux et al. (1984) bestimmte Wert von -77,87 J/(mol K) gesetzt. Die Daten wurden mit Ausnahme zweier Werte von Gucker und Schminke (1933) mit in die Parameterentwicklung einbezogen.

Im Gegensatz zum System KNO₃-H₂O ist aus den 55 °C-Daten von Roux et al. (1984) zu erkennen, dass eine Temperaturabhängigkeit der molalen Wärmekapazität besteht. Versuchsweise wurden diese Daten mit bei der Parameterentwicklung einbezogen. Der Wert für die molale Wärmekapazität bei unendlicher Verdünnung wurde dabei ebenfalls Roux et al. (1984) entnommen ($C_p^0 = -59,40$ J/(mol K)). Es konnte festgestellt werden, dass die Modellierung der 55 °C-Daten nur durch Hinzunahme eines weiteren Temperaturfaktors möglich ist. Die Anpassung der isopiesticen Werte wurde dabei schlechter. Daher wurden die 55 °C-Daten nicht weiter bei der Parameterentwicklung berücksichtigt.

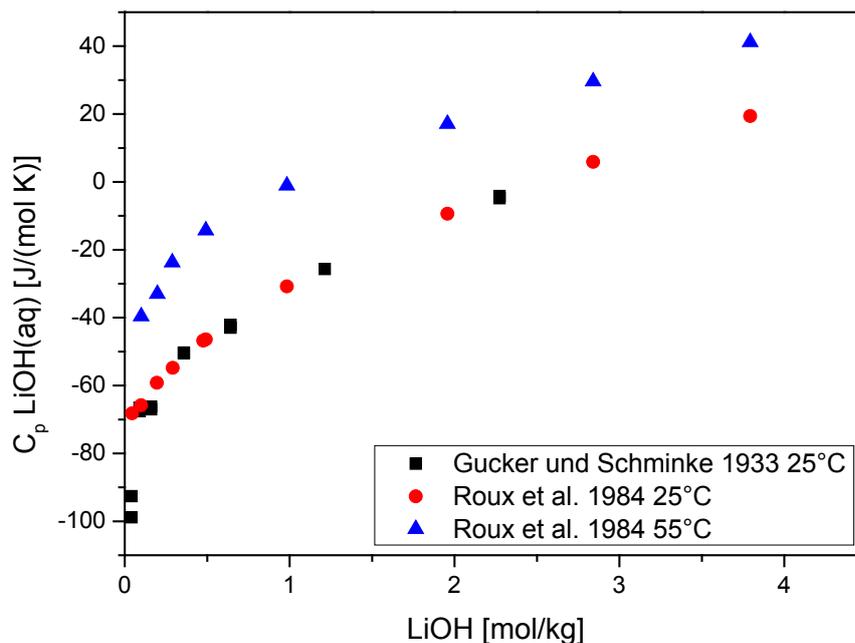


Abb. 4.15 Molale Wärmekapazitäten im System LiOH-H₂O

Die in dieser Arbeit entwickelten binären Pitzerparameter für das System Li-OH-H₂O sind in Tabelle Tab. 4.11 aufgeführt.

Tab. 4.11 Temperaturabhängigkeit der binären Pitzerparameter für das Ionenpaar Li⁺-OH⁻

Parameter	$a_1=p(298,15\text{ K})$	a_2	a_4
$\beta^{(0)}$	0,03306	-129,735	-0,001625
$\beta^{(1)}$	0,01933	-329,935	-0,002681
$\beta^{(2)}$	0	0	0
C_γ	$8,923 \cdot 10^{-5}$	3,99278	$3,809 \cdot 10^{-5}$
$\alpha^{(1)}$	2		
$\alpha^{(2)}$	0		

4.1.10 Das System KNO₃-H₂O

Wie auch für das NaNO₃ sind für das System KNO₃-H₂O viele Daten vorhanden, aus denen ein geeigneter Parametersatz entwickelt werden kann. Einen kleinen Teil davon nutzte bereits Weber (2001) zu Ableitung eines temperaturabhängigen Modells. Hierzu gehören Messungen der Wasseraktivität sowohl mit Hilfe der isopiestic Methode als auch von direkten Dampfdruckmessungen (Tab. 4.12). Robinson (1935), Amdur et al. (1970), Bezboruah et al. (1970) und Zeng et al. (2010) untersuchten mittels Isopies-

tik die Konzentrationsabhängigkeit der Wasseraktivität bei 25 °C. Weitere isopiestic Messungen liegen von Fanghänel et al. (1992) bei 100,3 °C und von Zeng et al. (2010) bei 0 °C vor. Zusätzlich wurden in dieser Arbeit isopiestic Daten bei 40, 60 und 90 °C gewonnen (Tab. A.12). Eine andere jedoch stärker fehlerbehaftete Methode die Wasseraktivität zu bestimmen ist die direkte Dampfdruckmessung. Hierzu liegen Messungen von Špigel und Misčenko (1968) bei 25, 50 und 75 °C, von Apelblat und Korin (1998) an gesättigten Lösungen zwischen 25 und 51 °C, von Barry et al. (1988) zwischen 150 und 225 °C, von Kangro und Groeneveld (1962) bei 20 und 25 °C, von Simonson und Pitzer (1986) zwischen 117 und 153 °C und von Pawlowitsch (1913) an gesättigten Lösungen zwischen 57 und 104 °C vor. Bis auf die Messungen von Kangro und Groeneveld (1962) sind alle anderen Daten aufgrund ihrer großen Streubreite ungeeignet zur Parameterbestimmung. Guendouzi und Marouani (2003) bestimmten Wasseraktivitäten bei 25 °C über eine hygrometrische Methode. Eine Übersicht über alle vorhandenen Daten, aufgetragen als osmotischer Koeffizient gegen die KNO_3 -Konzentration zeigt die folgende Abbildung (Abb. 4.16). Die für die Parameterentwicklung ausgewählten Daten und die mit dem Parametersatz berechneten Koeffizienten zeigt Abbildung Abb. 4.17.

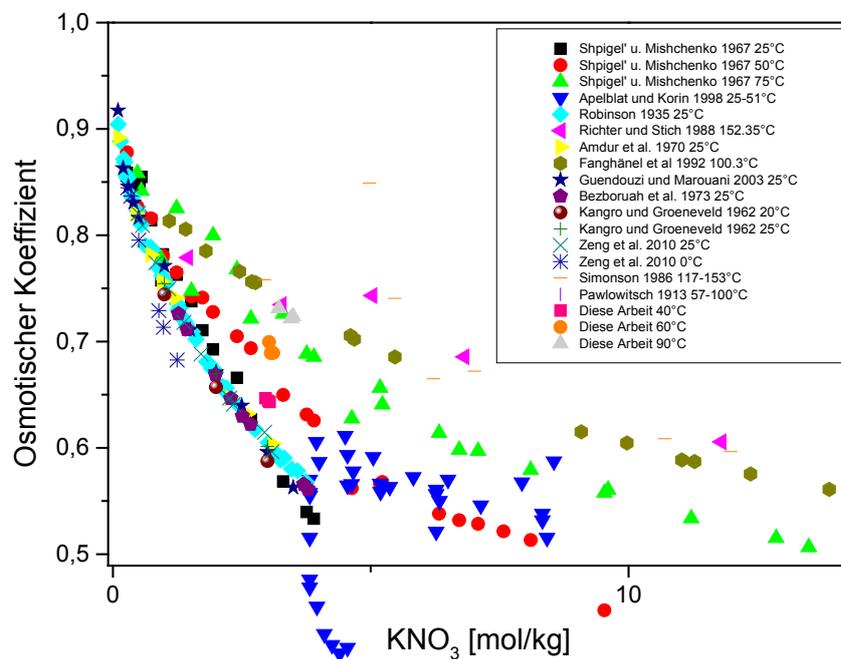


Abb. 4.16 Übersicht der vorhandenen Daten zum osmotischen Koeffizienten im System KNO_3 - H_2O

Tab. 4.12 Frühere Messungen der Wasseraktivität von KNO_3 -Lösungen

Quelle	Temperaturbereich [°C]	Anzahl Datenpunkte	Konzentrations-Bereich	Typ
Pawlowitsch (1913)	57-104	11	gesättigt	Dampfdr.
Robinson (1935)	20	45	0,1-3,7	Isop.
Kangro und Groeneveld (1962)	20-25	6	1-3	Dampfdr.
Špigel und Miščenko (1968)	20-75	64	0,27-15,4	Dampfdr.
Amdur et al. (1970)	25	8	0,1-2,0	Isop.
Bezboruah et al. (1970)	25	8	1,3-2,7	Isop.
Simonson und Pitzer (1986)	119-153	16	2,9-44	Dampfdr.
Barry et al. (1988)	152(-219)	12	0,35-0,95	Dampfdr.
Fanghänel et al. (1992)	100,3	17	0,67-4,0	Isop.
Apelblat und Korin (1998)	25-50	35	3,8-8,5 (gesättigt)	Dampfdr.
Guendouzi und Marouani (2003)	25	11	0,1-3,5	Hygrom.
Zeng et al. (2010)	0-25 °C	16	0,5-3,1	Isop.

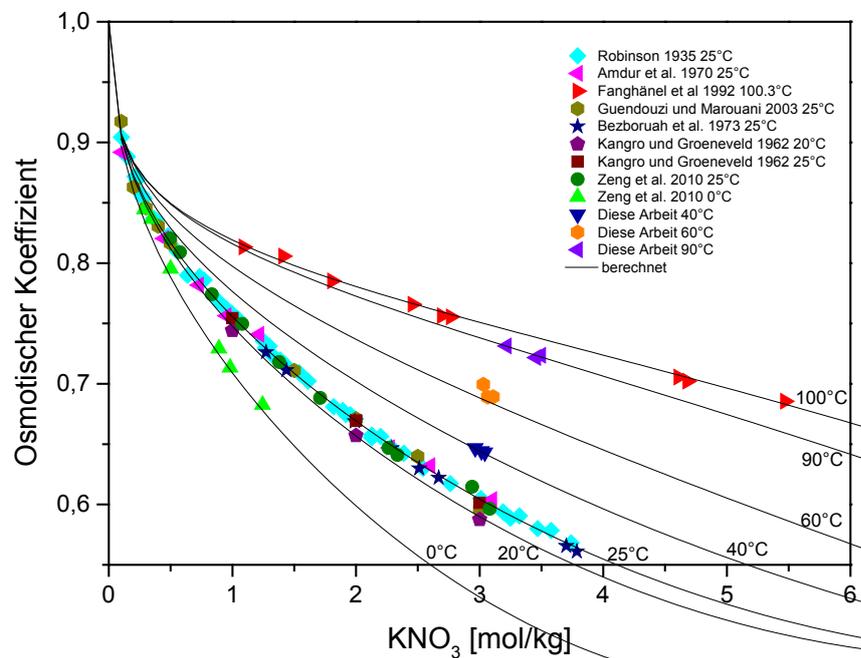


Abb. 4.17 Ausgewählte Daten und berechnete osmotische Koeffizienten im System $\text{KNO}_3\text{-H}_2\text{O}$

Einige wenige Publikationen beinhalten potentiometrische Messungen. Dash et al. (2012) bestimmten den mittleren Aktivitätskoeffizienten γ_{KNO_3} bei 25 °C zwischen

0,0012 und 3,49 mol/kg. Bagdasarova et al. (1979) veröffentlichten Messreihen bei 5, 25 und 40 °C jeweils zwischen 0,01 und 1,0 mol/kg. Von László und János (1980) gibt es vier Messwerte bei 20 °C zwischen 0,512 und 2,187 mol/kg. Eine Übersicht dazu zeigt Abbildung Abb. 4.18. Die Modellierung der potentiometrischen Messungen mit einem vorläufig erstellten Parametersatz auf Grundlage der isopiestic Messungen ergab, dass nur die Messungen von László und János (1980) zur Parameterbestimmung geeignet sind. Alle weiteren Messungen wurden bei der Entwicklung des endgültigen Parametersatzes nicht berücksichtigt.

Tab. 4.13 Frühere potentiometrische Messungen von KNO₃-Lösungen

Quelle	Temperaturbereich [°C]	Anzahl Datenpunkte	Konzentrations-Bereich
Bagdasarova et al. (1979)	5-40	21	0,01-1
László und János (1980)	20	4	0,5-2,1
Dash et al. (2012)	25	24	0,001-3,5

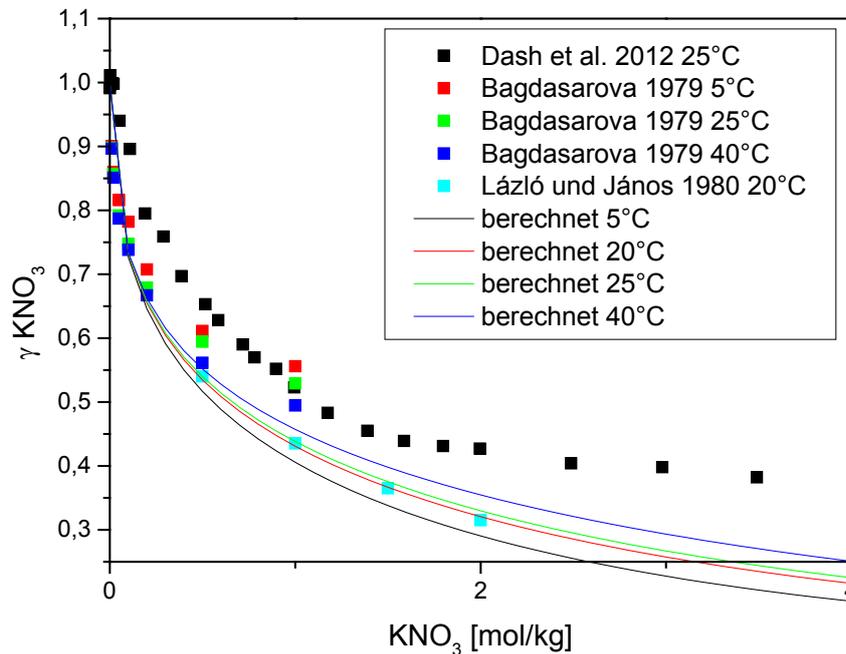


Abb. 4.18 Gemessene und berechnete mittlere Aktivitätskoeffizienten im System KNO₃-H₂O

Zur molalen Wärmekapazität von KNO₃-Lösungen lagen die in $C_{P,B}^0$ wurde von Puchkov et al. (1973) bei 25, 50 und 75 °C, von Epichin et al. (1964) bei 25 °C, von Randall und Rossini (1929) bei 25 °C, von Rutskov (1948) bei 25, 50 und 75 °C, von Petrov

und Puchkov (1973) ebenfalls bei 25, 50 und 75 °C, von Olofsson (1979) bei 25 °C, von Enea et al. (1977) bei 25 °C, von Tuech und Combet (1976) bei 25 °C und von Drakin et al. (1982) bei 50, 70 und 90 °C gemessen. Abb. 4.19 zeigt zusammenfassend die Resultate der Messungen. Die Daten von Puchkov et al. (1973), Epichin et al. (1964), Rutskov (1948), Drakin et al. (1982) und in Teilen auch von Tuech und Combet (1976) wurden bei der Parameterbestimmung nicht berücksichtigt, da sie offensichtlich von den anderen Messdaten abweichen. Insgesamt wurde festgestellt, dass sich aus den vorhandenen Messdaten keine Temperaturabhängigkeit für die partielle molale Wärmekapazität bei unendlicher Verdünnung ableiten lässt. Als Wärmekapazität bei unendlicher Verdünnung wurde der von Criss und Millero (1996) abgeleitete Wert

$$C_{p,B}^0 = -61,04 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

angesetzt. In diesem Zusammenhang ist der Hinweis von Criss und Millero (1996) von Bedeutung, die zeigten, dass die vor etwa 1968 gemachten Messungen bei Konzentrationen unter 1 mol/kg stärker fehlerbehaftet sind. Die Einführung von Wärmeflusskalorimetern erlaubte eine bedeutende Präzisionssteigerung.

Tab. 4.14 Frühere Messungen der Wärmekapazität von KNO₃-Lösungen

Quelle	Temperaturbereich [°C]	Anzahl Datenpunkte	Konzentrations-Bereich
Ruckov (1948)	25-75	9	0,5-6,94
Randall und Rossini (1929)	25	9	0,01-1
Epichin et al. (1964)	25	8	0,5-3
Puchkov et al. (1973)	25-100 (-340)	16	5-25
Petrov und Puchkov (1973)	25-75	8	0,5-2,5
Tuech und Combet (1976)	25	10	1,1-5,4
Enea et al. (1977)	25	10	0,07-0,67
Olofsson (1979)	25	16	0,06-2,9
Drakin et al. (1982)	50-90	15	0,35-1,6

Auch Messungen der molalen Lösungsenthalpie ΔH_{sol} wurden bei der Entwicklung des Parametersatzes berücksichtigt (Tab. 4.15). Dazu lagen Daten von von Stackelberg (1898) bei 15 °C, von Bérenger-Calvet (1927) zwischen 12 und 21 °C, von Pałecz und Taniewska-Osińska (1987) bei 20, 25 und 30 °C, von Tuech und Combet (1976) bei

25 °C und von Shmagin und Shidlovskii (1971) vor. Die Daten von von Stackelberg (1898), von Tuech und Combet (1976) und teilweise von Bérenger-Calvet (1927) wurden bei der Parameterbestimmung wegen zu großer Abweichungen von den anderen Literaturdaten nicht berücksichtigt. Abbildung Abb. 4.20 gibt einen Überblick über die vorhandenen Daten. Die Lösungsenthalpie bei unendlicher Verdünnung bei 25° wurde Parker (1965) entnommen, die eine kritische Auswertung vornahm. Er beträgt

$$\Delta_L H_{B\infty} = 34,89 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Dieser Wert stimmt auch gut mit dem später von Pałecz und Taniewska-Osińska (1987) ermittelte Lösungsenthalpie von 35,090 kJ/mol überein. Die Lösungsenthalpie wurde im betrachteten Temperaturbereich als konstant angenommen, da jenseits von 15-30 °C keine weiteren Messungen vorlagen, die die Berechnung einer Temperaturabhängigkeit erlauben würde.

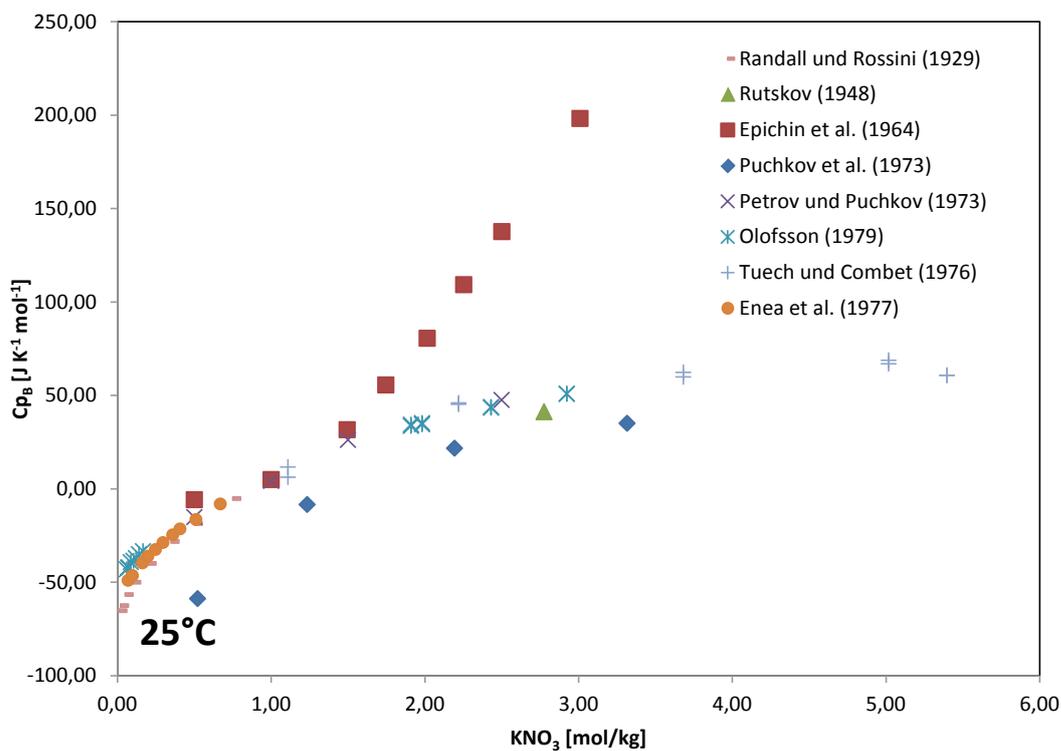


Abb. 4.19 Molale Wärmekapazitäten im System KNO₃-H₂O bei 25 °C

Es wurden keine geeigneten Messungen der Verdünnungsenthalpie gefunden. Der auf der Grundlage der hier beschriebenen Daten entwickelte Parametersatz wird in Tabelle Tab. 4.16 gezeigt.

Tab. 4.15 Frühere Messungen der Lösungs- und Verdünnungsenthalpie von KNO_3 -Lösungen

Quelle	Temperaturbereich [°C]	Anzahl Datenpunkte	Konzentrations-Bereich	Typ
von Stackelberg (1898)	15	1	0,22	Lösung
Bérenger-Calvet (1927)	14-21	36	0,09-2,5	Lösung
Shmagin und Shidlovskii (1971)	25	9	3-6,6	Lösung
Tuech und Combet (1976)	25	9	2-5,5	Lösung
Palecz und Taniewska-Osińska. (1987)	20-30	26	0,04-0,11	Lösung

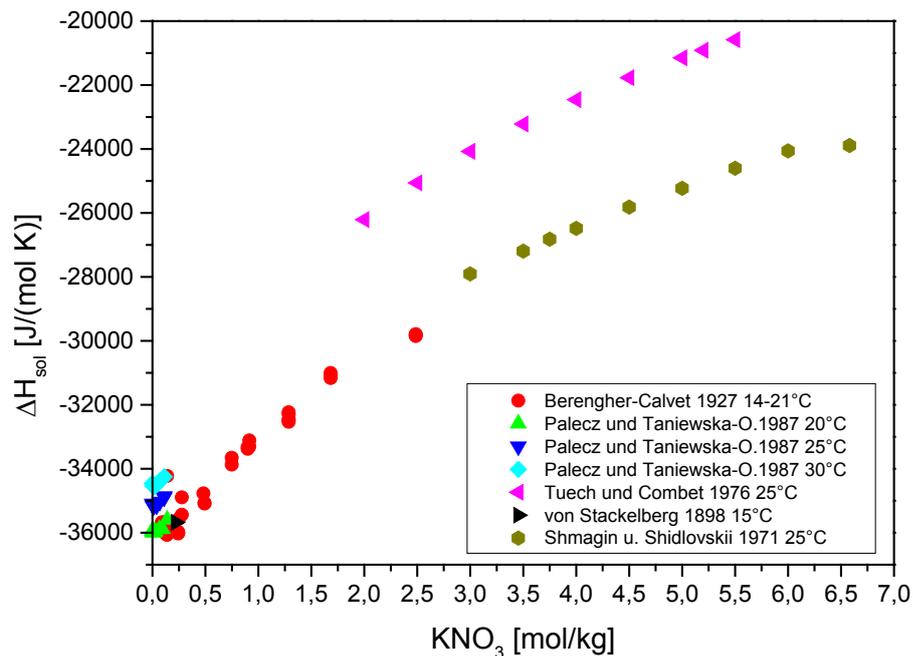


Abb. 4.20 Lösungsenthalpien im System KNO_3 - H_2O

Zwischen -3 °C und 110 °C tritt nur das wasserfreie KNO_3 (Nitrokalit) als Phase einer gesättigten Lösung auf (Linke 1965). Zur Auswertung von Löslichkeitsversuchen in ternären Systemen wird die Gleichgewichtskonstante der Reaktion $\text{K}^+ + \text{NO}_3^- \rightarrow \text{KNO}_3(\text{s})$ temperaturabhängig zwischen 0 und 60 °C berechnet. Bei höheren Temperaturen

steigt die Löslichkeit so stark an, dass eine Modellierung mit dem normalen Pitzer-Ansatz nicht mehr möglich ist.

Tab. 4.16 Temperaturabhängigkeit der binären Pitzerparameter für das Ionenpaar $K^+-NO_3^-$

Parameter	$a_1 (T=25\text{ °C})$	a_2	a_4
$\beta^{(0)}$	-0,07353	-234,827	$-1,087 \cdot 10^{-3}$
$\beta^{(1)}$	0,01687	-558,207	$-2,542 \cdot 10^{-3}$
$\beta^{(2)}$	0	0	0
C_γ	0,00243	23,282	$1,630 \cdot 10^{-4}$
$\alpha^{(1)}$	2		
$\alpha^{(2)}$	12		

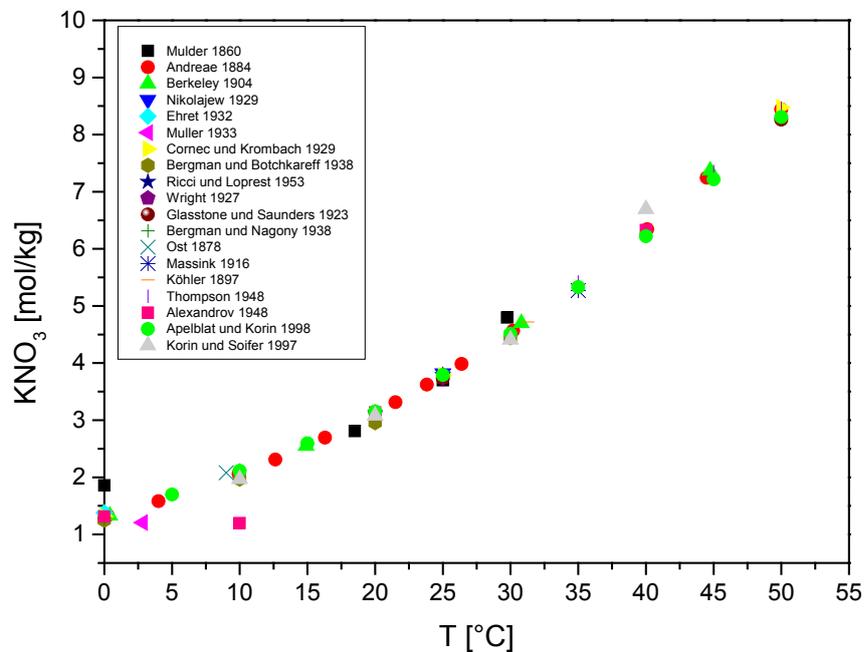


Abb. 4.21 Sättigungskonzentrationen von KNO_3 (s) in Wasser

Experimentell bestimmte Löslichkeiten in dem gewünschten Temperaturintervall werden in Abb. 4.21 zusammengefasst. Für die Sättigungskonzentration ergibt sich die folgende Temperaturabhängigkeit:

$$m_{sat,KNO_3} = 0,0017628 \cdot T^2 - 0,909498 \cdot T + 118,235$$

Zusammen mit dem vorher bestimmten Pitzerparametersatz, aus dem sich die Aktivitäten zu den Sättigungskonzentrationen berechnen lassen, wird die temperaturabhängige

ge Gleichgewichtskonstante bestimmt (Tab. 4.17). Hierfür erhielten wir folgende Formel:

$$\log K(\text{Nitrokalit}) = -0,1088 + 27,2401 \ln\left(\frac{T}{T_R}\right) - 0,07259(T - T_R)$$

Daraus ergeben sich für die Temperaturen 25 - 60 °C die in Tab. 4.18 dargestellten Werte.

Tab. 4.17 Temperaturabhängigkeit der Löslichkeitskonstante für KNO₃(Nitrokalit/Niter)

Parameter	a ₁	a ₃	a ₄
log K	-0,1088	27,2401	-0,7259

Tab. 4.18 Löslichkeitskonstanten für KNO₃ (Nitrokalit/Niter) bei 25-60 °C

Reaktion	25 °C	40 °C	60 °C	90 °C
KNO ₃ = K ⁺ + NO ₃ ⁻	-0,1088	0,1395	0,3743	n.b.

4.1.11 Das System K₂CO₃-H₂O

Die Datenlage zu K₂CO₃-Lösungen war lange Zeit sehr schlecht. Harvie et al. (1984) standen bei ihrer Entwicklung des Modells für die ozeanischen Salze keine Daten für binäre K₂CO₃-Lösungen zur Verfügung. Sie leiteten daher die Wechselwirkungsparameter aus Untersuchungen in gemischten Salzlösungen ab. Hierzu gehörten z. B. die potentiometrischen Messungen von MacInnes und Belcher (1933). In analoger Weise gingen Roy et al. (1984) wie auch von Simonson et al. (1987) vor, die neue potentiometrische Messungen in gemischten KCl-KHCO₃-K₂CO₃-Lösungen durchführten und auswerteten. Auch bei He und Morse (2001) findet sich der gleiche Ansatz für den Temperaturbereich 0-90 °C. Die grundsätzliche Problematik dieser Herangehensweise ist der Umstand, dass zur korrekten Beschreibung der beobachteten Phänomene eine Vielzahl von Ionenwechselwirkungskoeffizienten zugleich angepasst werden muss, was zwangsläufig zu Korrelationen und Fehlinterpretationen führt. Es wundert daher wenig, dass die Temperaturfunktion von He und Morse (2001) zu osmotischen Koeffizienten führen, die bei höheren Temperaturen nicht konsistent mit den vorhandenen Literaturdaten waren. Die berechneten Werte lagen viel höher als die experimentellen.

Daher wurden Wechselwirkungsparameter bei 25 °C neu aus den isopiestic Messungen von Sarbar et al. (1982) abgeleitet, die Harvie et al. (1984) wahrscheinlich noch nicht bekannt waren. Nicht berücksichtigt wurden die Dampfdruckmessungen von Pučkov und Kuročkina (1970), die im Vergleich zu Sarbar et al. (1982) wie auch unseren Messungen (Tab. A.17) erheblich niedrigere osmotische Koeffizienten lieferten. Bei 25 °C beträgt der Unterschied zu den Messreihen von Sarbar et al. (1982) wie auch von Roy et al. (1984) in Bezug auf den osmotischen Koeffizienten zwischen 0,1 und 0,3. Der gleiche Abstand ist bei 40 - 90 °C zu unseren Messpunkten (Tab. A.17) zu beobachten.

Zur Bestimmung der Temperaturabhängigkeit der Wechselwirkungskoeffizienten lagen von uns drei Messwerte vor. Darüber hinaus boten die Dampfdruckmessungen von Tosh et. (1959) und Tammann (1885) eine gute Quelle (Tab. 4.19). Bei niedrigen Konzentrationen ist die Streubreite ihrer Ergebnisse zwar recht hoch, sie vermindert sich aber deutlich mit steigender Temperatur, so dass z. B. bei 90 °C eine gute Übereinstimmung untereinander und mit unserem Datenpunkt zu beobachten ist. Die Temperaturfunktion für die Ionenwechselwirkungsparameter (Tab. 4.20) erlaubt eine gute Modellierung der osmotischen Koeffizienten im gesamten Temperaturbereich (Abb. 4.22 und Abb. 4.23).

Tab. 4.19 Literaturdaten zum System $K_2CO_3-H_2O$

Quelle	Temperaturbereich [°C]	Anzahl Datenpunkte	Konzentrations-Bereich	Typ
Tammann (1885)	20-99	103		Dampf.
Tosh et al. (1959)	70-140	42		Dampf.
Pučkov und Kuročkina (1970)	25-90	42		Dampf.
Sarbar et al. (1982)	25	26	0,1-8,3	isop.
Diese Arbeit	40-90	3		isop.

Tab. 4.20 Temperaturfunktionen für Ionenwechselwirkungsparameter im System K_2CO_3 - H_2O (Gültig im Bereich 25 - 90 °C, 0-8 mol/kg)

Parameter	$a_1=p(298.15K)$	$a_3= E$
$\beta^{(0)}$	0,130721	0,000194296
$\beta^{(1)}$	1,57618	0,026335
C_γ	7,29624E-05	-1,89147E-05
$\alpha^{(1)}$	2	
$\alpha^{(2)}$	12	

Im Temperaturbereich von 0 bis etwa 147 °C ist nur die Phase $K_2CO_3 \cdot 1,5H_2O$ stabil (Linke 1965; Kirgincev et al. 1972). Ihre Löslichkeit wurde von Linke (1965) für den Temperaturbereich 0 - 100 °C kritisch kompiliert. Berechnet man für die angegebenen Lösungszusammensetzungen das Aktivitätsprodukt aus, so wird deutlich, dass sich die Ionenaktivitäten bei den höchsten Temperaturen nicht mehr gut modellieren lassen. Die experimentelle Datenbasis ungesättigter Lösungen reicht nur bis 7,8 mol/kg bei 87 °C. Die berechneten Aktivitätskoeffizienten bei K_2CO_3 -Konzentrationen um 10 mol/kg fallen abrupt ab und mit ihnen die berechneten Löslichkeitskonstanten. Die folgende Temperaturfunktion gilt daher nur für Lösungen bis 60 °C, bei der eine Sättigungskonzentration von 9,1 mol/kg auftritt:

$$\text{Log } K (K_2CO_3 \cdot 1,5H_2O) = 2,964 - 0,00294 (T - T_R) - 3,38275 \cdot 10^{-5} (T^2 - T_R^2)$$

Für diskrete Temperaturen ergeben sich die Werte in Tab. 4.21.

Tab. 4.21 Löslichkeitskonstanten für $K_2CO_3 \cdot 1,5H_2O$

Reaktion	25 °C	40 °C	60 °C	90 °C
$K_2CO_3 = 2K^+ + CO_3^{2-}$	2,964	2,993	3,03	n.b.

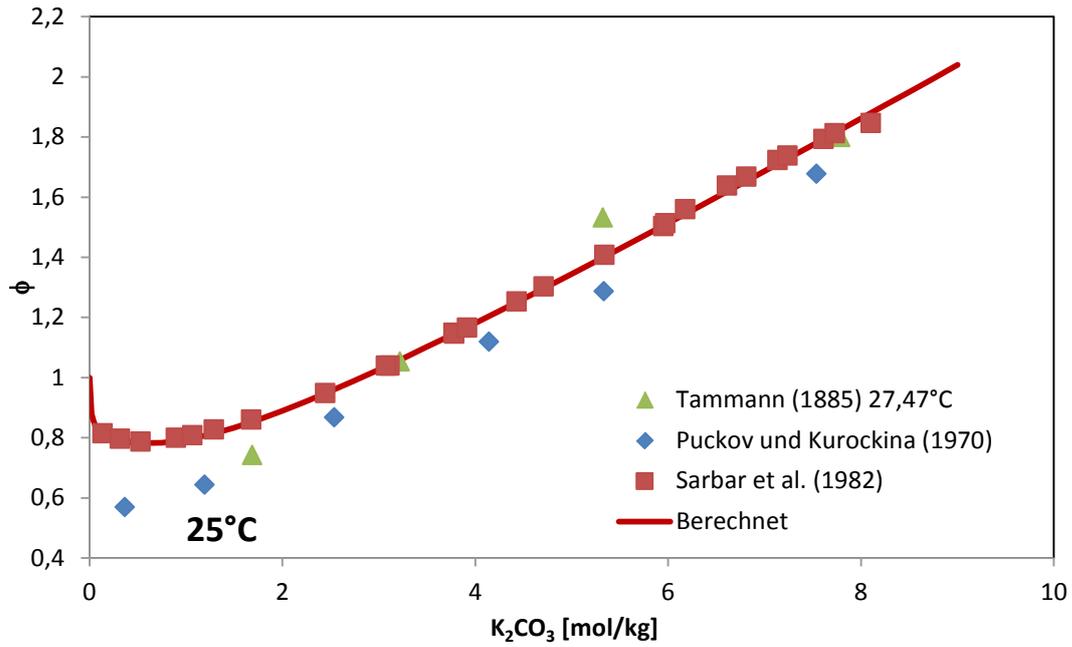


Abb. 4.22 Experimentelle und berechnete osmotische Koeffizienten von K_2CO_3 -Lösungen bei 25 °C

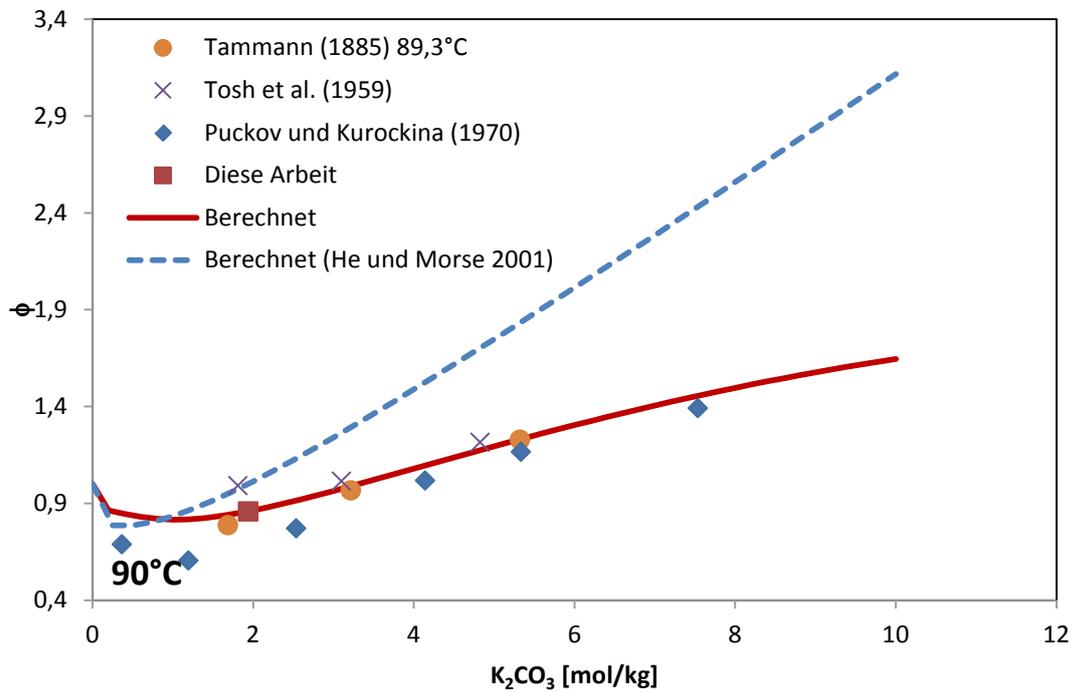


Abb. 4.23 Experimentelle und berechnete osmotische Koeffizienten von K_2CO_3 -Lösungen bei 90 °C

4.1.12 Das System KHCO₃-H₂O

Die Ionenwechselwirkungskoeffizienten wurden He und Morse (2001) für den Temperaturbereich 0 - 90 °C bestimmt. Die dort vorhandene Temperaturfunktion wurde anschließend in die für EQ3/6 gültige Form umgewandelt (Tab. 4.23).

Zwischen 0 und 70 °C tritt in gesättigten Lösungen nur das wasserfreie Kaliumhydrogencarbonat (Kalicinit) auf (Linke 1965). Die Löslichkeitskonstante wurde auf Basis der von Linke (1965) zusammengestellten Löslichkeiten und der in Tab. 4.22 angegebenen Ionenwechselwirkungskonstanten berechnet. Dabei ergab sich folgende Funktion:

$$\text{Log } K (\text{Kalicinit}) = 0,1942 - 0,0203 (T - T_R) + 5,94 \cdot 10^{-5} (T^2 - T_R^2)$$

Tab. 4.22 Temperaturfunktionen für Ionenwechselwirkungsparameter im System KHCO₃-H₂O (0-90 °C)

Parameter	a ₁ =p(298.15K)	a ₂ = D	a ₃ = E	a ₄ =B
β ⁽⁰⁾	-0,01070233	-0,00069869	-4,70149E-06	0,001
β ⁽¹⁾	0,04780024	0,000936932	6,15661E-06	0,00109999
C _γ	0	0	0	0
α ⁽¹⁾	2			
α ⁽²⁾	12			

Für diskrete Temperaturen erhielten wir die folgenden Werte (Tab. 4.23):

Tab. 4.23 Löslichkeitskonstanten für Festphasen im System KHCO₃-H₂O

Reaktion	25 °C	40 °C	60 °C	90 °C
KHCO ₃ = K ⁺ + HCO ₃ ²⁻	0,1942	0,4339	0,7951	n.b.

4.2 Ternäre Systeme

4.2.1 Das System NaNO₃-NaCl-H₂O

Zu diesem System wurden jeweils eine Isoaktivitätslinie für 40, 60 und 90 °C durch Isopiestik bestimmt (Tab. A.18). Alle drei Isoaktivitätslinien zeigen lineares Verhalten. Zusätzlich wurden zur Bestimmung der Wechselwirkungskoeffizienten Daten aus den

in Tab. 4.24 aufgelisteten Quellen verwendet. Nicht berücksichtigt wurden Löslichkeitsdaten mit Natrium-Konzentrationen über 10 mol/kg und solche mit NaNO₃ als Festphase.

Tab. 4.24 Literaturdaten zum System NaNO₃- NaCl-H₂O

Quelle	Temperaturbereich [°C]	Anzahl Datenpunkte	Typ
Rüdorff (1873)	20	2	Lösl.
Nicol (1891)	20	8	Lösl.
Bodländer (1891)	15-15,5	20	Lösl.
Uyeda (1910)	25	6	Lösl.
Cornec und Chretien (1924)	0-100	50	Lösl.
Leather und Mukerji (1913)	20-91	38	Lösl.
Hölzl und Crotogino (1926)	0-103	65	Lösl.
Findlay und Cruickshank (1926)	20	6	Lösl.
Nikolaew (1929)	15-100	10	Lösl.
Khitrova (1954)	-1,8-26,5	45	Lösl.
Ščelud'ko und Kuliš (1956)	20	8	Lösl.
Simkova und Erdös (1958)	15-50	29	Lösl.
Kirgincev und Luk'janov (1964)	25	66	isop.
Lanier (1965)	25	36	pot.
Bezboruah et al. (1970)	25	27	isop.
Akhumov und Zagarova (1972)	25	10	Lösl.
Manohar und Ananthaswamy (1988)	25	60	pot.
Straszko und Kowalczyk (1976)	30-75	29	Lösl.
Voigt et al. (1990)	100,3	27	isop.
Hara et al. (1991)	40	9	Lösl.
Haghtalab und Vera (1991)	25	61	pot.
Manohar und Ananthaswamy (1991)	35	138	pot.

Die experimentellen Daten in diesem System wurden zusammen mit jenen aus dem System KNO₃-KCl-H₂O ausgewertet, da sie sich den Parameter θ_{Cl,NO_3} teilen. Die Ergebnisse der Parameterbestimmung finden sich in Tab. 4.25. Die Übereinstimmung zwischen experimentellen und berechneten Löslichkeiten und Isoaktivitätslinien ist bei allen Temperaturbereichen sehr gut (Abb. 4.24ff.).

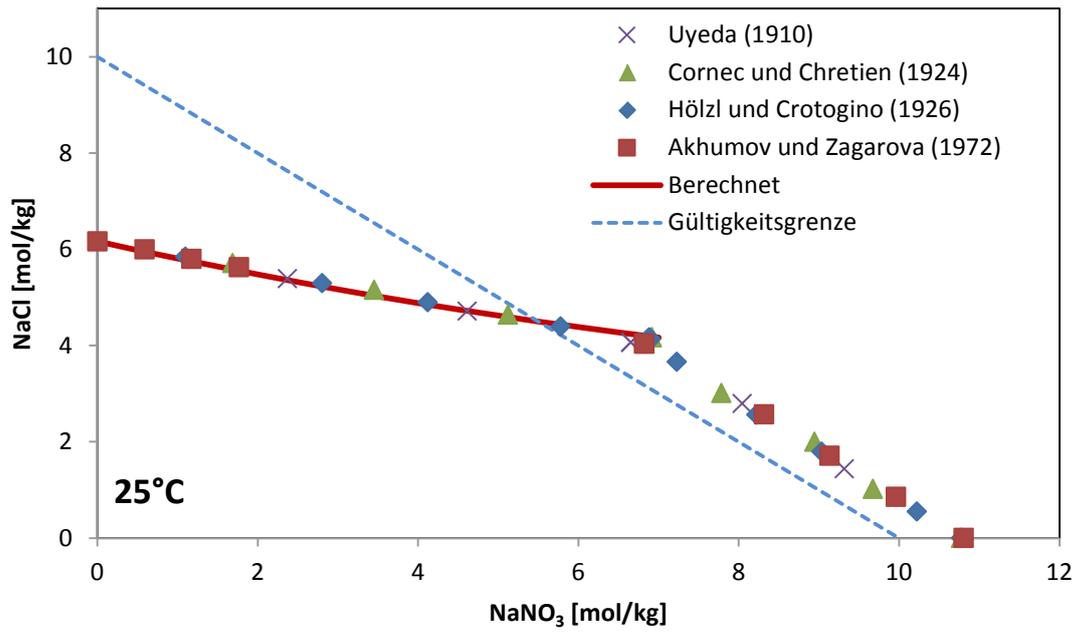


Abb. 4.24 Experimentelle und berechnete Löslichkeiten im System NaNO₃-NaCl-H₂O bei 25 °C

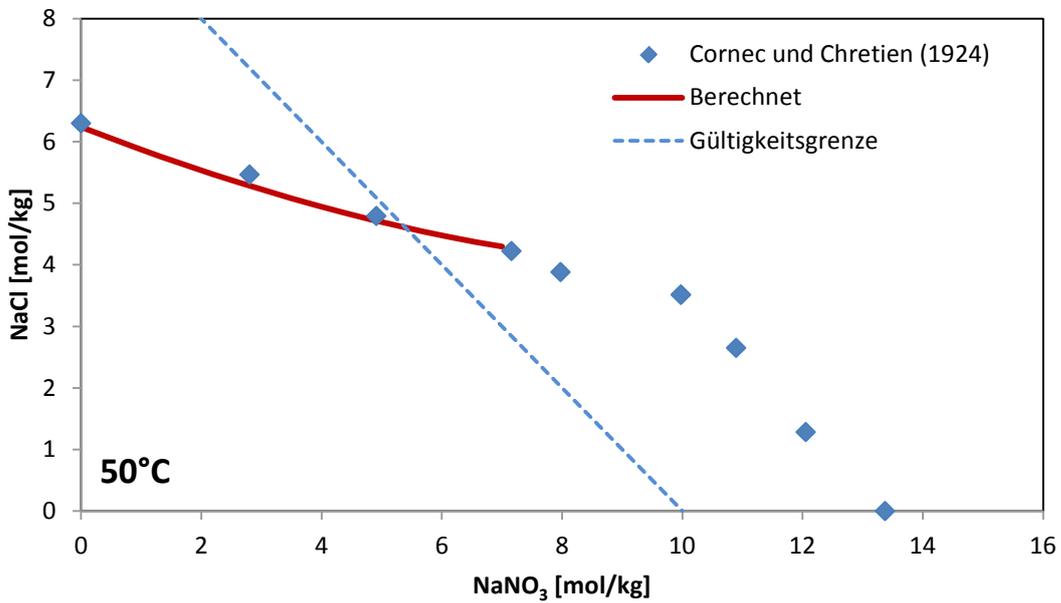


Abb. 4.25 Experimentelle und berechnete Löslichkeiten im System NaNO₃-NaCl-H₂O bei 50 °C

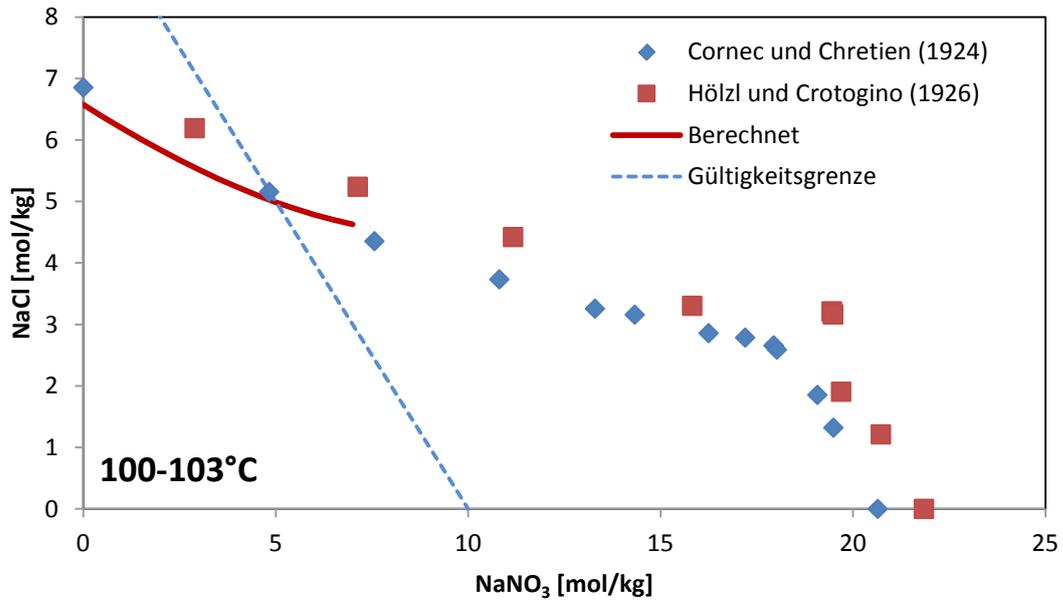


Abb. 4.26 Experimentelle und berechnete Löslichkeiten im System NaNO₃-NaCl-H₂O bei 100-103 °C

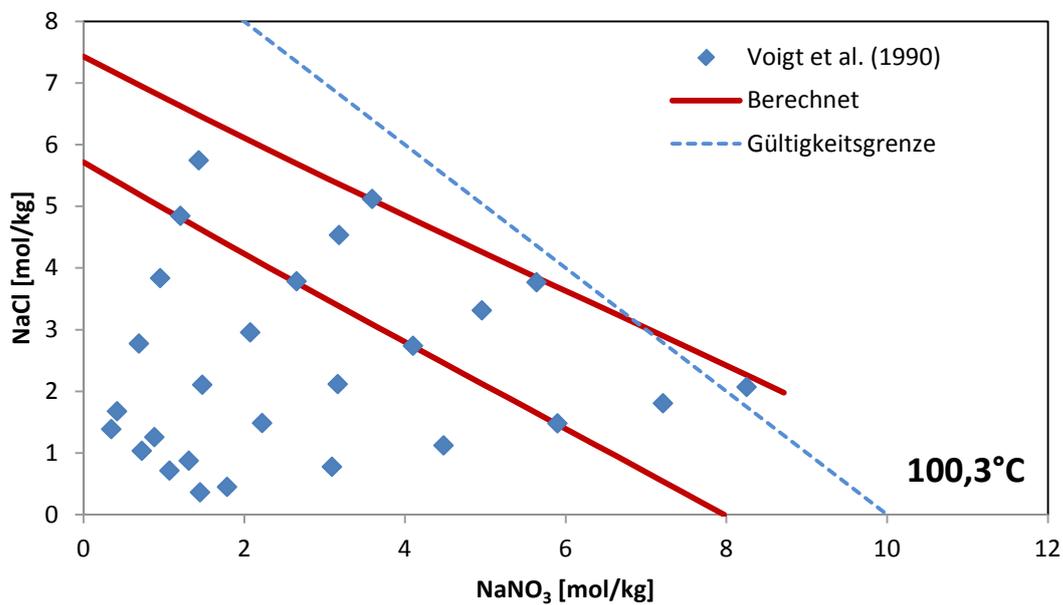


Abb. 4.27 Experimentelle und berechnete Isoaktivitätslinien bei 100,3 °C im System NaNO₃-NaCl-H₂O

4.2.2 Das System KNO₃-KCl-H₂O

Zu diesem System lagen zahlreiche Messungen vor, die potentiometrische, isopiestiche und Löslichkeits-Untersuchungen umfassen (Tab. 4.27). Da Messungen an ungesättigten Lösungen bislang auf 25 °C beschränkt waren, wurden drei Isoaktivitätslinien bei 40, 60 und 90 °C bestimmt (Tab. A.19).

Von diesen wurden zunächst nur die solche mit einer Kalium-Gesamtkonzentration unter 10 mol/kg verwendet. Die Löslichkeitsdaten von Vereshchagina et al. (1969) bei 60 °C wichen stark von anderen vergleichbaren Messungen ab und wurden bei der Parameterbestimmung nicht berücksichtigt.

Die experimentellen Daten in diesem System wurden zusammen mit jenen aus dem System NaNO₃-NaCl-H₂O ausgewertet, da sie sich den Parameter $\theta_{\text{Cl,NO}_3}$ teilen. Die Ergebnisse der Parameterbestimmung finden sich in Tab. 4.25. Die Übereinstimmung zwischen experimentellen und berechneten Löslichkeiten und Isoaktivitätslinien ist bei allen Temperaturbereichen sehr gut (Abb. 4.29f.)

Tab. 4.25 Temperaturfunktionen für Ionenwechselwirkungsparameter in den Systemen NaNO₃-NaCl-H₂O und KNO₃-KCl-H₂O (0-90 °C)

Parameter	$a_1=p(298.15\text{K})$	a_4
$\Psi_{\text{Na,Cl,NO}_3}$	-0,00777	0,0000458
$\Psi_{\text{K,Cl,NO}_3}$	-0,00805	0,0002097
$\theta_{\text{Cl,NO}_3}$	0,02431	-0,0000758

Tab. 4.26 Literaturdaten zum System KNO_3 - KCl - H_2O

Quelle	Temperaturbereich [°C]	Anzahl Daten- punkte	Typ	Anmer- kung
Rüdorff (1873)	20	2	Lösl.	
Bodländer (1891)	17,5-20	16	Lösl.	
Nicol (1891)	20	8	Lösl.	
Soch (1898)	25-80	4	Lösl.	
Touren (1900)	14,5-25,2	15	Lösl.	1
Uyeda (1910)	25	15	Lösl.	
Reinders (1915)	25	10	Lösl.	
Barbaudy (1923)	30	11	Lösl.	
Leather und Mukerji (1924)	20-91	48	Lösl.	
Holluta und Mautner (1927)	18,5	14	Lösl.	
Nikolajew (1929)	0-100	16	Lösl.	
Tanaka (1930)	0-10	10	Lösl.	
Uspenskaya und Bergman (1955)	80-120	48	Lösl.	
Vereshchagina et al. (1969)	60	13	Lösl.	2
Amdur et al. (1970)	25	60	isop.	
Bezboruah et al. (1970)	25	14	isop.	
Derkacheva und Vereschagina (1970)	45	11	Lösl.	
Padova (1970)	25	?	pot.	3
Agaev et al. (1972)	25	16	Lösl.	
Akhumov und Zagarova (1972)	25	10	Lösl.	
Vereshchagina et al. (1973)	35	11	Lösl.	
Mamedov et al. (1988)	50	18	Lösl.	
Manohar und Ananthaswamy (1990)	25-45	228	pot.	
Figurski et al. (1995)	35-60	33	Lösl.	
Kudryashova et al. (1996)	25-60	41	Lösl.	
Zhang et al. (1998)	20-75	155	Lösl.	
Ghalami-Chooabar et al. (2010)	25	70	pot.	

1 Angaben nur in g/l. Nicht berücksichtigt

2 Ergebnisse weichen stark von anderen Daten bei dieser Temperatur ab: nicht berücksichtigt

3 keine Messdaten angegeben, nur Graphiken

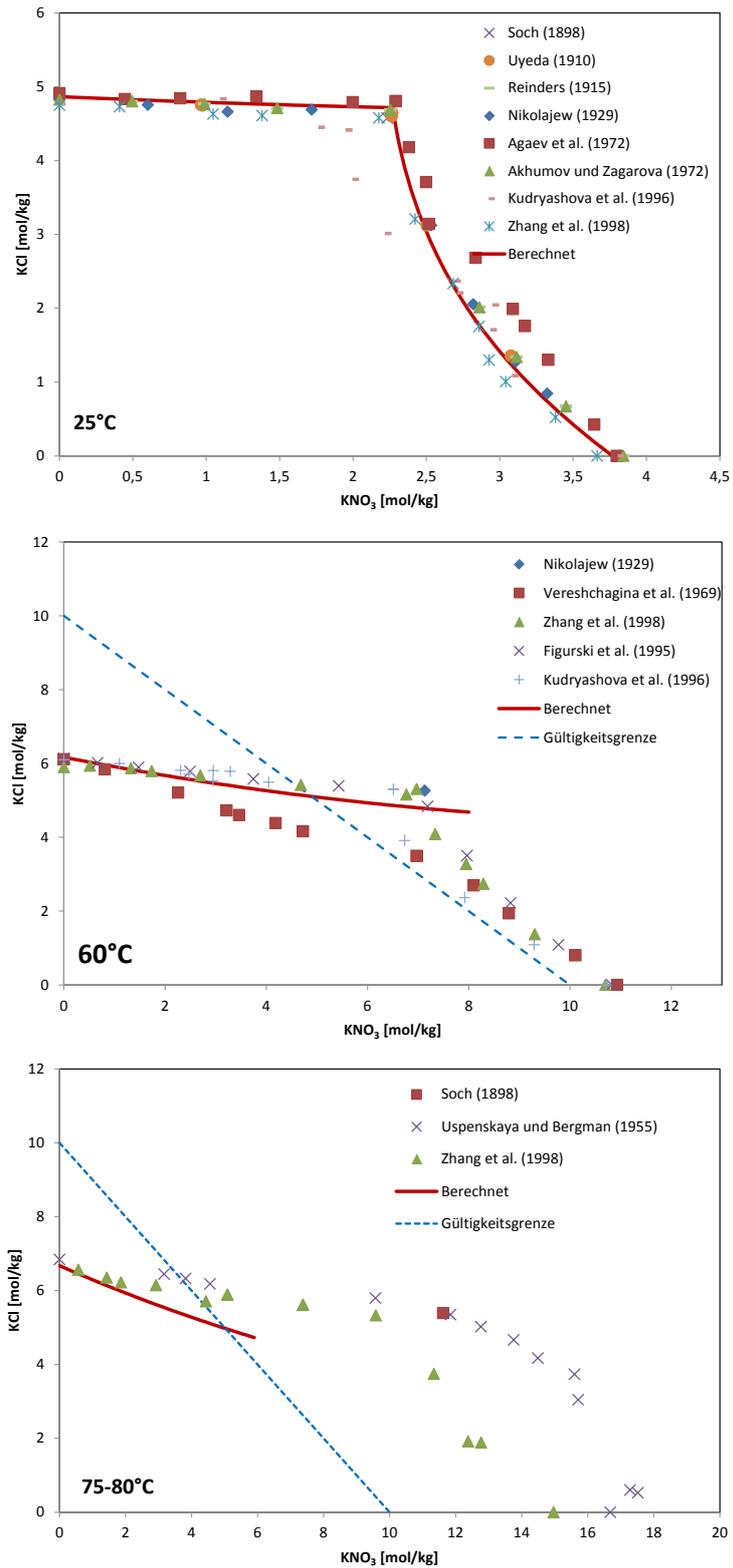


Abb. 4.28 Löslichkeiten im System KNO₃-KCl-H₂O bei 25-75 °C

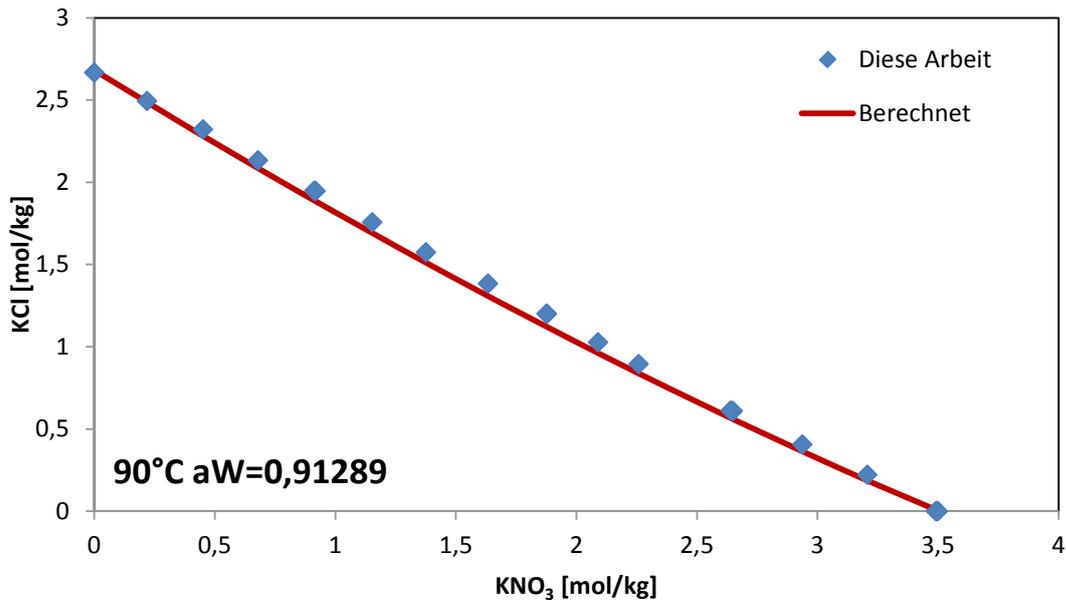


Abb. 4.29 Experimentelle und berechnete Isoaktivitätslinie bei 90 °C im System KNO₃-KCl-H₂O

4.2.3 Das System NaNO₃-NaHCO₃-H₂O

Die Löslichkeit von NaHCO₃ in NaNO₃-Lösungen wurde zuerst von Fedotieff und Koltunov (1928) untersucht. Sie lieferten wenige Messpunkte bei 0 - 30 °C, von diesen sind wegen zu hoher NaNO₃-Konzentration nur die Punkte bei 0 und 15 °C verwendbar. Außerdem existiert ein Messpunkt bei 25 °C durch Možarova et al. (1974) vor, dieser wurden aber wegen zu hoher Natriumkonzentration nicht berücksichtigt.

Eigene Löslichkeitsversuche erwiesen sich nach näherer Prüfung als nicht auswertbar, so dass die Auswertung auf die Messpunkte von Fedotieff und Koltunov (1928) bei 0 – 15 °C beschränkt bleibt. Die experimentellen Daten in diesem System wurden zusammen mit jenen aus dem System KNO₃-KHCO₃-H₂O ausgewertet, da sie sich den Parameter $\theta_{\text{NO}_3, \text{HCO}_3}$ teilen. Für den Parameter $\Psi_{\text{NO}_3, \text{HCO}_3, \text{NO}_3}$ war zwischen 0 und 15 °C kein Temperaturterm nötig, so dass anzunehmen ist, dass der berechnete Wert in guter Näherung auch bei 25° anwendbar ist. Abb. 4.31 zeigt die gute Übereinstimmung zwischen experimentellen und berechneten Löslichkeiten.

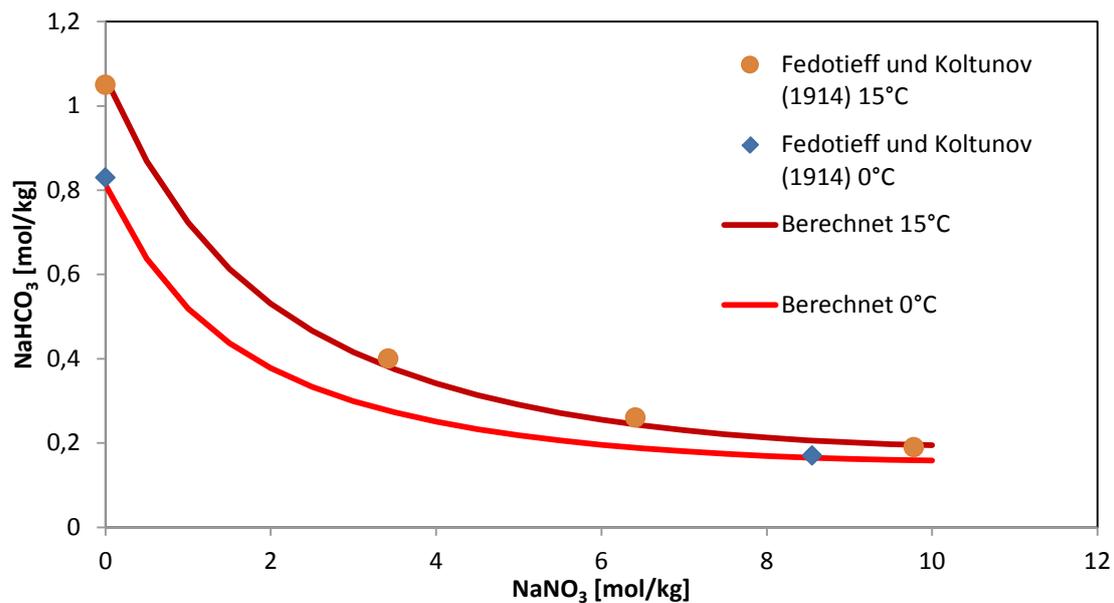


Abb. 4.30 Experimentelle und berechnete Löslichkeiten im System $\text{NaNO}_3\text{-NaHCO}_3\text{-H}_2\text{O}$ bei 0 und 15 °C

4.2.4 Das System $\text{KNO}_3\text{-KHCO}_3\text{-H}_2\text{O}$

Zu diesem System lagen verschiedene Löslichkeitsmessungen im Temperaturbereich -5 bis 41 °C vor (Tab. 4.27). In Ergänzung hierzu untersuchten wir die Löslichkeit von KHCO_3 in KNO_3 -Lösungen bei 40 und 60 °C (Tab. 4.28). Die vorhandenen Literaturdaten wie auch unsere Messungen stimmen in ihren Aussagen gut überein.

Die experimentellen Daten in diesem System wurden zusammen mit jenen aus dem System $\text{NaNO}_3\text{-NaHCO}_3\text{-H}_2\text{O}$ ausgewertet, da sie sich den Parameter $\theta_{\text{NO}_3,\text{HCO}_3}$ teilen. Bei der Auswertung wurden Datenpunkte mit einer Na- oder K-Konzentration von mehr als 10 mol/kg ausgeschlossen, da die zugrundeliegenden binären Parameter nur bis maximal zu dieser Grenze einbezogen worden waren. Tab. 4.30 zeigt die berechneten Wechselwirkungskoeffizienten. Nur für den Parameter $\theta_{\text{NO}_3,\text{HCO}_3}$ war es nötig eine Temperaturabhängigkeit zu berücksichtigen. Wie in Abb. 4.32 zu sehen ist, lassen sich die Löslichkeiten im System sehr gut mit den neuen Wechselwirkungsparametern modellieren.

Tab. 4.27 Literaturdaten zum System $\text{KNO}_3\text{-KHCO}_3\text{-H}_2\text{O}$

Quelle	Temperaturbereich [°C]	Anzahl Datenpunkte	Typ
Touren (1900)	14,5-25,2	9	Lösl.
Bogoyavlenskii und Gashpar (1973)	0-40	35	Lösl.
Možarova et al. (1974)	25	1	Lösl.
Babenko und Andrianov (1981)	-5 – 41	69	Lösl.

Tab. 4.28 Ergebnisse der Löslichkeitsversuche im System $\text{KNO}_3\text{-KHCO}_3\text{-H}_2\text{O}$ bei 40 °C und 60 °C

T=40 °C		T=60 °C	
KNO_3 [mol/kg]	KHCO_3 [mol/kg]	KNO_3 [mol/kg]	KHCO_3 [mol/kg]
0	5,16	0	5,37
0,50	4,30	0,74	6,79
0,91	4,58	1,20	6,64
1,21	4,25	1,89	6,06
1,50	4,43	3,15	5,56
2,12	4,23	3,66	5,23
4,38	4,12	4,30	5,38
3,18	3,99	5,20	5,88
		5,61	5,72
		7,20	6,49

Tab. 4.29 Temperaturfunktionen für Ionenwechselwirkungsparameter in den System $\text{NaNO}_3\text{-NaHCO}_3\text{-H}_2\text{O}$ und $\text{KNO}_3\text{-KHCO}_3\text{-H}_2\text{O}$ (0-90 °C)

Parameter	$a_1=p(298.15\text{K})$	a_4
$\Psi_{\text{Na,NO}_3,\text{HCO}_3}$	-0,0090698	0
$\Psi_{\text{K,NO}_3,\text{HCO}_3}$	-0,00527039	0
$\theta_{\text{NO}_3,\text{HCO}_3}$	0,0555816	-0,000577131

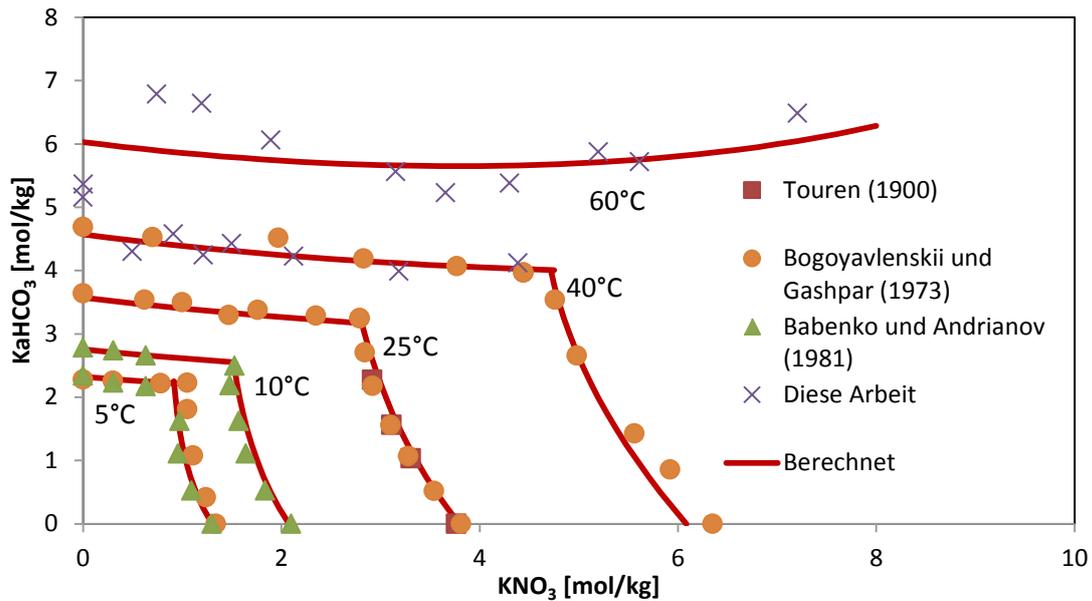


Abb. 4.31 Experimentelle und berechnete Löslichkeiten im System $\text{KNO}_3\text{-KHCO}_3$ bei 0 – 40 °C

4.2.5 Das System $\text{NaNO}_3\text{-Na}_2\text{CO}_3\text{-H}_2\text{O}$

Daten zu Phasengleichgewichten im System bei 20-25 °C sowie zu Dampfdrücken ungesättigter Lösungen lieferten Plechotkin und Bobrovskaja (1970). Die Löslichkeit von Soda fällt bei den Autoren bereits bei geringer Zugabe von NaNO_3 -Lösungen stark ab. Dieses Verhalten lässt sich durch Modellierung nicht erklären. Berücksichtigt man ihre Daten bei Entwicklung von Wechselwirkungskoeffizienten in den Systeme $\text{Na|K,NO}_3,\text{CO}_3\text{-H}_2\text{O}$, so wird immer eine zunächst konstante und bei höheren NaNO_3 -Konzentrationen ansteigende Löslichkeit von Soda vorausgesagt. Darüber hinaus ist bei NaNO_3 -Konzentration ab etwa 4 mol/kg mit der Bildung wasserärmerer Natriumcarbonate zu rechnen. Die in der Arbeit angegebene Phase $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ könnte also in Teilbereichen metastabil gewesen sein oder war nicht vorhanden.

In ähnlicher Weise weichen die von Plechotkin und Bobrovskaja (1970) ermittelten Dampfdruckdaten stark von den berechneten Werten ab. Die Datenlage ist so unbefriedigend, dass auf die Ermittlung von spezifischen Ionenwechselwirkungskoeffizienten für dieses System verzichtet wird. Zum Vergleich ist in Abb. 4.33 die berechnete Löslichkeitskurve eingezeichnet, wie sie sich aus der Anwendung von $\theta_{\text{NO}_3,\text{CO}_3}$ ergibt, das im System $\text{KNO}_3\text{-K}_2\text{CO}_3\text{-H}_2\text{O}$ angepasst wurde.

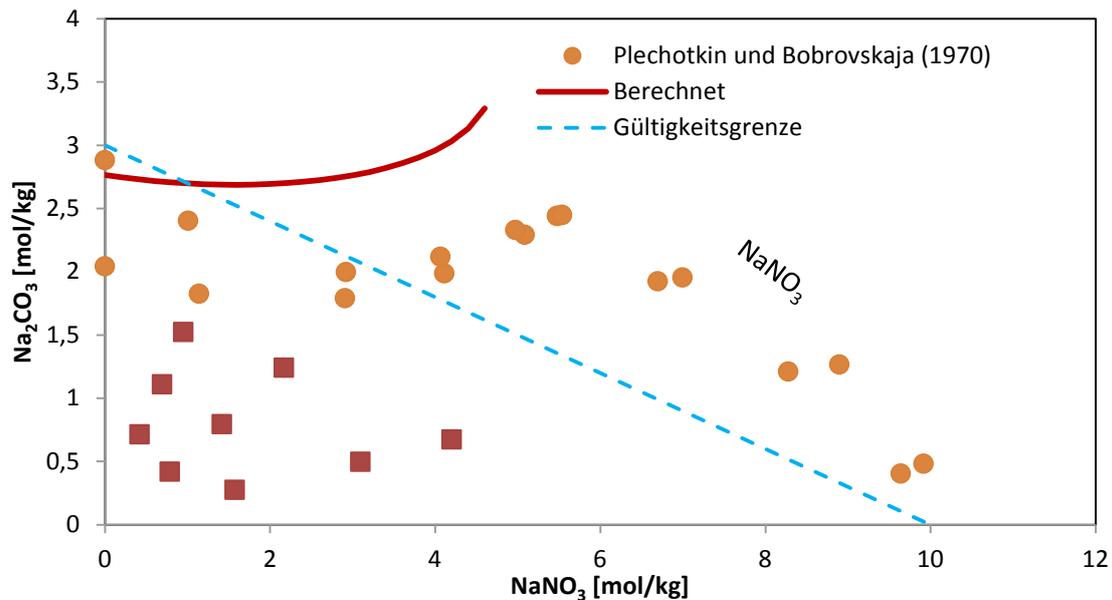


Abb. 4.32 Experimentelle und berechnete Löslichkeiten im System $\text{NaNO}_3\text{-Na}_2\text{CO}_3\text{-H}_2\text{O}$ bei 20 – 25 °C

4.2.6 Das System $\text{KNO}_3\text{-K}_2\text{CO}_3\text{-H}_2\text{O}$

Zu diesem System wurden jeweils eine Isoaktivitätslinie für 40, 60 und 90 °C durch Isopiestik bestimmt (Tab. A.22). Alle drei Isoaktivitätslinien zeigen lineares Verhalten. Zur Auswertung konnten zudem die in Tab. 4.30 aufgeführten Literaturquellen herangezogen werden. Smirnova et al. (1986) berichteten, dass bei 50 und 75 °C als Bodenkörper als $\text{K}_2\text{CO}_3 \cdot 1,6\text{H}_2\text{O}$ auftritt. Alle anderen Autoren nennen stattdessen $\text{K}_2\text{CO}_3 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$. Dieser wird auch für die Versuche von Smirnova et al. (1986) angenommen. Die auf dieser Datengrundlage bestimmten Pitzer-Koeffizienten zeigt Tab. 4.31. Die Übereinstimmung zwischen berechneten und experimentellen Daten ist sehr gut (Abb. 4.34).

Tab. 4.30 Literaturdaten zum System $\text{KNO}_3\text{-K}_2\text{CO}_3\text{-H}_2\text{O}$

Quelle	Temperaturbereich [°C]	Anzahl Datenpunkte	Typ
Touren (1900)	14,5 – 25,2	11	Lösl.
Kremann und Žitek (1909)	24,2 °C	8	Lösl.
Slivko et al. (1968)	25 °C	15	Lösl.
Smirnova et al. (1986)	25 – 75 °C	25	Lösl.
Voskobjnikov et al. (1986)	50 °C	15	Lösl.

Tab. 4.31 Temperaturfunktionen für Ionenwechselwirkungsparameter in den Systemen $\text{NaNO}_3\text{-Na}_2\text{CO}_3\text{-H}_2\text{O}$ und $\text{KNO}_3\text{-K}_2\text{CO}_3\text{-H}_2\text{O}$ (14 – 90 °C)

Parameter	$a_1=p(298.15\text{K})$	a_4
$\Psi_{\text{Na,NO}_3,\text{CO}_3}$	n.b.	n.b.
$\Psi_{\text{K,NO}_3,\text{CO}_3}$	-0,0125798	-0,0001173590
$\theta_{\text{NO}_3,\text{CO}_3}$	0,120552	0,00256072

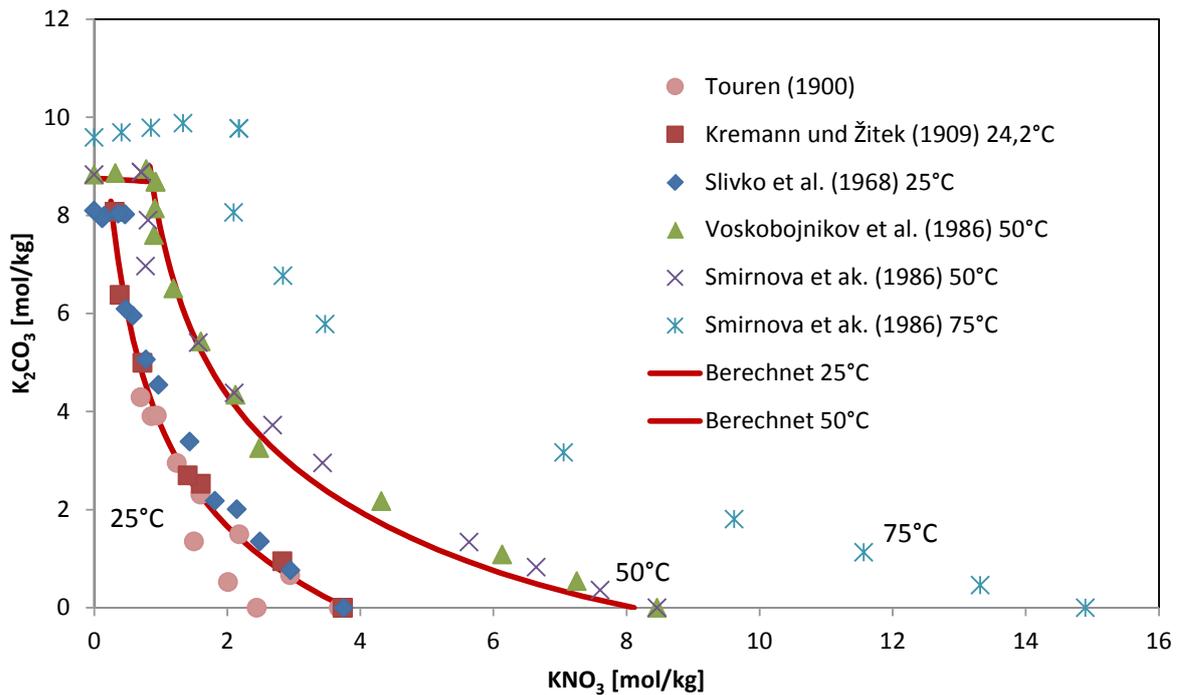


Abb. 4.33 Experimentelle und berechnete Löslichkeiten im System $\text{KNO}_3\text{-K}_2\text{CO}_3\text{-H}_2\text{O}$ bei 25 bis 75 °C

4.2.7 Das System $\text{NaNO}_3\text{-NaOH-H}_2\text{O}$

Natriumnitrat und Natriumhydroxid sind in Wasser sehr gut löslich, so dass für die Bestimmung von ternären Parametern keine Löslichkeitsdaten herangezogen werden konnten. In dieser Arbeit wurden drei Isoaktivitätslinien, jeweils eine bei 40, 60 und 90 °C, gemessen (Tab. A.20). Alle Isoaktivitätslinien weisen ein lineares Verhalten auf. Zusätzlich zu den eigenen Daten lagen Dampfdruckmessungen von Plekhotkin und Bobrovskaya (1970) vor. Die potentiometrischen Messungen von Indyk und Komar (1977) wurden nicht verwendet, da sie von Zellen mit Diffusion durchgeführt wurden. Die experimentellen Daten in diesem System wurden zusammen mit jenen aus dem System $\text{KNO}_3\text{-KOH-H}_2\text{O}$ ausgewertet, da sie sich den Parameter $\theta_{\text{NO}_3,\text{OH}}$ teilen. Bei der Parameterbestimmung zeigte sich, dass ihre Ergebnisse im Widerspruch zu Daten aus binären Systemen und zu unseren eigenen Messungen stehen. Sie wurden daher bei der Parameterbestimmung nicht berücksichtigt.

Die mit den neuen Wechselwirkungsparametern berechneten Isoaktivitätslinien bei 40 bis 90 °C stimmen mit den in unserem Labor experimentell Linien sehr gut überein (Abb. 4.35).

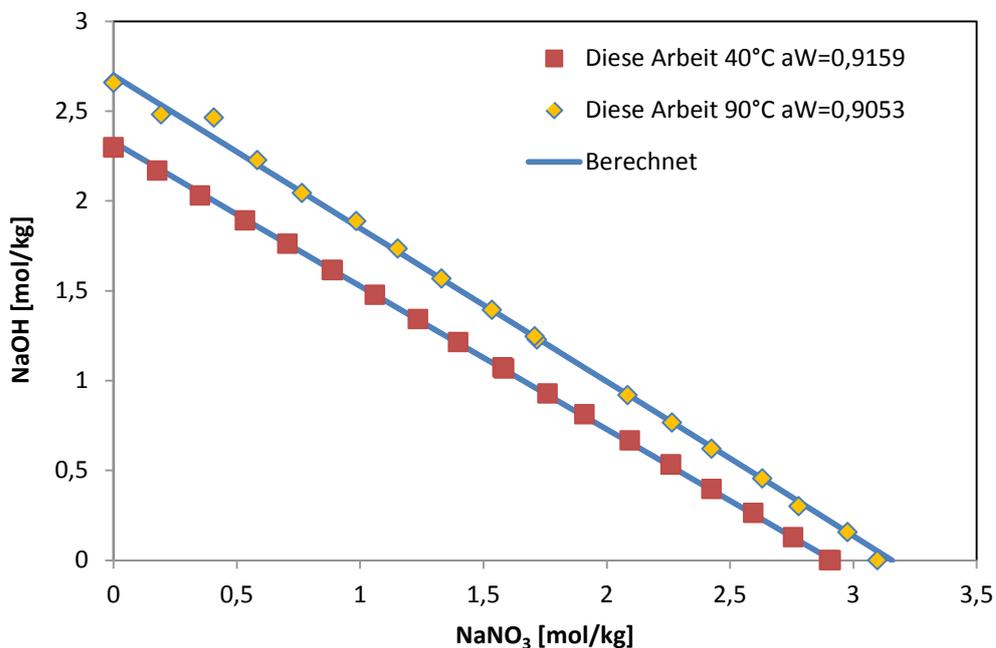


Abb. 4.34 Isoaktive Lösungen im System $\text{NaNO}_3\text{-KOH-H}_2\text{O}$ bei 40 und 90 °C

4.2.8 Das System $\text{KNO}_3\text{-KOH-H}_2\text{O}$

Zu diesem System wurde jeweils eine Isoaktivitätslinie für 40, 60 und 90 °C durch Iso-
piestik bestimmt (Tab. A.21). Alle drei Isoaktivitätslinien zeigen lineares Verhalten. Au-
ßerdem lagen drei Literaturquellen mit Löslichkeitsdaten vor (Tab. 4.32). Bei der Aus-
wertung wurden Lösungen mit mehr als 8 mol/kg Kalium nicht berücksichtigt.

In Tab. 4.29 sind die abgeleiteten Ionenwechselwirkungskoeffizienten und ihre Tempe-
raturabhängigkeiten dargestellt. Die Übereinstimmung zwischen experimentellen und
berechneten Löslichkeiten und Wasseraktivitäten ist sehr gut (Abb. 4.36).

Tab. 4.32 Literaturdaten zum System $\text{KNO}_3\text{-KOH-H}_2\text{O}$

Quelle	Temperaturbereich [°C]	Anzahl Da- tenpunkte	Typ
Brönstedt (1920)	20	9	Lösl.
Nikolaev (1928)	25	9	Lösl.
Pozina und Balabanova (1982)	20 – 90	37	Lösl.

Tab. 4.33 Temperaturfunktionen für Ionenwechselwirkungsparameter in den
Systemen $\text{NaNO}_3\text{-NaOH-H}_2\text{O}$ und $\text{KNO}_3\text{-KOH-H}_2\text{O}$ (14-90 °C)

Parameter	$a_1=p(298.15\text{K})$	a_4
$\Psi_{\text{Na,NO}_3,\text{OH}}$	-0,0100427	0
$\Psi_{\text{K,NO}_3,\text{OH}}$	-0,0169931	0
$\theta_{\text{NO}_3,\text{OH}}$	0,00326377	0,000184831

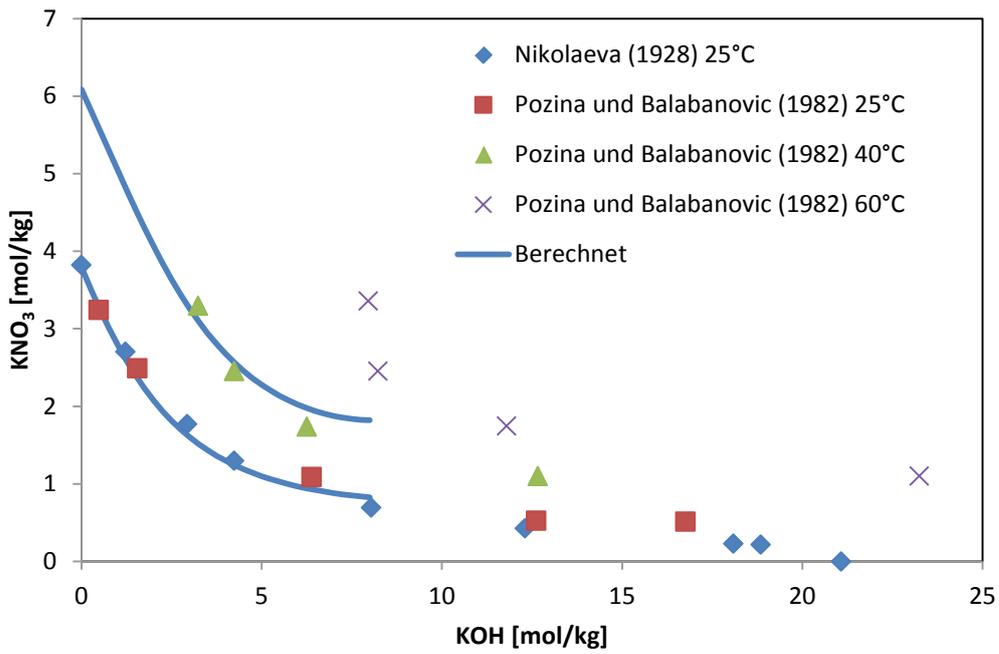


Abb. 4.35: Experimentelle und berechnete Löslichkeiten im System KNO_3 - $\text{KOH-H}_2\text{O}$

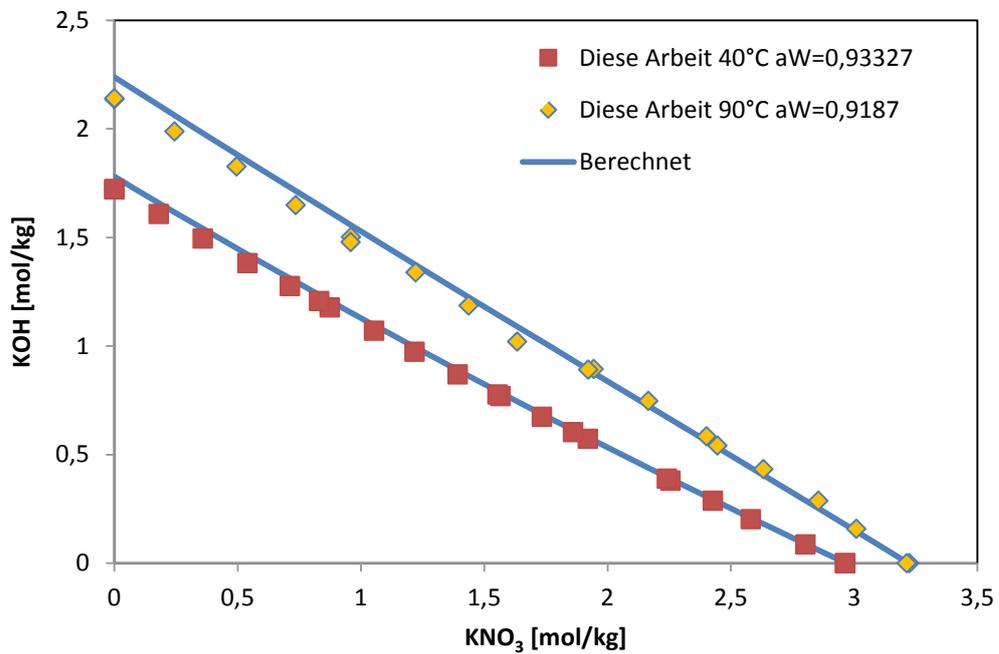


Abb. 4.36 Isoaktive Lösungen im System KNO_3 - $\text{KOH-H}_2\text{O}$ bei 40 und 90 °C

4.2.9 Das System $\text{NaClO}_4\text{-HClO}_4\text{-H}_2\text{O}$

Zu diesem System lagen isopiestic Messungen von Rush und Johnson (1968) vor. Der eine für die Modellierung des Systems notwendige Parameter $\theta_{\text{Na,H}}$ wurde der THEREDA-Datenbasis entnommen. Für den zweiten Parameter ergab sich folgender Wert:

$$\Psi_{\text{H,Na,ClO}_4} = -0,0166563$$

Die Übereinstimmung zwischen berechneten und experimentellen Isoaktivitätslinien ist sehr gut (Abb. 4.38).

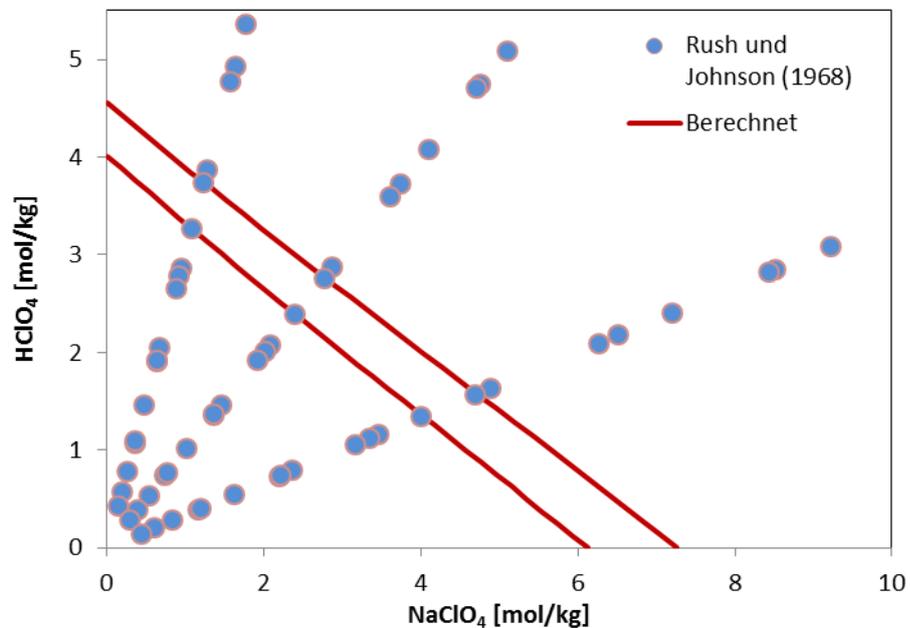


Abb. 4.37 Experimentelle und berechnete Isoaktivitätslinien im System $\text{NaClO}_4\text{-HClO}_4$ bei 25 °C

4.2.10 Das System $\text{NaClO}_4\text{-NaCl-H}_2\text{O}$

Zu diesem System wurden jeweils eine Isoaktivitätslinie für 40, 60 und 90 °C durch Isopiestik bestimmt (Tab. A.23). Alle drei Isoaktivitätslinien zeigen lineares Verhalten. Zusätzlich konnten einige Literaturdaten herangezogen werden (Tab. 4.34).

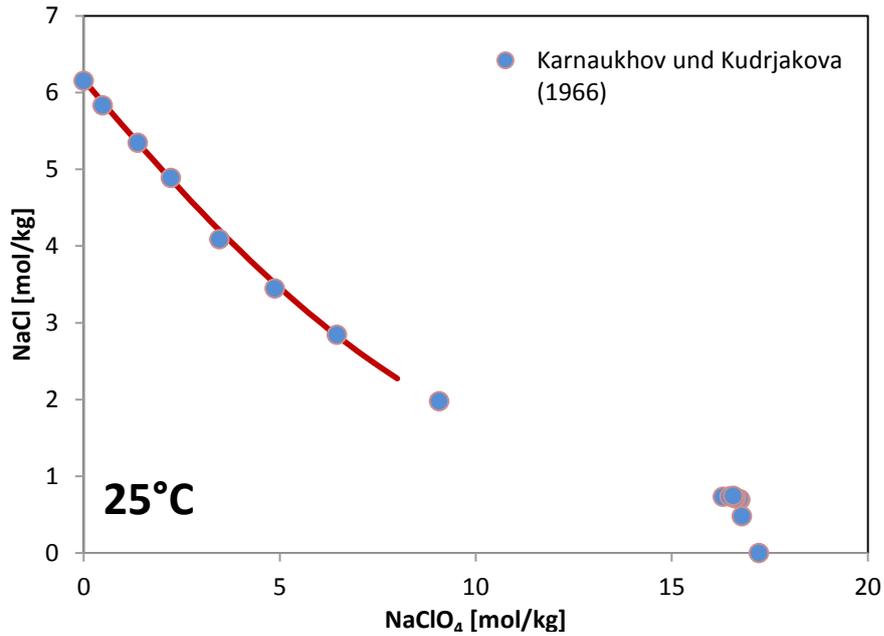


Abb. 4.38 Experimentelle und berechnete Löslichkeiten im System NaClO₄-NaCl-H₂O bei 25 °C

Die experimentellen Daten in diesem System wurden zusammen mit jenen aus dem System LiCl-LiClO₄-H₂O ausgewertet, da sie sich den Parameter $\theta_{\text{Cl,ClO}_4}$ teilen. Lösungen mit einer Na- oder Li-Konzentration über 10 mol/kg wurden ausgeschlossen. Die Übereinstimmung zwischen experimentellen und berechneten Löslichkeiten ist gut (Abb. 4.39).

Tab. 4.34 Literaturdaten zum System NaClO₄- NaCl-H₂O

Quelle	Temperaturbereich [°C]	Anzahl Datenpunkte	Typ
Karnauchov (1958)	20	17	Lösl.
Rumyantseva (1965)	50	16	Lösl.
Karnauchov und Troitsjij (1966)	90	23	Lösl.
Karnaukhov und Kudrjakova (1966)	20	18	Lösl.
Lanier (1965)	25	13	pot.
Downes (1970)	25	27	pot..
Loseva et al. (1982)	40	14	Lösl.

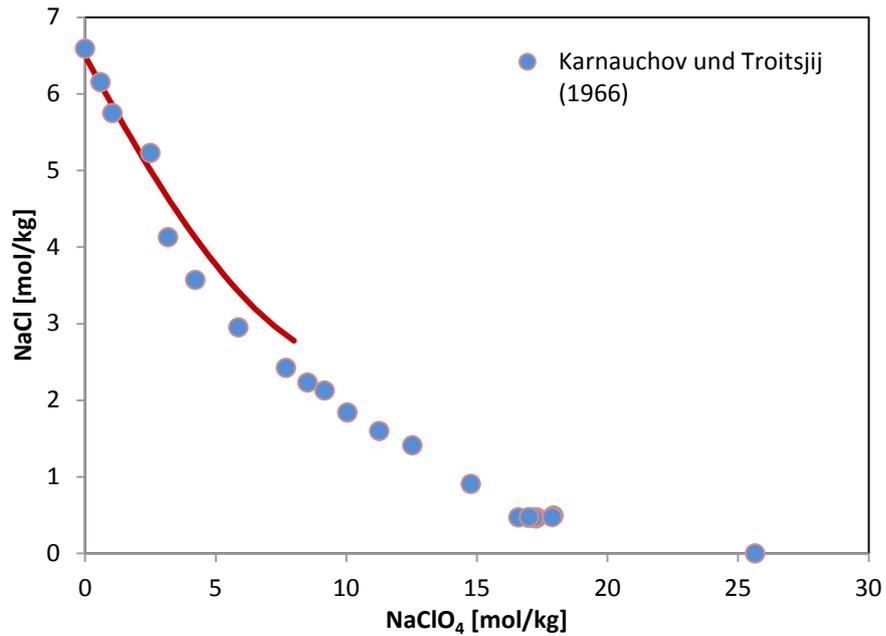


Abb. 4.39 Experimentelle und berechnete Löslichkeiten im System NaClO₄-NaCl-H₂O bei 90 °C

4.2.11 Das System LiClO₄-LiCl-H₂O

Zu diesem System wurden jeweils eine Isoaktivitätslinie für 40, 60 und 90 °C durch Isopestik bestimmt (Tab. A.25). Alle drei Isoaktivitätslinien zeigen lineares Verhalten. Die Löslichkeiten im System wurden von Sundukova et al. (1964) bei 10 bis 40 °C untersucht. Hiervon werden nur die Daten bis 8 mol/kg LiCl verwendet.

Die experimentellen Daten in diesem System wurden zusammen mit jenen aus dem System NaCl-NaClO₄-H₂O ausgewertet, da sie sich den Parameter $\theta_{\text{Cl,ClO}_4}$ teilen. Die berechneten Pitzer-Koeffizienten sind in Tab. 4.35 zusammengefasst. Die Berücksichtigung von Temperaturabhängigkeiten brachte keine Vorteile.

Mit dem neuen Parametersatz erhält man Löslichkeiten, die sehr gut mit den experimentellen Daten übereinstimmen (Abb. 4.41).

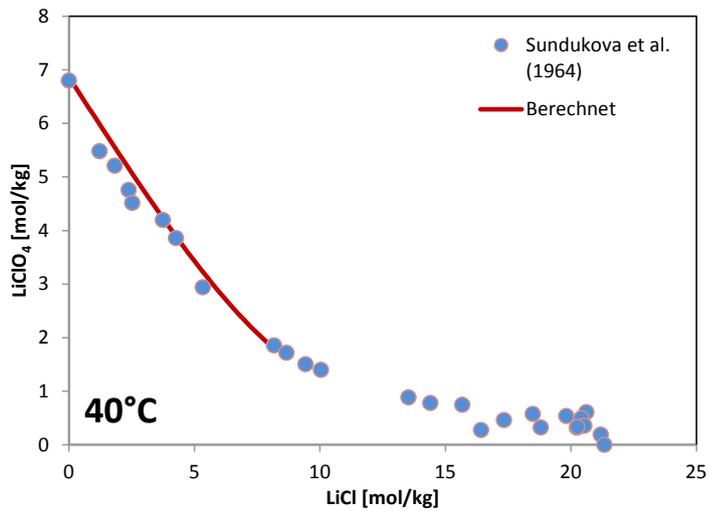
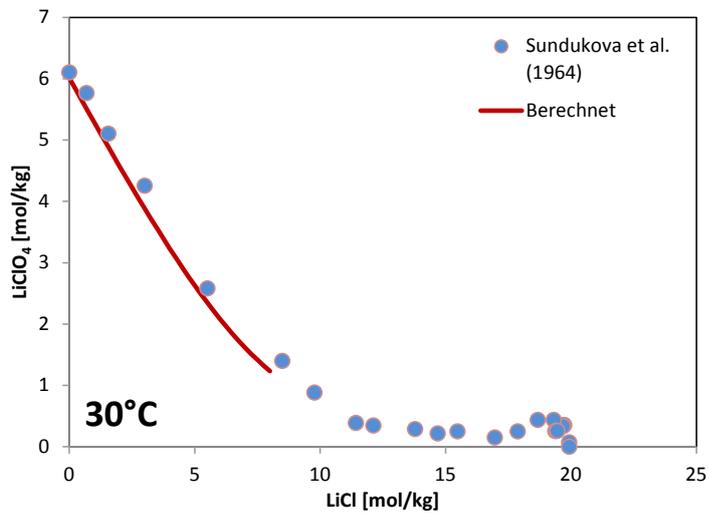
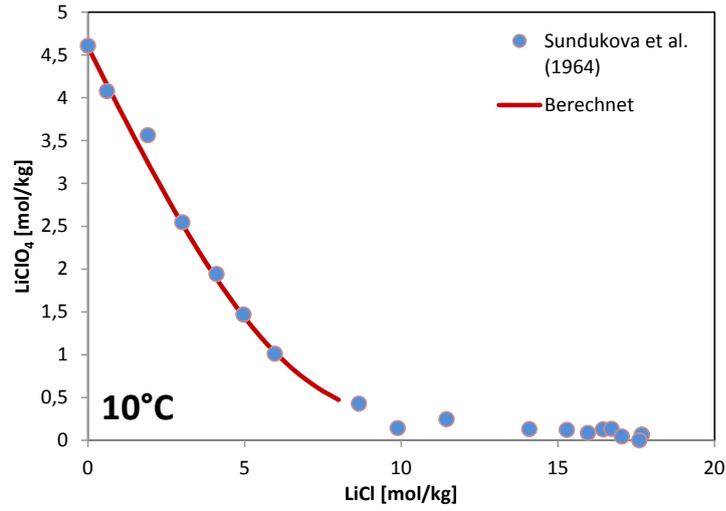


Abb. 4.40 Experimentelle und berechnete Löslichkeiten im System LiCl-LiClO₄-H₂O bei 10 bis 40 °C

Tab. 4.35 Temperaturfunktionen für Ionenwechselwirkungsparameter in den Systemen NaCl-NaClO₄-H₂O und LiCl-LiClO₄-H₂O (14-90 °C)

Parameter	$a_1=p(298.15K)$	a_4
Ψ_{Na,Cl,ClO_4}	-0,00738411	0
Ψ_{Li,Cl,ClO_4}	-0,00470172	0
θ_{Cl,ClO_4}	0,0473132	0

4.2.12 Das System NaClO₄-NaOH-H₂O

Die Bestimmung von Ionenwechselwirkungsparametern beruht auf den von uns isopiestic bestimmten drei Isoaktivitätslinien für 40, 60 und 90 °C (Tab. A.24). Sie sind leicht gekrümmt. Die experimentellen Daten in diesem System wurden zusammen mit jenen aus dem System LiClO₄-LiOH-H₂O ausgewertet, da sie sich den Parameter $\theta_{ClO_4,OH}$ teilen. Die Übereinstimmung zwischen experimentellen und berechneten Isoaktivitätslinien ist sehr gut (Abb. 4.42).

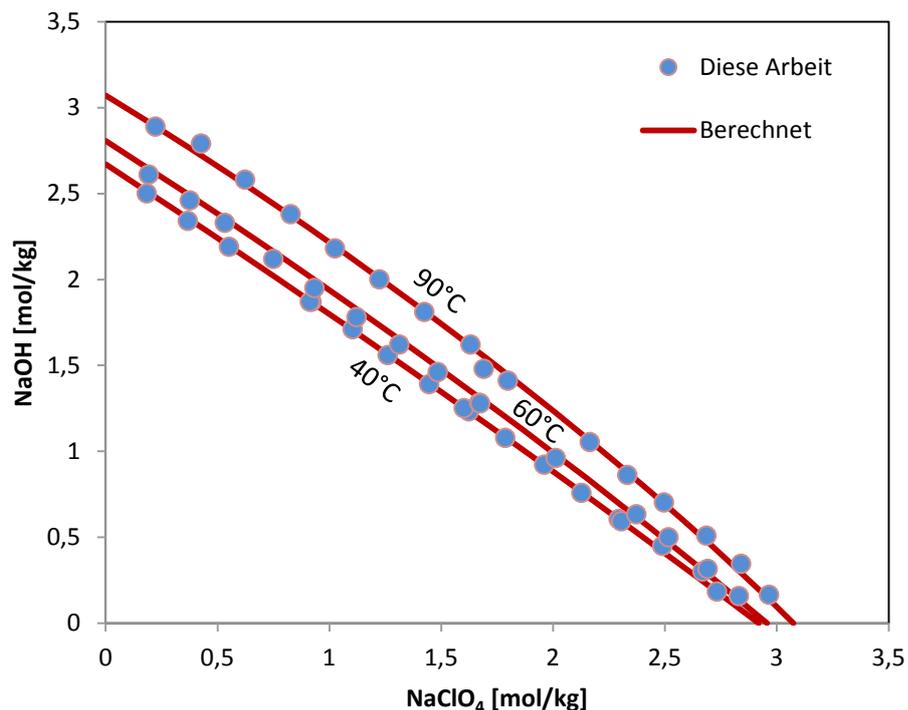


Abb. 4.41 Experimentelle und berechnete Löslichkeiten im System NaClO₄-NaOH-H₂O bei 40 bis 90 °C

4.2.13 Das System $\text{LiClO}_4\text{-LiOH-H}_2\text{O}$

Zu diesem System wurden jeweils eine Isoaktivitätslinie für 40, 60 und 90 °C durch Isopestik bestimmt (Tab. A.26). Alle drei Isoaktivitätslinien zeigen lineares Verhalten. Weitere experimentelle Daten lagen nicht vor. Die experimentellen Daten in diesem System wurden zusammen mit jenen aus dem System $\text{NaClO}_4\text{-NaOH-H}_2\text{O}$ ausgewertet, da sie sich den Parameter $\theta_{\text{ClO}_4,\text{OH}}$ teilen. Tab. 4.36 zeigt die auf dieser Basis ermittelten Pitzer-Koeffizienten. Obwohl die Experimente nur bei 40 °C und höher vorlagen, kann in guter Näherung davon ausgegangen werden, dass die Parameter auch bei 25 °C anwendbar sind. Mit den neuen Parametern lassen sich Isoaktivitätslinien berechnen, die von den experimentellen nur sehr wenig abweichen (Abb. 4.43).

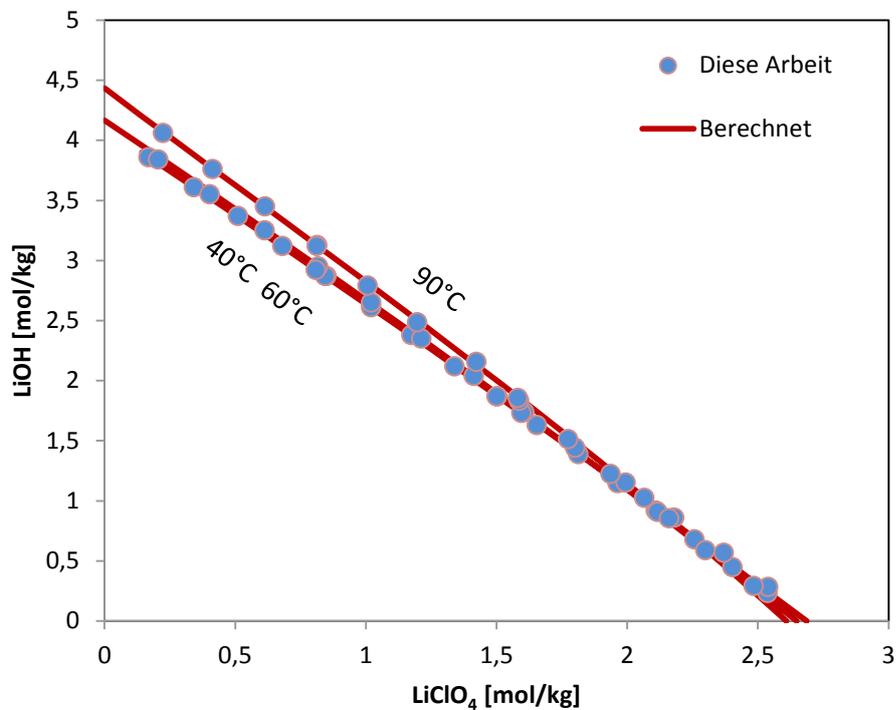


Abb. 4.42 Experimentelle und berechnete Löslichkeiten im System $\text{LiClO}_4\text{-LiOH-H}_2\text{O}$ bei 40 bis 90 °C

Tab. 4.36 Temperaturfunktionen für Ionenwechselwirkungsparameter in den Systemen NaClO₄-NaOH-H₂O und LiClO₄-LiOH-H₂O (40 - 90 °C)

Parameter	a ₁ =p(298.15K)	a ₄
Ψ _{Na,ClO₄,OH}	0,0109559	0,000349062
Ψ _{Li,ClO₄,OH}	-0,00551368	0,000486262
θ _{ClO₄,OH}	-0,0477289	-0,00219016

4.2.14 Das System NaClO₄-Na₂CO₃-H₂O

Für dieses System wurden Löslichkeitsversuche bei 40 und 60 °C durchgeführt (Tab. 4.37). Die Ergebnisse bei 40 °C lagen deutlich unter den Literaturwerten und den experimentellen Werten bei 60 °C. Sie wurden daher verworfen. Die experimentellen Werte bei 60 °C sind in Tab. 4.37 zusammengefasst.

Tab. 4.37 Ergebnisse des Löslichkeitsversuch im System NaClO₄-Na₂CO₃-H₂O bei 60 °C

NaClO ₄ [mol/kg]	Na ₂ CO ₃ [mol/kg]
0	3,88
0,54	3,77
1,23	4,41
1,62	3,73
2,02	3,32
2,80	3,00
3,26	2,81
3,90	2,52
4,96	2,82
5,10	2,32

Weitere geeignete experimentelle Daten sind Untersuchungen der Dissoziation von Hydrogencarbonat in Carbonat in NaClO₄-Lösungen. Auf diesem Weg haben erstmals Fanghänel et al. (1996) und später auch Grenthe et al. (1997) Wechselwirkungskoeffizienten bestimmt.

Da die von uns verwendeten binären Parameter aber von jenen in den beiden zitierten Arbeiten abwichen, mussten wir die ternären Wechselwirkungsparameter erneut bestimmen. Für die Modellierung dieses Systems (Na-H-CO₃-HCO₃-ClO₄) werden neben den binären Parametern die ternären Wechselwirkungsparameter θ_{ClO₄,CO₃} und Ψ_{Na, ClO₄,}

CO_3 benötigt. Da unter den experimentellen Bedingungen Carbonat, Hydrogencarbonat und Wasserstoff (H^+) jeweils nur in kleinen Konzentrationen auftreten, können die Wechselwirkungen zwischen diesen drei Spezies vernachlässigt werden.

Grenthe et al. (1997) leiteten Werte für diese beiden Parameter beispielhaft aus Messungen der Kohlensäuregleichgewichtes in NaClO_4 -Lösungen ab, verwiesen aber auf die Notwendigkeit, weitere Messdaten heranzuziehen.

Die Auswertung der Messdaten des Kohlensäuregleichgewichtes erfolgt für Carbonat und Hydrogencarbonat gemeinsam. Die folgende Abb. 4.44 zeigt, dass die Löslichkeit von Thermonatrit sehr gut mit den neu erhaltenen Parametern (Tab. 4.39) beschrieben werden kann.

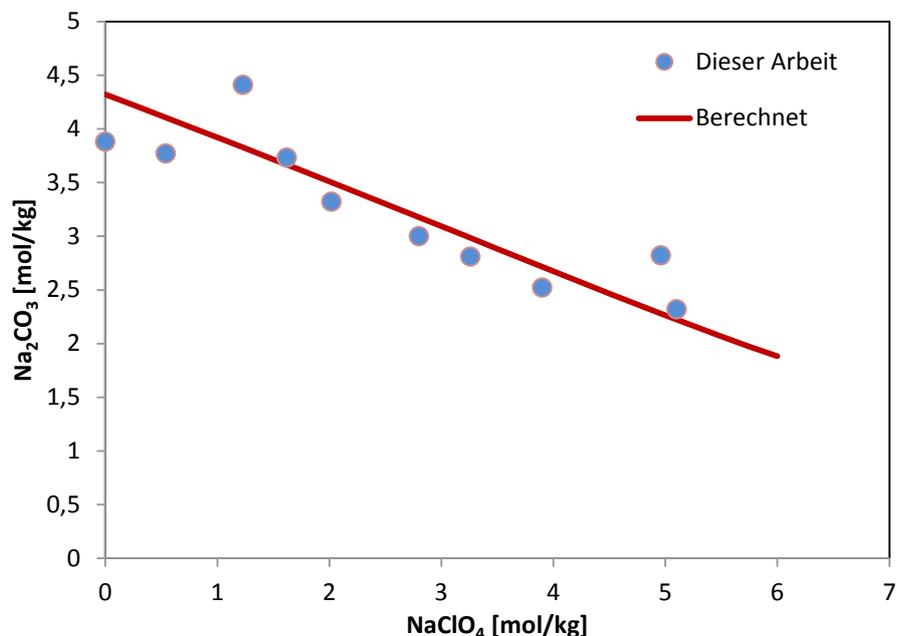


Abb. 4.43 Experimentelle und berechnete Löslichkeiten im System NaClO_4 - Na_2CO_3 - H_2O bei 60°

4.2.15 Das System NaClO_4 - NaHCO_3 - H_2O

Für dieses System wurden Löslichkeitsversuche bei 40 und 60°C durchgeführt. Die Ergebnisse bei 40°C lagen bei reinen NaHCO_3 -Lösungen deutlich über den Literaturwerten. Sie wurden daher verworfen. Die experimentellen Werte bei 60°C sind in Tab. 4.38 zusammengefasst.

Die Auswertung der Messdaten des Kohlensäuregleichgewichtes erfolgte für Carbonat und Hydrogencarbonat gemeinsam, da die zuvor erwähnte Bestimmung der Dissoziationskonstanten von Hydrogencarbonat beide Ionen enthielt. Die berechneten Parameter finden sich in Tab. 4.36. Für den betrachteten Temperaturbereich waren keine Temperaturterme erforderlich.

Berechnete und experimentelle Löslichkeiten liegen gut übereinander (Abb. 4.45). Auch das Dissoziationsgleichgewicht zwischen Hydrogencarbonat und Carbonat wird in NaClO₄-Lösungen gut von dem erstellten Modell wiedergegeben (Abb. 4.46).

Tab. 4.38 Ergebnisse des Löslichkeitsversuch im System NaClO₄-NaHCO₃-H₂O bei 60 °C

NaClO ₄ [mol/kg]	NaHCO ₃ [mol/kg]
0,00	1,88
0,83	1,35
1,63	1,05
2,30	0,80
3,20	0,42
3,78	0,39
4,47	0,36
5,29	0,11

Tab. 4.39 Temperaturfunktionen für Ionenwechselwirkungsparameter in den Systemen NaClO₄-NaHCO₃H₂O und NaClO₄-Na₂CO₃H₂O (25-60 °C)

Parameter	a ₁ =p(298.15K)	a ₄
Ψ _{Na,ClO4,CO3}	-0,0260677	0
Ψ _{Na,ClO4,HCO3}	-0,041423	0
θ _{ClO4,CO3}	0,220308	0
θ _{ClO4,HCO3}	0,196721	0

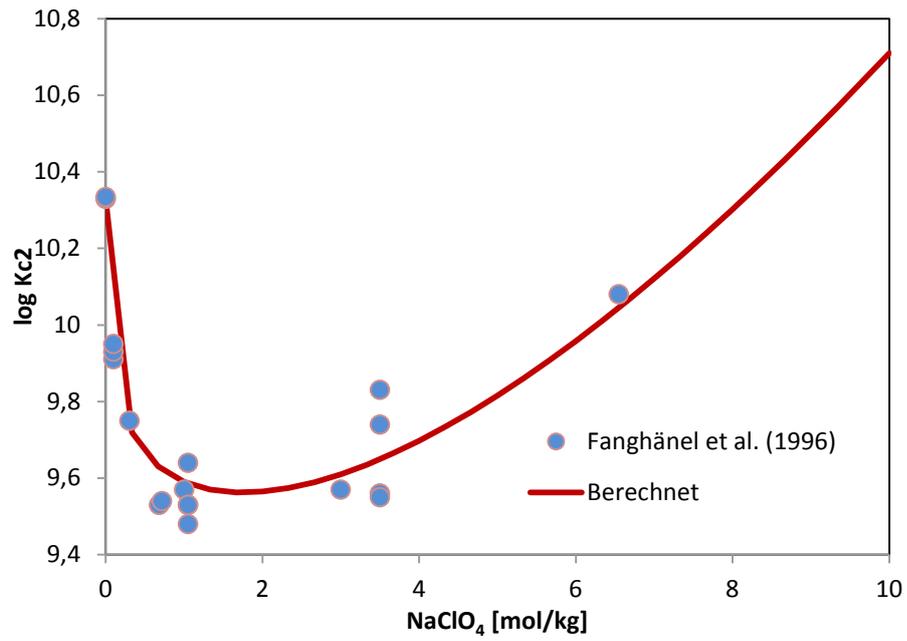


Abb. 4.44 Experimentelle und berechnete Löslichkeiten im System NaClO₄-NaHCO₃-H₂O bei 60 °C

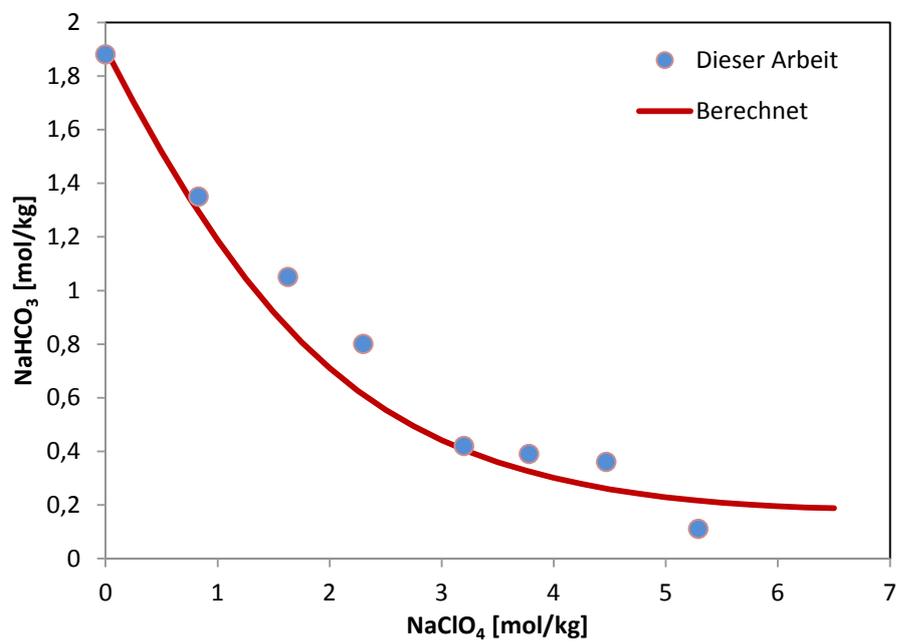


Abb. 4.45 Experimentelle und berechnete Säuredissoziations-Konstanten der Kohlensäure (log K_{c2})

5 Werkzeuge zur Unsicherheits- und Sensitivitätsanalyse geochemischer Gleichgewichtsmodellierungen

5.1 Ungewissheiten in der geochemischen Gleichgewichtsmodellierung

Rechnergestützte geochemische Modellierungen sind zu einem unverzichtbaren Werkzeug zur Prognose von Schadstoffmobilisierungs- und Ausbreitungsprozessen geworden. Sie werden inzwischen, alleinstehend oder in Kopplung mit 1D/2D/3D-Transportprogrammen, regelmäßig dazu eingesetzt, um die geochemischen Prozesse in der Umgebung von bestehenden oder geplanten Abfallablagerungen zu beurteilen (z. B. Bessinger et al. 2012, Grambow et al. 2014, Ngo et al. 2014).

Während der Umgang mit entsprechenden Rechencodes (z. B. EQ3/6, ChemApp, Geochemist's Workbench oder PHREEQC) mittlerweile zum Alltag geochemisch tätiger Wissenschaftler gehört, haben Maßnahmen zur Qualitätssicherung der hiermit durchgeführten Modellierungen noch nicht den gleichen Verbreitungsgrad gefunden. Häufig wird zu wenig beachtet, dass die herangezogenen physikalisch-chemischen Modelle, die verwendeten aufgabenspezifischen Systemgrößen (z. B. Volumina, Massen, Ausgangskonzentrationen) und auch die eingesetzten thermodynamischen Daten (z. B. Löslichkeitskonstanten, Komplexbildungskonstanten) mit einer gewissen konzeptionellen oder numerischen Unbestimmtheit (oder Unsicherheit) behaftet sind. Jede dieser Unsicherheiten trägt bei der Modellierung zur Unsicherheit des Modellierungsergebnisses bei. Über die Größe der insgesamt resultierenden Ergebnisunsicherheit lässt sich a priori keine Aussage treffen. Ohne Kenntnis dieser Unsicherheit ist das einfache Modellierungsergebnis nur von eingeschränktem Wert: Es stellt lediglich einen Orientierungspunkt innerhalb eines zunächst unbekanntem Vertrauensbereiches dar. Ob dieser Vertrauensbereich ggf. vorher gesetzte Kriterien (z. B. Konzentrations-Grenzwerte) erreicht oder gar beträchtlich überschreitet, lässt sich durch eine einfache Rechnung mit diskretem Ergebniswert nicht beurteilen.

Sicherheitsrelevante Modellierungsaussagen mit hohem Anspruch auf Verlässlichkeit sollten daher stets ein qualifiziertes Modellierungsergebnis enthalten, das auf Methoden der Unsicherheits- und Sensitivitätsanalysen (USA) beruht. Es umfasst neben dem auf der Grundlage der unsicheren Eingangsfaktoren ermittelten Mittelwert oder wahrscheinlichstem Wert der Modellierung einen gut charakterisierten Vertrauensbereich

und gegebenenfalls noch Angaben zu den Faktoren, die am stärksten zur Ergebnisunsicherheit beitragen.

Ein für das Bundesamt für Strahlenschutz durchgeführtes Projekt hat gezeigt, welchen Einfluss die Unsicherheiten relevanter Modellgrößen auf die Modellaussage haben können (Hagemann et al. 2009). Als Basis diente das geochemische Rechenprogramm EQ3/6 (Version 7.2c), für das eine Windows-basierte Programmsteuerung und statistische Vorbereitungs- und Auswerteprogramme entwickelt wurden. Für den Fall eines deutschen Kalisalzlagers wurde dabei geprüft, in welchem Ausmaß zufließende Salzlösungen zu einer Korrosion eingebrachter Betonbauwerke führt. Unsicherheiten bezüglich der vorhandenen Stoffmengen, der Zusammensetzung der Reaktionspartner oder der für die thermodynamischen Rechnungen benötigten Parameter erzeugten eine signifikante Varianz bei den jeweiligen Modellaussagen (Abb. 5.1).

Die allgemeine Implementierung von USA-Methoden in Modellierungsprojekten scheidet bislang jedoch am Fehlen geeigneter und einfach zu bedienender Kopplungen zwischen geochemischen Rechencodes mit USA-Programmen. Das erwähnte Beispielprojekt war noch mit beträchtlicher Handarbeit verbunden, die nur mit großem Aufwand auf andere Modellierungsaufgaben übertragen werden konnte.

Für Teilaspekte geochemischer Modellierungen kann die in Schweden entwickelte Programmgruppe SENVAR, UNCCON und LJUNGSKILE herangezogen werden (Ekberg und Ödegaard-Jensen, 2004). Die einzelnen Komponenten beschränken sich jedoch auf die Behandlung verdünnter Lösungen. Aufgabe der Programme ist die Berechnungen von Unsicherheiten und Vertrauensbereichen für Speziationsdiagramme (LJUNGSKILE) und Phasenlöslichkeiten (UNCCON) und die dazugehörige statistische Auswertung (SENVAR). Reaktionspfadrechnungen und die Behandlung salinärer Systeme sind hiermit nicht möglich.

Das von AMPHOS entwickelte Programm MCPHreeqc (letzte verfügbare Version 2.0) geht den Weg weiter und ergänzt den Rechencode PHREEQC mit einem Rahmen, der Unsicherheits- und Sensitivitätsanalysen für geochemische Modellierung ermöglicht (de Vries et al. 2012). Es setzt aber die Installation verschiedener anderer Software (u. a. Python) voraus und ist auf den Code PHREEQC beschränkt, der keine Reaktionspfadrechnungen zulässt.

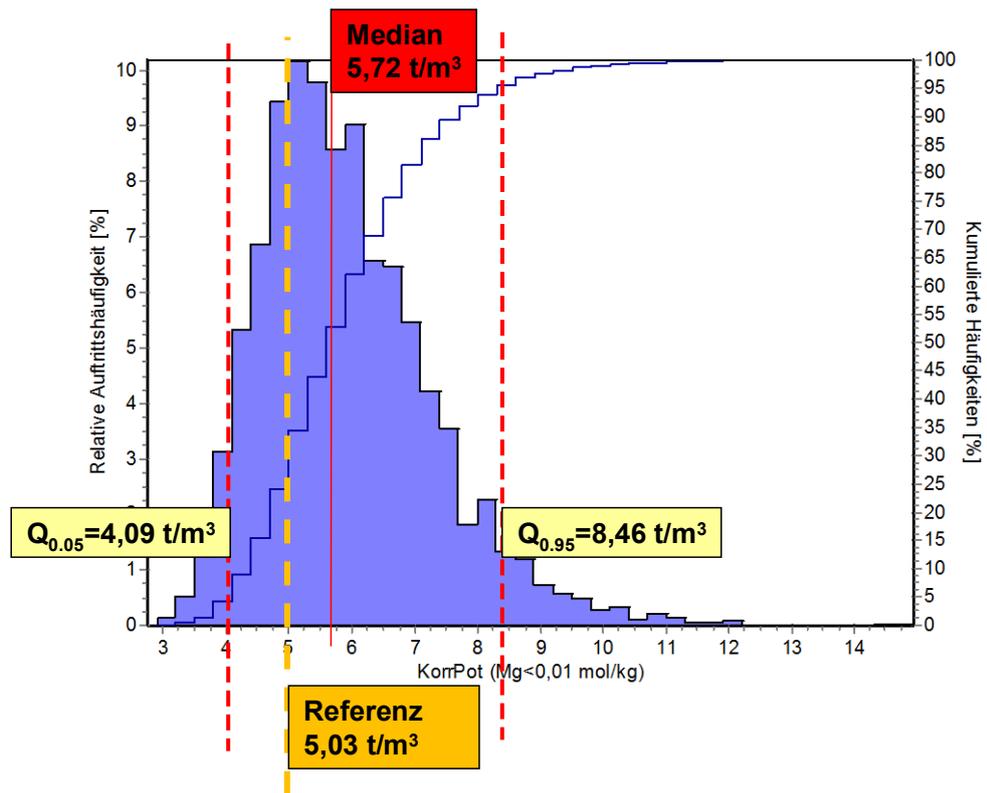


Abb. 5.1 Unsicherheitsanalyse zur Prognose des Korrosionspotentials magnesiumhaltiger Salzlösungen für Salzbeton

Neben diesen auf die geochemische Modellierung zugeschnittenen Lösungen existieren eine Reihe Codes und Bibliotheken, die allgemeine Aufgaben der Unsicherheits- und Sensitivitätsanalyse erledigen können. Auf statistischer Seite sind sehr umfangreich mit Funktionen und Werkzeugen ausgestattet und es ist grundsätzlich möglich, sie für jede Art von Modellierungsprogrammen einzusetzen. Zu diesen Programmen gehören das von GRS entwickelte SUSANA (z. B. in Bracke et al. 2009) oder die Programmbibliothek SIMLAB (JRC-IPSC⁵). Während diese Ansätze auf der einen Seite eine große Freiheit bezüglich statistischer Auswertungen bieten, ist der Aufwand zur Problemdefinition und zur Ankopplung an den geochemischen Code beträchtlich. Er lohnt sich immer dann, wenn die Modellerstellung selbst bereits sehr aufwändig ist und die Ankopplung an den USA-Code ein eigenes Arbeitspaket ausmacht. Dies ist zum Beispiel bei Klimamodellen oder Stoffausbreitungsmodellen im Rahmen von Langzeitunsicherheitsanalysen der Fall. Bei einfachen geochemischen Modellrechnungen steht

⁵ Joint Research Center – Institute for the Protection and the Security of the Citizen. <http://ipsc.jrc.ec.europa.eu/?id=756>

der Aufwand zur Ankopplung in keinem sinnvollen Verhältnis zur eigentlichen geochemischen Modellierung.

5.2 Zielsetzung

Ziel war es, ein Werkzeug zur Verfügung zu stellen, mit dem man schnell und mit grundlegenden statistischen Kenntnissen zu Aussagen über die Unsicherheit bzw. Vertrauensbereiche geochemischer Modellaussagen kommt. Hierfür werden integrierte Programm-Module entwickelt, die aufbauend auf gängigen Programmen der geochemischen Modellierung eine weitgehende Automatisierung der wichtigen Arbeitsschritte der Unsicherheitsanalyse ermöglichen.

5.3 Übersicht über die Programmstruktur des Softwarepakets zur Unsicherheitsanalyse EQBlitz 2014

5.3.1 Verwendete Programmiersprache, Historie, Bibliotheken, Betriebssysteme

Als Ausgangsbasis für die weiteren Entwicklungsarbeiten diente das Programm EQBlitz, das innerhalb der GRS als Steuerinstrument für den geochemischen Programmcode EQ3/6 entwickelt worden war. Dieses Ursprungsprogramm wurde in Teilen komplett neu geschrieben und funktionell erheblich erweitert, um Aufgaben der Unsicherheitsanalyse übernehmen zu können und zudem weitere geochemische Programmcodes steuern zu können. Das Ergebnis ist EQBlitz 2014 – EQUINOX. Es wurde vollständig in der Programmiersprache Delphi (Entwicklungsplattform Embarcadero XE4) entwickelt. Für Spezialfunktionen wurde dabei auf externe Programmkomponenten und Bibliotheken zurückgegriffen. Für numerische Aufgaben auf die Funktionsbibliothek MtxVec (DewResearch), mit dem besonders der Umgang mit Vektoren und Matrizen vereinfacht wird. Es enthält außerdem Funktionen zur Erstellung von Zufallszahlen nach verschiedenen Schemata. Bei den visuellen Komponenten sollten besonders die Komponenten vom TMS Software erwähnt werden, deren Stärke im Bereich von Tabellen liegt. Graphiken werden mit der TeeChart-Komponente von Steema erstellt.

EQBlitz 2014 läuft auf Windows-Betriebssystemen ab Windows XP. Zusätzlich zum Programm und einigen Initialisierungs- und Vorlagedateien ist nur die Installation einiger Bibliotheken (DLLs) im System-Ordner notwendig. Naturgemäß kann EQBlitz 2014 nur dann sinnvoll arbeiten, wenn zumindest ein geochemischer Rechencode installiert ist. Derzeit unterstützt EQBlitz 2014 die Codes PHREEQC (Version 3.1) sowie Geochemist's Workbench (Version 9 und höher). Andere Programmversionen wurden bislang nicht getestet, jedoch verläuft die Kommunikation zwischen EQBlitz 2014 und den Code über Schlüsselwörter, die auch in vielen älteren Versionen der beiden genannten Codes schon verwendet wurden. Es ist daher davon auszugehen, dass einer Verwendung nichts entgegensteht. Für EQ3/6 (Version 8.0a) sind nur einfache geochemische Rechnungen aber keine Unsicherheitsanalysen möglich.

5.3.2 Programm-Module und -Ablauf

EQBlitz 2014 ist aus insgesamt sechs automatisch ineinander greifenden Programmmodulen aufgebaut, die den Anwender von der Definition des Rechenproblems bis zum Reporting begleiten und unterstützen (Abb. 5.2).

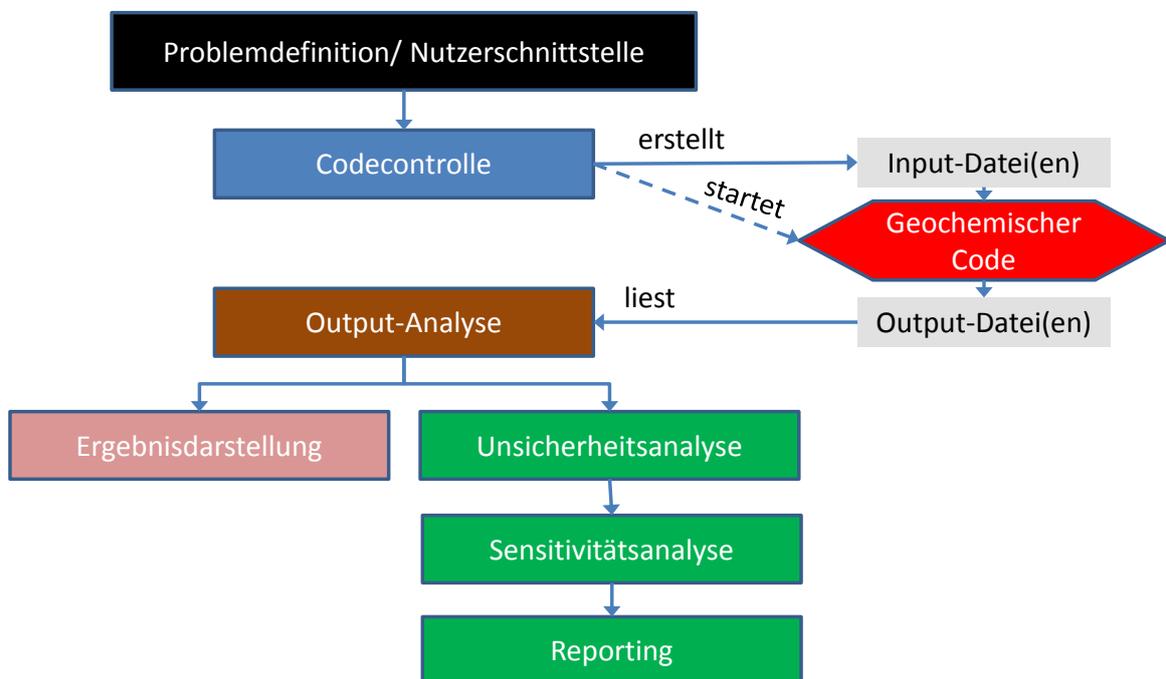


Abb. 5.2 Programmmodule in EQBlitz 2014

Für den Nutzer ist zunächst die Definition des Rechenproblems von besonderem Interesse. Hier wird festgelegt, welcher geochemische Prozess modelliert werden soll. Typischerweise handelt es sich um eine Reaktion einer Lösung mit einem oder mehreren festen Phasen. Die Komponenten der Lösung und die Festphasen lassen sich dabei aus einer zuvor ausgewählten codespezifischen Parameterdatei auswählen. Weitere Randbedingungen sind der anfängliche pH-Wert, das Redoxpotential oder anstehende Gasdrücke.

Für die Größen Lösungskonzentrationen und Reaktanden lassen sich nun Unsicherheiten quantitativ festlegen. Dies erfolgt über die Definition von Wahrscheinlichkeitsdichtefunktionen, die zuvor aus statistischen Informationen abgeleitet werden müssen. In gleicher Weise lassen sich Unsicherheiten auch für thermodynamische Parameter wie Löslichkeitskonstanten, Komplexbildungskonstanten oder Ionenwechselwirkungskoeffizienten festlegen.

Eine Unsicherheitsanalyse ist nur möglich, wenn zuvor festgelegt wird, anhand welcher Zielgröße die Analyse erfolgen soll. Bei einer geochemischen Gleichgewichtsrechnung kommen hierfür eine Vielzahl von Größen in Betracht, so zum Beispiel die Konzentration eines Elements bei einem bestimmten Reaktionsfortschritt, der Reaktionsfortschritt bis zur Sättigung einer bestimmten Phase oder der Zeitpunkt des Verschwindens von Wasser. Der Nutzer muss mindestens eine, kann aber auch mehrere Zielgrößen auswählen.

Der Nutzer legt nun fest, auf welche Weise welche Anzahl von Stichproben erzeugt werden soll. Entsprechend der definierten Wahrscheinlichkeitsdichtefunktionen werden nun variierte Input-Faktoren erzeugt und zwischengespeichert. Die Anzahl der Stichproben entspricht jeweils auch die Anzahl der durchzuführenden geochemischen Rechnungen.

Die Ansteuerung der geochemischen Rechen-codes erfolgt über ein eigenes Modul. Dieses wandelt die vom Nutzer gemachten Angaben zum geochemischen Rechenproblem in codespezifisch formatierte Input-Informationen um. Derzeit erfolgt die Kommunikation zwischen EQBlitz und den Codes über Input-Files. Diese haben den Vorteil besser dokumentierbar zu sein als die auch bei einigen Codes mögliche Kommunikation über direkte Programmaufrufe. Für jeden variierten Input-Faktor wird für jede einzelne Rechnung ein neuer, variiertes Wert verwendet. Je Rechnung werden alle variablen Input-Faktoren gleichzeitig variiert.

Beide verwendeten Codes (PHREEQC und GWB) sind in der Lage mehrere (N) Rechnungen hintereinander mit nur einem Input-File auszuführen. Die Codes werden nun über einen Kommandozeilen-Aufruf gestartet. GWB erzeugt daraufhin N Output-Files. Bei PHREEQC wird ein einziges großes Output-File erzeugt.

Die Outputdateien werden nun im Hinblick auf gewählte Zielgrößen analysiert. Aus den je Rechnung bis zu mehreren Gigabyte großen Output-Dateien werden nur diejenigen Werte extrahiert, die für die Unsicherheitsanalyse notwendig sind. Alle anderen Informationen gehen zwar nicht in die Auswertung ein, bleiben aber für spätere Analyse erhalten.

Die extrahierten Zielgrößen werden nun einer Unsicherheitsanalyse unterzogen. Dabei werden statistische Informationen wie Median und Mittelwert, Vertrauensbereiche und Standardabweichungen berechnet. Die Werte erlauben eine zuverlässige Qualifizierung der berechneten Ergebnisse in Bezug auf die variierten Input-Faktoren.

Die anschließende Sensitivitätsanalyse setzt die variablen Input-Faktoren und die Zielgrößen in Beziehung zueinander. Analysiert wird hier in welcher Weise und wie stark sich die Unsicherheit der Input-Faktoren auf die Unsicherheit der Zielgrößen auswirkt. Dies erfolgt auf mehreren Wegen. Eine visuell sehr eingängige Methode ist die Auftragung der Zielgrößen über jeweils einem Input-Faktor in Streudiagrammen. Weitere Methoden sind Korrelationsanalyse, einfache Regressionsanalyse und schrittweise Regressionsanalyse. Letztere erlaubt eine quantitative Aufteilung der Ergebnisunsicherheit auf die einzelnen Faktoren, so dass auf einem Blick erkennbar wird, welche Faktoren wesentlich.

Am Ende der statistischen Analysen wird ein Bericht erstellt, der alle wesentlichen Informationen des gesamten Rechenlaufs von Problemdefinition bis Sensitivitätsanalyse zusammenfasst und dokumentiert.

Daneben werden auch alle variierten Faktoren, die extrahierten Zielgrößen und die Ergebnisse der statistischen Analysen in Tabellenform (Excel) abgelegt und gespeichert.

Alle beschriebenen Programmteile greifen automatisch ineinander. Ist das geochemische Rechenproblem und die Wahrscheinlichkeitsdichtefunktionen definiert, kann der Start der geochemischen Rechencodes erfolgen. Alle folgenden Schritte bis einschließlich der Reporterstellung erfolgen ohne weiteres Zutun.

5.4 Programminstallation und Programmstart

Die Installation des Programms erfolgt zunächst durch Kopieren der zur Verfügung gestellten Programmdateien in ein neues Verzeichnis nach freier Wahl des Anwenders. Wichtig ist, dass dabei auch die mitgelieferten Bibliotheken (*.dll) mit in das Arbeitsverzeichnis kopiert werden, sonst ist ein Programmstart von EQBlitz 2014 nicht möglich. Über die Ini-Datei EQBlitz.ini sind dem Programm nun die Verzeichnisse der genutzten geochemische Rechencodes, die bevorzugten Standard-Parameterdateien und die Arbeitsverzeichnisse mitzuteilen. Tab. 5.1 gibt einen Überblick über die möglichen Einträge.

Das Programm startet durch Aufruf der Datei EQBlitz.exe. Es öffnet sich die zentrale Nutzeroberfläche, von der aus alle Programmfunktionen angesteuert werden können (Abb. 5.3).

Tab. 5.1 Einträge in der Datei EQBlitz.ini

Eintrag in INI-Datei	Erläuterung
EQProgVerz8	Verzeichnis, in dem sich die EQ3/6-Anwendungen befinden. Üblicherweise im Unterverzeichnis \bin der EQ3/6-Installation
Eq36ParaVerz	Verzeichnis, in dem sich die EQ3/6-Parameterdateien befinden. Üblicherweise im Unterverzeichnis \DB der EQ3/6-Installation
EQStandardData0	EQ3/6-Parameterdatei, die beim Programmstart von EQBlitz oder bei erneuter Auswahl von EQ3/6 als geochemischer Rechencode standardmäßig geladen wird.
GWBProgVerz	Verzeichnis, in dem sich die Geochemists-Workbench-Anwendungen befinden. Üblicherweise das Hauptverzeichnis der GWB-Installation
GWBDDBVerz	Verzeichnis, in dem sich die GWB-Parameterdateien befinden. Üblicherweise im Unterverzeichnis \Gtdata der GWB-Installation
GWBStandardDB	GWB-Parameterdatei, die beim Programmstart von EQBlitz oder bei erneuter Auswahl von GWB als geochemischer Rechencode standardmäßig geladen wird.
PHREEQCProgVerz	Verzeichnis, in dem sich die PHREEQC -Anwendungen befinden. Üblicherweise das Unterverzeichnis bin\Release der PHREEQC-Installation
PHREEQCDBVerz	Verzeichnis, in dem sich die PHREEQC -Parameterdateien befinden. Üblicherweise im Unterverzeichnis \database der PHREEQC -Installation
PHREEQCStandardDB	PHREEQC -Parameterdatei, die beim Programmstart von EQBlitz oder bei erneuter Auswahl von PHREEQC als geochemischer Rechencode standardmäßig geladen wird.
StdArbeitsverzeichnis	Standard-Arbeitsverzeichnis, in dem bevorzugt Inputdateien und Rechenergebnisse abgelegt werden sollen.

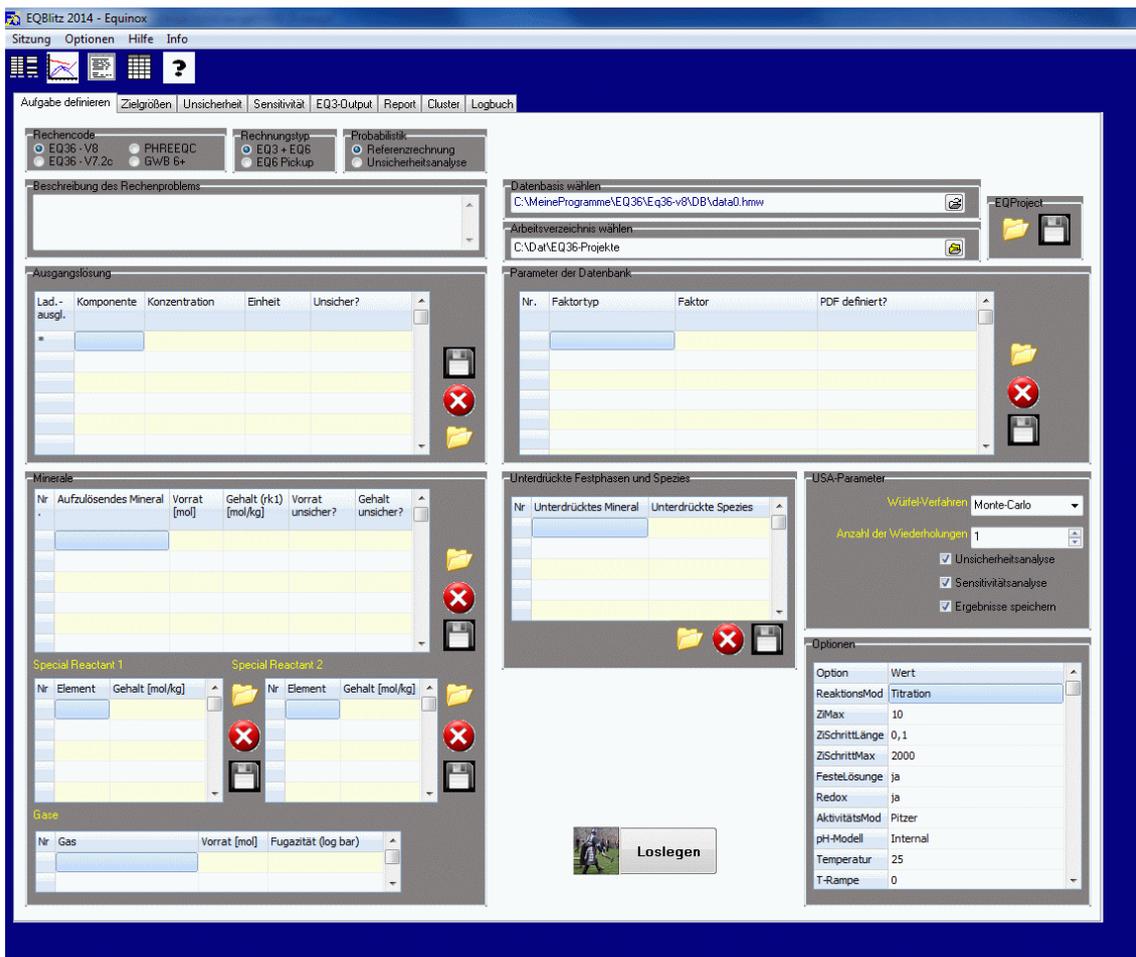


Abb. 5.3 Startbild von EQBlitz 2014

5.5 Definition des geochemischen Rechenproblems über Input-Faktoren

5.5.1 Auswahl der Rechencodes und der Parameterdatei

Als erste Aktion sollte der Benutzer im Feld „Rechencode“ den geochemischen Rechencode auswählen, mit dem die Rechnung durchgeführt werden soll. Grundsätzlich kann der Nutzer die Codes in Tab. 5.2 nutzen. Auch wenn nur die jeweils angegebenen Programmversionen getestet worden sind, so ist es wahrscheinlich, dass auch andere Versionen ansteuerbar sind. Die wesentlichen Formate und Schlüsselwörter der Input- und Output-Datei sind nach Erfahrung der Autoren über viele Programmversionen hinweg gleich geblieben. Für EQ3/6 gilt die Einschränkung, dass derzeit keine Unsicherheitsanalysen möglich sind. Hier wird auch nur die Programmversion 8.0a unterstützt. Die frühere Versionen 8.0 wird wegen eines Fehlers im EQ3/6-Programmcode nicht mehr zur Anwendung empfohlen, die Versionen 7.2 haben eine etwas andere

Formatierung der Input-Files und Parameterdateien und sind ohne weiteres nicht unter Windows XP und neueren Windows-Versionen lauffähig.

Tab. 5.2 Unterstützte Programme und Versionen in EQBlitz 2014

Code	Getestete Version	Hersteller
EQ3/6	8.0a	Lawrence Livermore National Laboratory
Geochemist's Workbench	9.0	Aqueous Solutions LLC
PHREEQC	3.1.2	United States Geological Survey (USGS)

Je nach gewähltem Rechencode wird nun standardmäßig die bevorzugte Parameterdatei geladen, die in der INI-Datei genannt worden ist. Natürlich kann im Dialogfeld „Datenbasis wählen“ auch eine andere Datei ausgesucht werden. Wird eine Parameterdatei geladen, so extrahiert EQBlitz alle wesentlichen Informationen, die für die Definition eines Rechenproblems notwendig sind (Tab. 5.3). Grundsätzlich sollte nur eine solche Parameterdatei eingesetzt werden, die für das Rechenproblem tatsächlich auch geeignet ist, also unter den gewählten geochemischen Randbedingungen anwendbar und in der Lage ist, die auftretenden Prozesse ausreichend präzise darzustellen.

Tab. 5.3 Aus den Parameterdateien ausgelesene Informationen

Information
Elemente
Basis-Spezies
Hilfsbasispezies für andere Oxidationsformen eines Elements
Sonstige Spezies (Komplexe)
Bildungskonstanten für Hilfsbasispezies und Sonstige Spezies und Temperaturfunktionen
Festphasen
Löslichkeitskonstanten und Temperaturfunktionen
Gase
Ionenwechselwirkungskoeffizienten und Temperaturfunktionen

5.5.2 Einfache oder wiederholte geochemische Modellierung

Jetzt ist im Feld „Probabilistik“ festzulegen, ob eine einfache geochemische Modellierung durchzuführen ist oder ein Unsicherheitsanalyse (Abb. 5.4). Im letzteren Fall kann im Feld „USA-Parameter“ die Anzahl der Wiederholungen eingestellt werden. Dies ent-

spricht der Anzahl der Stichproben je Input-Faktor und der Anzahl der Modellierungen mit variierten Faktoren.

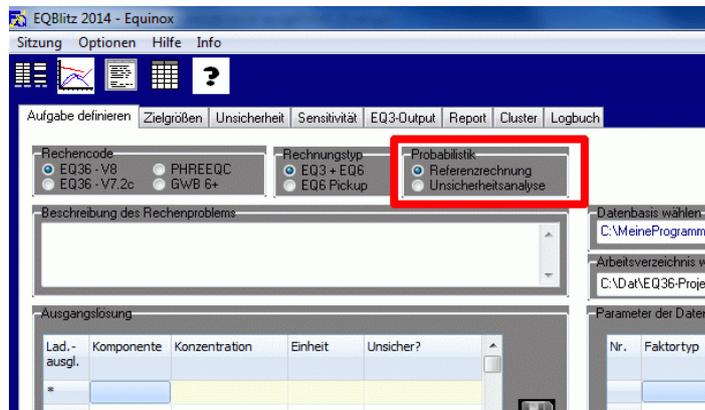


Abb. 5.4 Auswahl „Probabilistik“

Zu beachten ist, dass die Vertrauenswürdigkeit von berechneten statistischen Größen (Standardabweichung, Vertrauensbereich) von der Anzahl der ausgewerteten Ergebnisse, also der Anzahl der Rechnungs-Wiederholungen abhängt. Um zuverlässige Aussagen zu den Vertrauensbereichen 90 %, 95 % und 99 % zu erhalten, muss die Anzahl der Wiederholungen n eine gewisse Mindestzahl überschreiten. Für den einfachen Fall einer normalverteilten Ergebnisvariablen lässt sich diese Größe nach folgender Formel berechnen:

$$n \geq \frac{z^2}{4e^2} \quad (5.1)$$

Hier ist z die Ausprägung des Wertes bei einer Normalverteilung um den Mittelpunkt 0 und der Standardabweichung 1 bei einem Vertrauensniveau $1-\alpha$ und dem Schätzfehler e . Eine besonders konservative Rechnung ergibt sich, wenn der Schätzfehler $e = \text{Vertrauensniveau } \alpha$ gesetzt wird.

Tab. 5.4 Mindestanzahl der Wiederholungen zur zuverlässigen Bestimmung von Vertrauensbereichen

α	Vertrauensbereich $1 - \alpha$	$z_{1-\alpha}$	N bei $e = \alpha$	N bei $e = 0,05$	N bei $e = 0,01$
0,1	90 %	1,645	68	271	6765
0,05	95 %	1,96	384	384	9604
0,02	98 %	2,326	3381	541	13526
0,01	99 %	2,575	16577	663	16577
0,005	99,5 %	2,81	78961	790	19740

Beispielrechnung 1: Der 95 %-Vertrauensbereich ($\alpha = 0,05$) soll mit 95 % Sicherheit ($e = 0,05$) bestimmt werden. Dazu sind mindestens 384 Wiederholungen notwendig.

Beispielrechnung 1: Der 95 %-Vertrauensbereich ($\alpha = 0,05$) soll mit einer 99 % Sicherheit ($e = 0,01$) bestimmt werden. Dazu sind mindestens 9604 Wiederholungen notwendig.

Es wird deutlich, dass besonders zur Ermittlung von sehr großen Vertrauensbereichen ($> 95\%$) sehr viele Wiederholungen notwendig sind. Zu beachten ist zudem, dass die Ergebnisverteilung häufig nicht einer Normalverteilung entspricht. Dann ist die Anzahl der Stichproben noch höher zu setzen. Als praktikable Größenordnung hat sich für Unsicherheitsanalysen mit einem 95 %-Vertrauensbereich eine Anzahl von 2000 - 5000 Wiederholungen bewährt.

Als Verfahren zur Generierung von Stichproben steht derzeit nur die Monte-Carlo-Methode zur Verfügung. Nähere Details folgen im Abschnitt 5.7. Im Feld „USA-Parameter“ kann zudem festgelegt werden, ob nach einer mehrfachen geochemischen Rechnung eine Unsicherheitsanalyse oder eine Sensitivitätsanalyse durchgeführt und ob ein Bericht erstellt werden soll.

5.5.3 Beschreibung des Rechenproblems

Um die Rechnung später besser nachvollziehen und einordnen zu können, wird empfohlen im Feld „Beschreibung des Rechenproblems“ eine kurze Darstellung der geplanten Rechnung vorzunehmen. Der Text wird später im Report verwendet.

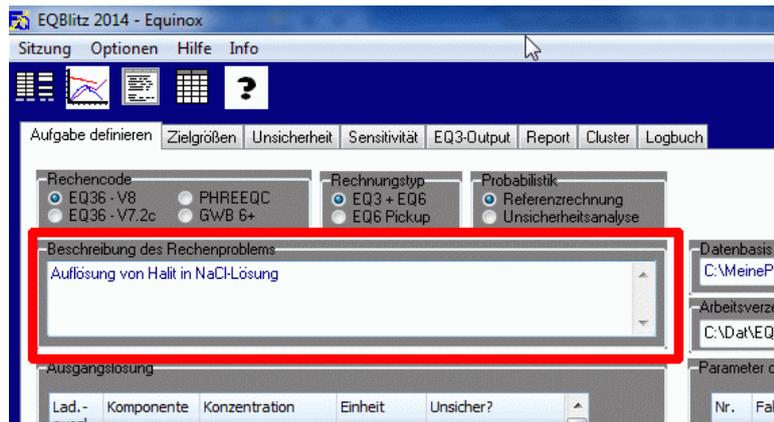


Abb. 5.5 Beschreibung des Rechenproblems

5.5.4 Leitreaktion: Gleichgewichts-Reaktionspfadmodellierung

Das grundlegende Modell der von EQBlitz 2014 untersuchbaren chemischen Reaktionen ist die Umsetzung einer frei definierbaren Ausgangslösung mit einem oder mehreren Feststoffen oder Lösungen, wobei ggf. eine Gasphase berücksichtigt wird. Diese Reaktion führt in der Regel in mehreren Schritten zu aufeinanderfolgenden Gleichgewichtszuständen. Die so erhaltene Abfolge von modellierten Teilschritten wird auch Reaktionspfadmodellierung genannt. Dabei unterscheiden sich die verwendeten Codes in der Art der Zwischenschritte. Während PHREEQC und GWB nur Zwischenschritte bei vorher festgelegten Umsätzen berechnen kann, ermöglicht EQ3/6 die dynamische Berechnung von weiteren Zwischenschritten, bei denen Teilreaktionen abgeschlossen sind. Das kann z. B. die Sättigung einer weiteren Phase sein oder das Erreichen eines bestimmten pH-Wertes. Dabei untersuchen die EQ3/6 wie auch GWB während eines gesamten Rechenlaufes, welche Kombination der in der Parameterdatei niedergelegten potentiellen Festphasen die geringstmögliche freie Systementhalpie erreicht. Demgegenüber muss bei PHREEQC im Voraus explizit festgelegt werden, welche einzelnen Festphasen gebildet werden können. Bei komplexen chemischen Fragestellungen kann das bedeuten, dass alle Festphasen aus der jeweiligen Datenbasis als potentielle Reaktanden in der PHREEQC-Inputdatei aufgeführt werden müssen. Nur dann ist sichergestellt, dass tatsächlich auch Festphasen gebildet werden können. Dies ist bei der Definition des geochemischen Modells zu berücksichtigen.

Andere geochemische Reaktionstypen wie kinetisch kontrollierte Reaktionen, Sorption oder gekoppelte Reaktions-Transport-Prozesse sind in der jetzigen Version nicht vorgesehen, können aber grundsätzlich implementiert werden.

5.5.5 Ausgangslösung

Jede geochemische Modellierung unter EQBlitz 2014 fängt mit der Definition einer Ausgangslösung im Kasten „Ausgangslösung“ an. Hierbei gilt als gemeinsame Konvention für alle Codes, dass die Ausgangslösung 1 kg Wasser enthält. Bei PHREEQC sind prinzipiell auch andere Werte möglich, hierfür gibt es aber in EQBlitz 2014 zu Zeit keine Eingabemöglichkeit.

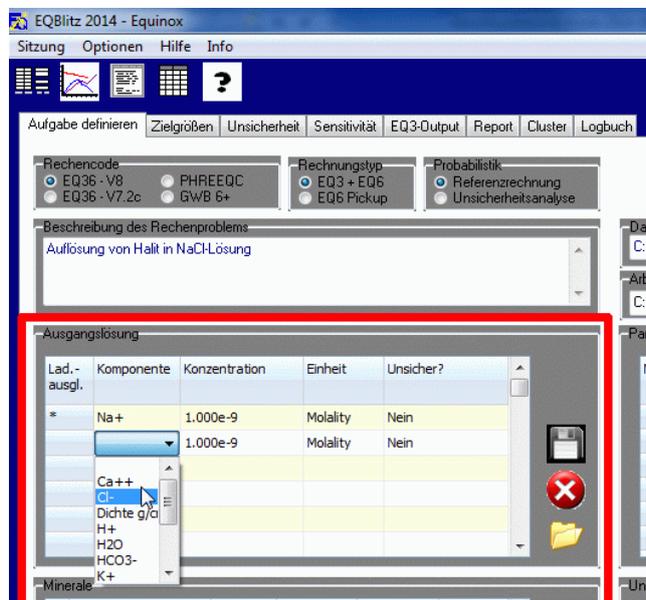


Abb. 5.6 Definition der Ausgangslösung

Für die Ausgangslösung kann der Nutzer frei aus der Liste der Basisspezies und Hilfsbasisspezies auswählen, wie sie in der codespezifischen Parameterdatei definiert worden sind. Die Benennung ist in den einzelnen Codes unterschiedlich (Tab. 5.5). Zu beachten ist, dass in PHREEQC nicht die Basisspezies mit ihrer chemischen Formel, sondern als Elementnamen (ohne Ladung) oder als Element mit Angabe der Oxidationsstufe angegeben werden müssen (also nicht „SO₄²⁻“, sondern „S“ oder „S(6)“).

Tab. 5.5 Bezeichnung von verschiedenen Speziesgruppen in EQBlitz 2014 und geochemischen Rechen-codes

Benennung in EQBlitz 2014	EQ3/6	GWB	PHREEQC	Erklärung
Basisspezies	basis species	basis species	primary master species („solution master species“ in der Parameter-datei)	Bezugsspezies für ein Element in seiner Hauptoxida-tionsform, z. B. Fe ²⁺
Hilfsbasisspe-zies	auxiliary ba-sis species	redox couple	secondary master species („solution mas-ter species“ in der Parameter-datei)	Bezugsspezies für ein Element in einer anderen Oxidationsform, z. B. Fe ³⁺
Sonstiges Spe-zies	aqueous spe-cies	aqueous species	aqueous spe-cies („solution species“ in der Parameter-datei)	Alle anderen Spezies, die nicht Bezugs-spezies sind, v. a. Komplexe, z. B. Fe(OH) ⁺

Für jede ausgewählte Spezies ist dann eine Konzentration zu wählen. Als Konzentrati-onseinheit stehen je nach Code verschiedene Auswahlmöglichkeiten zur Verfügung (Tab. 5.6). Standardmäßig wird die Molalität vorgeschlagen. Bei PHREEQC ist zu be-achten, dass für alle Lösungskomponenten nur eine Einheit verwendet werden darf. Es wird daher für die Erstellung der Input-Datei als Konzentrationseinheit der entspre-chende Eintrag aus der ersten Zeile der Tabelle im Kasten „Ausgangslösung“ verwen-det. Alle anderen Einträge werden ignoriert.

Tab. 5.6 Mögliche Konzentrationseinheiten

EQ3/6	GWB	PHREEQC
Molality Molarity mg/L mg/kg.sol (je kg Lösung) pH (nur für H+) pHCl (nur für H+)	molal molar mg/l pH	mol/kgw (je kg Wasser) mg/kgw g/kgw mol/kgs (je kg Lösung) mg/kgs g/kgs mol/L mg/L g/L

Die Wasserstoffionenkonzentration oder ein pH-Wert werden ebenfalls über diese Tabelle definiert. Für EQ3/6 und GWB kann dies entweder als Konzentrationsangabe oder als pH-Wert erfolgen. Bei EQ3/6 ist es möglich, den pH-Wert in Bezug auf drei mögliche pH-Skalen festzulegen (Tab. 5.7). Die verwendete pH-Skala in GWB ist bei Verwendung einer Pitzer-Datenbasis mit dem „internen“ pH-Wert von EQ3/6 identisch.

Tab. 5.7 Implementierte pH-Skalen in EQ3/6

pH-Skala	Eingabe über	Erklärung
Internal	Spezies H+ Einheit pH pH-Modell (unter Optionen): Internal	Die Berechnung des pH-Wertes erfolgt auf Grundlage der H ⁺ -Konzentration und dem mit dem Aktivitätsmodell berechneten Einzelionenaktivitätskoeffizienten. Das Ergebnis ist als Einzelionenaktivität nur für interne Auswertungen nutzbar. Bei kleinen Ionenstärken ist der Wert sehr ähnlich zu NBS
NBS Bates Guggenheim	Spezies H+ Einheit pH pH-Modell (unter Optionen): NBS Bates Guggenheim	Die Berechnung des pH-Wertes erfolgt auf Grundlage der H ⁺ -Konzentration und dem mit dem Aktivitätsmodell berechneten Einzelionenaktivitätskoeffizienten, wobei die die Zuordnung von pH-Werten zu Messwerten einer Reihe von NBS-Puffern mit einer Ionenstärke von 0,1 folgt. Der so abgeleitete pH-Wert hat nur bei kleinen Ionenstärken eine physikalische Bedeutung.
-log mH Mesmer	Spezies H+ Einheit pH pH-Modell (unter Optionen): -log mH Mesmer	Der pH wird ist der negative dekadische Logarithmus der Wasserstoffionenkonzentration (in mol/kg). Hat für alle Ionenstärken eine physikalische Bedeutung.
pHCl	Spezies H+ Einheit; pHCl	Statt eines pH wird der negative dekadische Logarithmus des Produktes aus der Wasserstoff- und der Chloridionenaktivität angegeben. Hat für alle Ionenstärken eine physikalische Bedeutung. Setzt aber entsprechende Messungen mit einer besonderen Elektrodenkombinationen voraus.

Bei PHREEQC ist nur die Angabe eines pH-Wertes möglich. Konzentrationsangaben für ‚H‘ oder H(1) werden vom Code ignoriert. Die Bedeutung des pH-Wertes hängt bei diesem Code von Eingaben in der verwendeten Parameterdatei ab. Falls nichts anderes definiert wurde, so folgt die Berechnung von Einzelionenaktivitätskoeffizienten der MacInnes-Konvention ($\gamma_{K^+} = \gamma_{Cl^-}$).

Für alle Codes gilt, dass bei Fehlen einer Angabe für die H⁺-Konzentration ein pH-Wert von 7 gesetzt wird.

Die Eingabe der Redoxwertes erfolgt über die gleiche Tabelle. Je nach Code stehen hierfür verschiedene Möglichkeiten zur Verfügung, die in Tab. 5.8 aufgelistet sind. Wird

kein Wert eingegeben, so wird in EQ3/6 und PHREEQC ein Standardwert gesetzt. Bei GWB ist kein Redoxwert notwendig, solange keine redoxsensitiven Elemente in der Rechnung involviert sind.

Tab. 5.8 Eingabemöglichkeiten für den Redoxzustand des Systems

EQ3/6	GWB	PHREEQC
Spezies: redox Einheit: pe, Eh (volts) Use O ₂ (g) Log fO ₂ (log bar)	Spezies: pe oder Eh (volt)	Spezies: pe
Standard: Eh 0,5 V	Standard: kein	Standard: pe=4

In allen drei Codes ist es möglich, eine Basisspezies festzulegen, anhand derer ein Ladungsausgleich vorgenommen werden soll. Die Auswahl erfolgt durch Klicken in der ersten Zelle der Reihe in der Tabelle mit den Komponenten der Anfangslösung. Die Kennzeichnung der Auswahl erfolgt durch einen Stern „*“. Es ist weiterhin möglich, keinen Ladungsausgleich vorzunehmen. Das erfolgt durch Auswahl „Kein“ bei der Option „Ladungsausgleich“ im Feld „Optionen“.

Tab. 5.9 Weitere Rechenoptionen

Option	EQ3/6	GWB	PHREEQC
Masse Wasser in der Ausgangslösung	1 kg	Frei festlegbar (Standard: 1 kg)	1 kg
Maximaler Reaktionsfortschritt (ξ_{\max})	Frei festlegbar	1	1
Maximal reagierende Stoffmenge (mol)	Ja (über Vorrat (mol))	Ja, entspricht dem eingegebenen Zahlenwert unter „Vorrat“	Ja, entspricht dem eingegebenen Zahlenwert unter „Gehalt“
Reagierende Stoffmenge je Einheit Reaktionsschritt ($dn/d\xi$)	Ja (über Gehalt rk1 mol/kg)	Ergibt sich aus vorherigen Eingaben	Ergibt sich aus vorherigen Eingaben

5.5.6 Reaktanden

Als zweiter Schritt folgt die Auswahl von Reaktanden in der Tabelle „Minerale“. Hierfür werden aus der ausgewählten Datenbasis alle Festphasen zur Auswahl angeboten (Abb. 5.7). Für die Festlegung der zur Verfügung stehenden Mengen und der Reaktionsgeschwindigkeit sind je nach Code einige zusätzliche Eingaben möglich. Zu beachten ist, dass bei GWB und PHREEQC die Reaktion grundsätzlich nur bis zum Reaktionsfortschritt $\xi = 1$ fortgeführt wird. Bei diesen beiden Codes wird über die Anzahl der Reaktionsschritte festgelegt, welcher Teil der Gesamtmenge des Reaktanden je Reaktionsschritt zur Reaktion zugelassen wird. Bei Reaktionsfortschritt $\xi = 1$ hat die gesamte Stoffmenge eines Reaktanden reagiert. Bei EQ3/6 hingegen sind der maximale Reaktionsfortschritt wie auch die maximal reagierende Stoffmenge frei wählbar. Zusätzlich kann über „Gehalt“ festgelegt werden, wie schnell die jeweilige Festphase je Reaktionsfortschritt $\Delta\xi = 1$ reagieren soll.

Sollen auch bei GWB und PHREEQC höhere Stoffumsätze erreicht werden, so ist dies möglich über die eine Erhöhung der reagierenden Stoffmenge je Reaktionsfortschritt. Bei GWB ist es prinzipiell auch möglich, die Masse des Wassers in der Ausgangslösung zu senken, diese Eingabemöglichkeit ist in EQBlitz 2014 zur Zeit nicht vorgesehen.

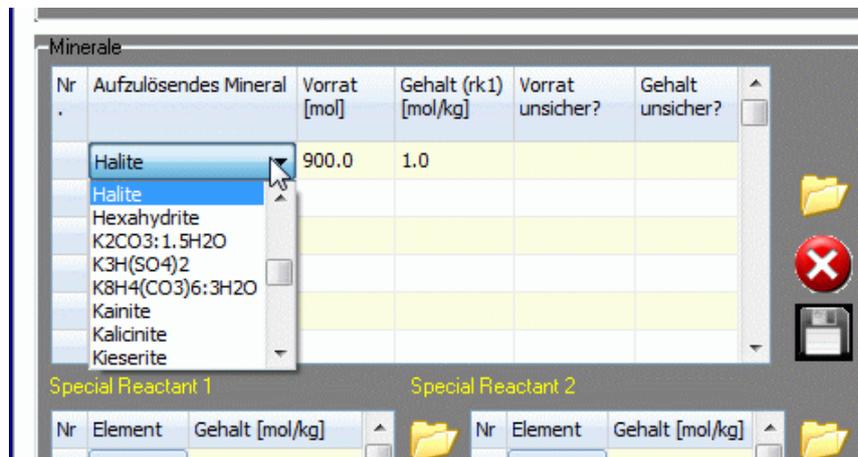


Abb. 5.7 Definition der Reaktanden

Für alle drei Codes gilt, dass über „Gehalt“ (EQ3/6 und PHREEQC) bzw. Vorrat (GWB) das relative Verhältnis von verschiedenen Festphasen in einem Stoffgemisch, z. B. einem Gestein, festgelegt werden kann. Praktischerweise bezieht man bei EQ3/6 die

eingegeben Zahlenwerte auf 1 kg Feststoffmischung. Nach $\xi = 1$ wäre dann genau 1 kg des Gemisches aufgelöst. Bei den beiden anderen Codes ist eine analoge Zuordnung möglich, je nach angestrebtem maximalem Stoffumsatz müsste der Bezug aber auf eine höhere Masse erfolgen, z. B. 10 kg.

Neben einzelnen reinen Phasen sind bei EQ3/6 auch frei definierte Stoffe als Reaktanden möglich. Diese werden „special reactant“ genannt und können aus beliebigen chemischen Elementen zusammengesetzt sein. Ob es sich dabei in ihrer Natur um Feststoffe, Lösungen oder Gase handelt, ist ohne Belang. In EQBlitz 2014 ist es möglich zwei Stoffgemische zu definieren. Sie werden zunächst in der Tabelle „Minerale“ gewählt und dann in den beiden Tabellen „Special Reactant 1“ und „Special Reactant 2“ definiert (Abb. 5.8). Jedes Stoffgemisch besteht dabei aus einzelnen Elementen. Hier hat es sich wiederum bewährt jedes Gemisch auf 1 kg zu beziehen.

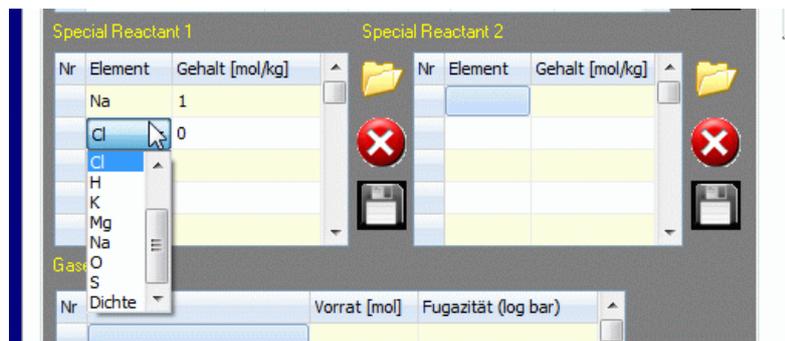


Abb. 5.8 Definition von Special Reactants

Diese Option steht in GWB und PHREEQC nicht zur Verfügung. Es ist allenfalls denkbar, für jedes Element in der Datenbasis eine fiktive Festphase zu definieren und aus diesen ein Stoffgemisch aufzubauen.

Für alle drei Codes ist es möglich zusätzlich komplexer zusammengesetzte Gesteine oder Mineralgemische („Cluster“) zu definieren, bei denen das Verhältnis der Gesteinskomponenten zueinander durch bestimmte Wahrscheinlichkeitsdichtefunktionen beschrieben wird. In EQBlitz 2014 ist es möglich, bis zu vier Cluster zu definieren. Dies erfolgt durch Auswahl des Reiters „Cluster“ (Abb. 5.9). Im nun folgenden Eingabeformular wird zunächst in der Tabelle „Komponenten“ festgelegt, aus welchen Mineralen das Gemisch zusammengesetzt sein soll (Abb. 5.10). Im Feld „Verhältnis“ lässt sich nun festlegen, in welcher numerischen Beziehung die Komponenten zueinander ste-

hen. Es wird davon ausgegangen, dass sich alle Beziehungen durch ein proportionales Verhältnis zwischen zwei Mineralen oder Mineralgruppen ausdrücken lassen. Als Beispiel soll das Salzgestein Carnallit dienen, das aus den vier Mineralen Carnallit, Halit, Kieserit und Anhydrit besteht. Angenommen, aus chemischen Analysen hätte sich eine mittlere Zusammensetzung gemäß Tab. 5.10 ergeben. Das Gestein lässt sich durch Annahme von drei Mineralverhältnissen definieren. In diesem Fall sind es drei Mengenverhältnisse zum Hauptmineral Carnallit. Aus den chemischen Analysen konnte daraus mittlere Verhältnisse (als Referenzfall) sowie Bandbreiten ermittelt werden. In EQBlitz 2014 sind dann im Feld „Verhältnis“ unter Gruppe 1 z. B. „Anhydrit“ und in Gruppe 2 „Carnallit“ auszuwählen.

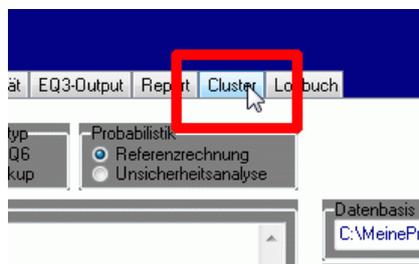


Abb. 5.9 Eingabeseite „Cluster“ aufrufen

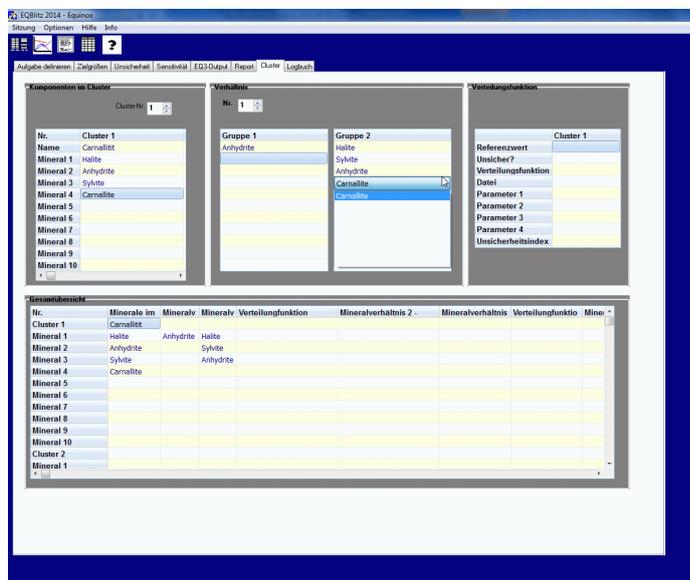


Abb. 5.10 Eingabeseite zu Mineralmischungen (Cluster)

Es wäre z. B. aber auch möglich, den Gehalt des Minerals Anhydrit durch das Verhältnis $\text{Anhydrit}/(\text{Anhydrit}+\text{Halt}+\text{Carnallit}+\text{Kieserit})$ auszudrücken. Dann müssten in Gruppe 1 „Anhydrit“ und in Gruppe 2 die vier Minerale Carnallit, Halit, Kieserit und Anhydrit

eingesetzt werden. Ob ein Gestein durch Verhältnisse von Einzelmineralen oder von Mineralgruppen definiert werden soll, kann der Nutzer nach Zweckmäßigkeit entscheiden.

In der Tabelle „Wahrscheinlichkeitsdichtefunktionen“ kann nun zunächst ein Referenzwert eingetragen werden. Durch Klicken auf die Zelle „Unsicher?“ öffnet sich ein Fenster „Faktor planen“, in dem die Wahrscheinlichkeitsdichtefunktionen definiert werden kann. Nähere Erläuterungen zu den dort vorhandenen Eingabeoptionen finden sich in Kapitel 5.6.1. Ist die Wahrscheinlichkeitsdichtefunktion definiert, so werden alle Einträge in die Tabelle „Wahrscheinlichkeitsdichtefunktion“ übernommen. Zur Definition eines weiteren Mineralverhältnisses muss der Zähler im Feld „Verhältnis“ um eins verändert werden. Für ein Gestein müssen ausreichend viele Verhältnisse vorhanden sein, um die Zusammensetzung eindeutig zu definieren. Die Anzahl der notwendigen Verhältnisse beträgt Anzahl der Komponenten minus Eins. Dabei ist darauf zu achten, dass die einzelnen Verhältnisse linear unabhängig sind, sich also nicht durch einfache Operationen (Addition, Multiplikation) ineinander überführen lassen. Es dürfen keine Kombinationen auftreten, bei denen sich ein Verhältnis in ein anderes durch einfache Rechenoperationen überführen lässt, wie z. B.:

- Anhydrit/Carnallit – Carnallit/Anhydrit (rechtes Verhältnis ist Kehrwert des linken)
- Anhydrit/Carnallit – Halit/Carnallit – (Anhydrit+Halit)/Carnallit (rechtes Verhältnis ist Summe der beiden linken)

Tab. 5.10 Zusammensetzung des Salzgesteins Carnallit

Mineral	Mittlerer Gehalt im Gestein [Gew.- %]	Mittlerer Gehalt im Gestein [mol/kg]	Definiert durch Verhältnis	Mittleres Verhältnis und Bandbreite [mol/mol]
Halit	23,71	4,057	Halit/Carnallit	1,9 [0,8-3,6]
Anhydrit	0,43	0,032	Anhydrit/Carnallit	0,014 [0,002-0,030]
Kieserit	14,46	1,045	Kieserit/Carnallit	0,49 [0,07-0,86]
Carnallit	61,40	2,210	(resultiert aus den anderen Verhältnissen)	

Eine Reaktionsrechnung ist auch möglich, wenn auf die Definition von Reaktanden verzichtet wird. Dann werden nur die Gleichgewichtsreaktionen berücksichtigt, die sich aus der Ausgangslösung ergeben, z. B. der Abbau von Übersättigungen oder die Einstellung eines Komplexgleichgewichtes. Bei PHREEQC ist zu berücksichtigen, dass in

der Rechnung nur dann die Bildung einer Festphase erfolgen kann, wenn diese Phase bei den Reaktanden aufgeführt wurde (z. B. mit Molmenge Null).

5.5.7 Gase

Für EQ3/6 kann in der Tabelle „Gase“ die Anwesenheit eines festen Gasdrucks berücksichtigt werden (Abb. 5.11). Ausgewählt werden können alle Gase, die in der Parameterdatei als Gase gekennzeichnet sind. Die Festlegung des Gasdrucks erfolgt als Logarithmus der Gasfugazität in bar.

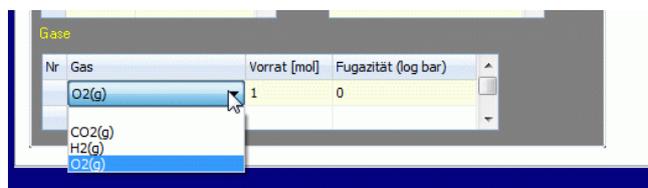


Abb. 5.11 Auswahl von Gasen

5.5.8 Optionen

Für EQ3/6 und GWB ist es möglich einzelne Phasen und Lösungsspezies von den Gleichgewichtsberechnungen auszuschließen. Sie können in der Tabelle „Unterdrückte Festphasen und Spezies“ ausgewählt werden (Abb. 5.12). Als Folge davon werden sie bei den Berechnungen nicht berücksichtigt. Selbst bei Übersättigung fallen unterdrückte Festphasen nicht aus. Diese Option ist bei PHREEQC nicht vorgesehen. Stattdessen müssen in PHREEQC diejenigen Phasen benannt werden, die bei der Reaktion auftreten können. Alle nicht genannten sind ausgeschlossen.

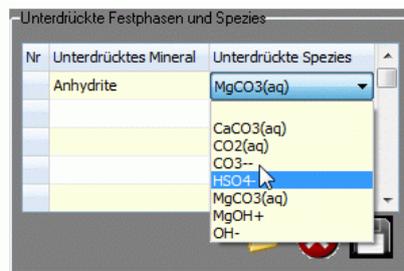


Abb. 5.12 Unterdrückung von Festphasen und Lösungsspezies

Eine Reihe weiterer Optionen ist in der Tabelle „Optionen“ wählbar (Abb. 5.13, Tab. 5.11). Einige der Einträge sind codespezifisch und werden nur in diesen Codes bei der Erstellung von Input-Dateien berücksichtigt.

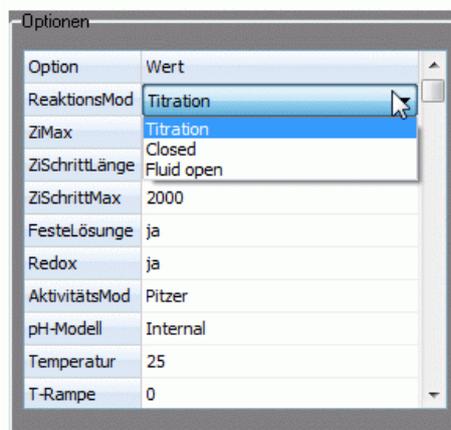


Abb. 5.13 Optionen

Zu beachten ist, dass Phasengrenzen, d. h. das erste oder letzte Auftreten einer Phase im Reaktionsverlauf nur von EQ3/6 gesucht werden können. GWB und PHREEQC führen Berechnungen der Phasenzusammensetzungen regelmäßig nur in bestimmten vorher definierten Abständen durch. Soll z. B. bei der späteren Auswertung der Output-Dateien nach dem ersten Auftreten einer Phase gesucht werden, so sind die Ergebnisse bei GWB und PHREEQC gestuft, bei EQ3/6 kontinuierlich.

Tab. 5.11 Optionen für Rechenläufe

Option	Bedeutung	EQ3/6	GWB	PHREEQC
Reaktionsmodus		Ja: Titration Close Fluid open	Nein)*	Nein
ZiMax	Maximaler Reaktionsfortschritt	Ja	Nein	Ja
ZiSchrittLänge	Maximaler Reaktionsfortschritt je Reaktionsschritt	Ja	Ja	Ja
ZiSchrittMax	Maximale Anzahl der Reaktionsschritte	Ja	Nein	Nein
Feste Lösungen	Berücksichtigung fester Lösungen (Ja/Nein)	Ja	Nein	Nein
Redox	Berücksichtigung von Redoxreaktionen (Ja/Nein)	Ja	Nein)*	Nein
Aktivitätsmodell	Anzeige des Aktivitätsmodells für eine bestimmte Parameterdatei	Ja	Nein	Nein
pH-Modell	Auswahl des pH-Modells für die Eingabe von pH-Werten	Ja (siehe 5.5.5)	Nein	Nein
Temperatur [°C]	Anfangstemperatur des Systems	Ja	Ja	Ja
T-Rampe [dT/dξ]	Temperaturanstieg je Einheit Reaktionsfortschritt	Ja	Nein))*	Nein)**
pH-Schrittweite	Maximaler pH-Anstieg, bei dem ein neuer Reaktionsschritt berechnet wird	Ja	Nein	Nein
Eh-Schrittweite	Maximaler Eh-Anstieg, bei dem ein neuer Reaktionsschritt berechnet wird	Ja	Nein	Nein
Phasengrenzen	Ein Reaktionsschritt wird berechnet, wenn eine Phase eine Sättigung erreicht oder nicht mehr gesättigt ist (Ja/Nein)	Ja	Nein	Nein
Ladungsausgleich	Es wird kein Ladungsausgleich vorgenommen	Ja	Ja	Ja

)*) grundsätzlich möglich, aber nicht implementiert

)*) grundsätzlich in diskreten Schritten möglich, aber nicht implementiert

5.6 Festlegung von Inputfaktoren und Output-Größen anhand derer die Unsicherheits- und Sensitivitätsanalyse durchzuführen ist

5.6.1 Auswahl von variablen Input-Faktoren

Die Durchführung einer Unsicherheitsanalyse setzt voraus, dass zumindest ein Input-Faktor variiert und für jede Variation eine neue Modellrechnung erfolgt. Für Sensitivitätsanalysen sind mindestens zwei variierte Input-Faktoren notwendig. Zurzeit sind folgende Input-Faktortypen variierbar:

- Konzentrationen von Komponenten der Ausgangslösung
- Vorrat an Feststoffen
- Gehalt an Feststoffen
- Feststoffverhältnisse in Mineralgemischen (Clustern)
- Löslichkeitskonstanten
- Komplexbildungskonstanten
- Pitzer-Ionenwechselwirkungsparameter

Die Auswahl eines Input-Faktors zur Variation erfolgt durch Drücken des Feldes „Unsicher“ in der jeweiligen Zeile des Faktors in den Feldern „Ausgangslösung“, „Minerale“ oder „Parameter der Datenbank“ (Abb. 5.14).

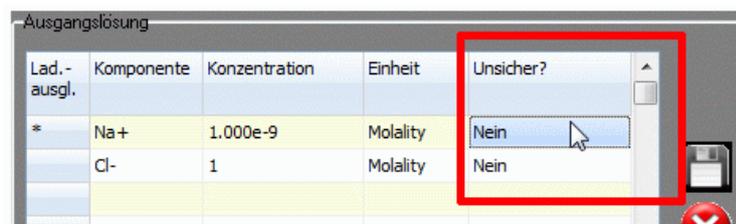


Abb. 5.14 Festlegen, ob Input-Größe unsicher ist

Es öffnet sich ein neues Fenster „Faktor planen“. Hauptzweck dieser Eingabeoberfläche ist die Definition einer Wahrscheinlichkeitsdichtefunktion für den ausgewählten Faktor. Die Wahrscheinlichkeitsdichtefunktion beschreibt die Wahrscheinlichkeit, dass der Faktor einen bestimmten Wert annimmt. Sie muss vorher aus geeignetem Datenmaterial abgeleitet werden. In EQBlitz sind derzeit die in Tab. 5.12 aufgeführten Wahrscheinlichkeitsdichtefunktionen mit den jeweils angegebenen Intervallgrenzen nutzbar.

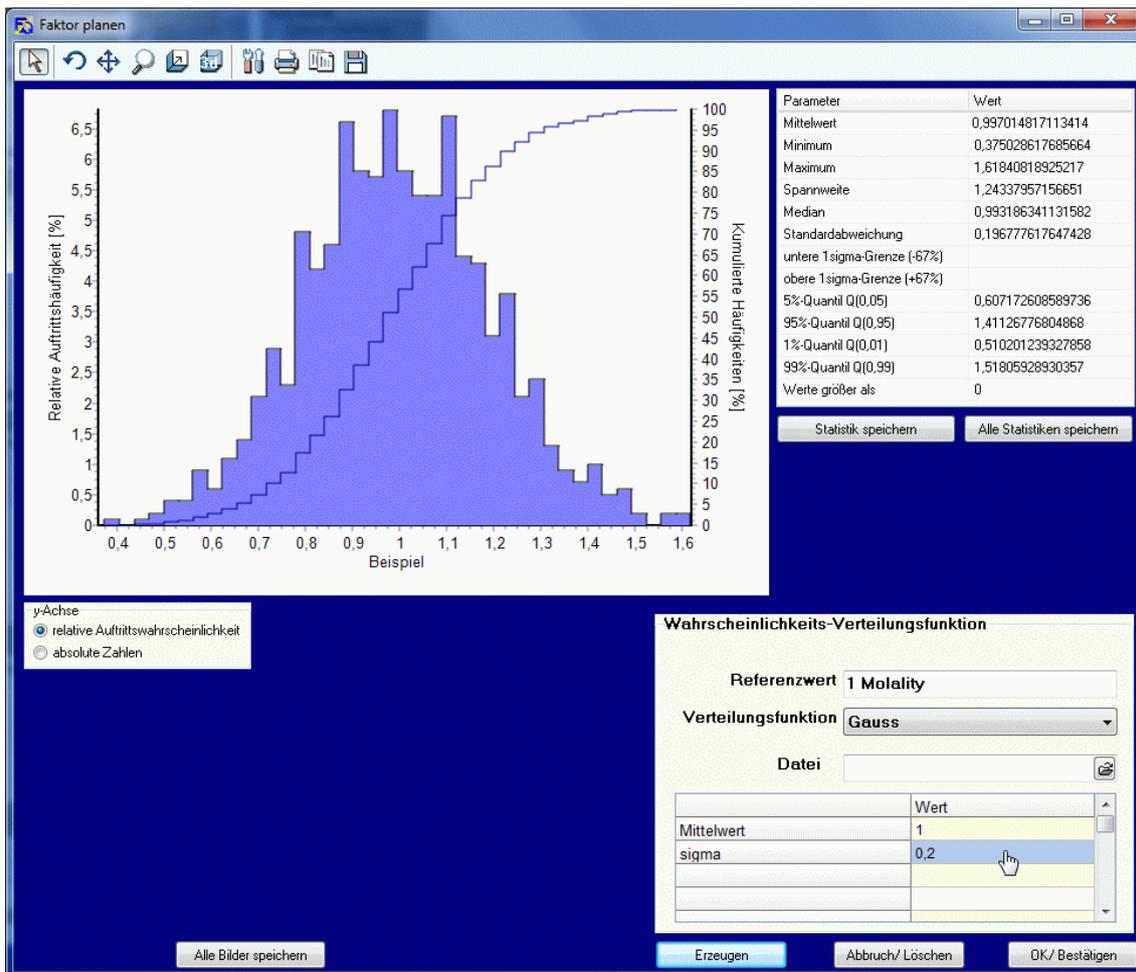


Abb. 5.15 Fenster „Faktor planen“ zur Definition einer Wahrscheinlichkeitsdichtefunktion für variierte Input-Faktoren

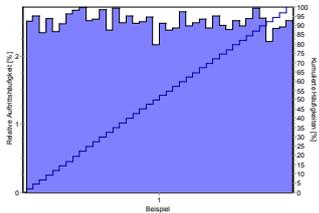
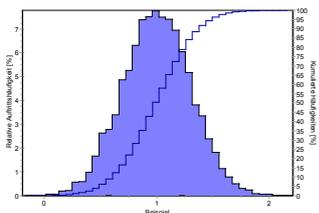
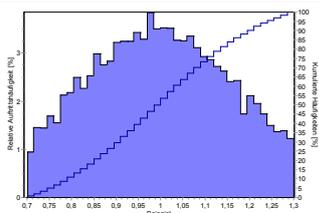
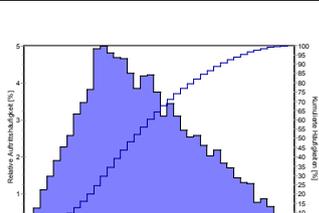
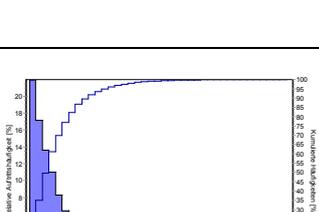
Zur Erläuterung sind die Wahrscheinlichkeitsdichtefunktionen und die beispielhafte Ausprägung bei 10.000 Stichproben dargestellt. Im Feld Wahrscheinlichkeitsverteilung kann unter „Wahrscheinlichkeitsdichtefunktion“ zuerst die gewünschte Wahrscheinlichkeitsdichtefunktion ausgewählt werden. Hierzu stehen die in Tab. 5.12 aufgeführten Verteilungen zur Verfügung. Im Eingabeformular erscheinen unter dem Auswahlfeld in der Tabelle die jeweils relevanten Funktionsparameter. Es ist auch möglich, die Input-Faktoren nicht direkt von EQBlitz erzeugen zu lassen, sondern die Variationswerte aus einer Datei zu importieren. Dann ist in der Tabelle die Spalte auszuwählen, in der die variierten Faktoren stehen.

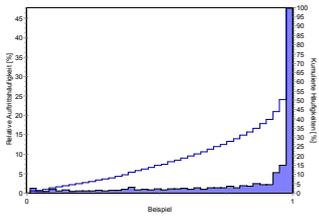
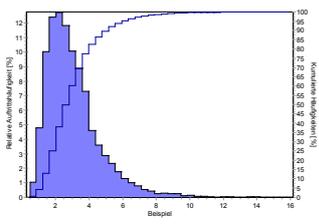
Wenn von einem Faktor nur Minimal- und Maximalwerte bekannt sind und keine Informationen, ob es sich um eine normalverteilte Größe mit ausgeprägtem Mittelwert handelt, so empfiehlt sich, die Wahrscheinlichkeitsdichtefunktion „Uniform“ zu wählen.

Durch Drücken des Knopfes „Erzeugen“ werden auf Grundlage der eingegebenen Wahrscheinlichkeitsdichtefunktion Stichprobenwerte für den Inputfaktor berechnet. Die Anzahl der Stichproben lässt sich im Feld „Anzahl der Versuche“ einstellen. Die Gesamtmenge der Stichproben wird gruppiert und als Histogramm im Bild dargestellt. Zusätzlich werden statistische Parameter berechnet und in der Tabelle rechts abgelegt. Die in diesem Blatt erzeugten Stichproben dienen nur der Veranschaulichung. Für die späteren Modellrechnungen werden neue Stichproben erzeugt.

Mit Drücken des Knopfes „OK/Erzeugen“ werden die gemachten Festlegungen gespeichert.

Tab. 5.12 Wahrscheinlichkeitsdichtefunktionen in EQBlitz 2014

Verteilung und Wertebereich	Wahrscheinlichkeitsdichtefunktion	Ausprägung
Uniform [a,b]	$f(x) = \begin{cases} \frac{1}{b-a} & a \leq x \leq b \\ 0 & \text{sonst} \end{cases}$ <p>a: Minimum b: Maximum</p>	
Gauss (Normalverteilung) [-∞,+∞]	$f(x) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{1}{2}\left(\frac{x-\mu}{\sigma}\right)^2}$ <p>μ: Mittelwert σ: Standardabweichung</p>	
Gauss gekappt [μ-t, μ+t]	<p>Wie Gauss, aber x-Werte, für die gilt</p> $ x - \mu > t$ <p>werden ignoriert t: Kappungsgrenze</p>	
Dreieck [a,b]	$f(x) = \begin{cases} \frac{2(x-a)}{(b-a)(c-a)} & a \leq x \leq c \\ \frac{2(b-x)}{(b-a)(b-c)} & c < x \leq b \end{cases}$ <p>a: Minimum b: Maximum c: Modus (wahrscheinlichster Wert)</p>	
Exponential [0,∞]	$f(x) = \begin{cases} \lambda e^{-\lambda x} & x \geq 0 \\ 0 & x < 0 \end{cases}$ <p>λ: Parameter der Funktion</p>	

Verteilung und Wertebereich	Wahrscheinlichkeitsdichtefunktion	Ausprägung
Beta [0,1]	$f(x) = \frac{1}{B(p,q)} x^{p-1} (1-x)^{q-1}$ $B(p,q) = \int_0^x u^{p-1} (1-u)^{q-1} du$	
Log-normal [0,∞]	$f(x) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma x}} e^{-\frac{(\ln x - \mu)^2}{2\sigma^2}} & x > 0 \\ 0 & x \leq 0 \end{cases}$	
Datei[]	Frei definierbar	

5.6.2 Auswahl von Output-Größen, deren veränderlicher Wert untersucht wird

Bei jeder geochemischen Rechnung wird eine Vielzahl von numerischen Zahlenwerten erzeugt. Es lässt sich von einem zweidimensionalen Ergebnisraum sprechen, bei dem entlang des Reaktionsfortschritts quantitative Umsatzgrößen Konzentrationen, Feststoffmassen, Sättigungsindizes und andere berechnet werden. Eine Unsicherheitsanalyse kann nur dann mit vertretbarem Aufwand durchgeführt werden, wenn zuvor festgelegt wird, anhand welcher Output-Größen die Auswertung erfolgen soll. Die erfolgt auf der Seite „Zielgrößen“ (Abb. 5.16). In EQBlitz 2014 bietet hierfür die in Tab. 5.13 dargestellte Auswahl. EQBlitz sucht nach Abschluss der Rechnungen in den Output-Dateien denjenigen Reaktionsfortschritt heraus bei dem die Bedingung erstmals erfüllt ist. Der gesuchte Rückgabewert wird extrahiert und in einem Vektor zwischengelagert.

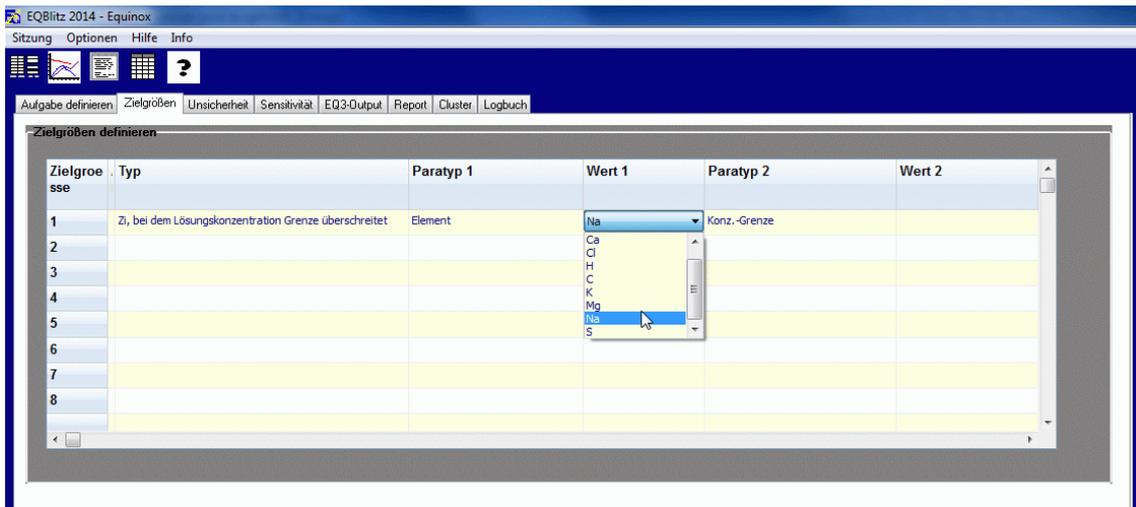


Abb. 5.16 Auswahl und Definition von Outputgrößen

5.7 Generation von Stichproben und multiple Modellauswertung

Im Hauptformular kann nun unter „Arbeitsverzeichnis wählen“ das Arbeitsverzeichnis festgelegt werden, in dem die Input- und Output-Dateien abgelegt werden sollen. Standardmäßig wird als Verzeichnis der Eintrag zu „StdArbeitsverzeichnis“ aus der EQBlitz.ini-Dateien vorgeschlagen.

Entsprechend der zuvor gewählten Anzahl an Wiederholungen und der festgelegten Wahrscheinlichkeitsdichtefunktionen werden nun für alle variablen Faktoren Stichproben erzeugt und in einer Matrix abgelegt. Die variierten Werte werden in der Text-Datei „ParaVariation.txt“ abgelegt, eine weitere Datei „Faktoren“ enthält die dazugehörigen Faktornamen.

Anschließend wird auf Grundlage der variablen und nicht variablen Inputfaktoren die gleiche Anzahl an Input-Skripten für die Rechenläufe geschrieben. Für Geochemist's Workbench werden alle Skripte in einer einzigen Datei mit Namen „EQBlitz.rea“ zusammengefasst, die im Arbeitsverzeichnis abgelegt wird. Bei PHREEQC lautet der Dateiname „PCInput.txt“.

Tab. 5.13 Zielgrößen und Bedingungen für Unsicherheitsanalysen

Bedingung für gesuchtes Datenpaar	Parameter X	Parameter Y	Rückgabewert
Lösungskonzentration der Elements X überschreitet den Wert Y	Element	Konzentrationsgrenze	Lösungskonzentration
Lösungskonzentration des Elements X unterschreitet den Wert Y	Element	Konzentrationsgrenze	Lösungskonzentration des Elements
Festphase X ist erstmalig gesättigt oder übersättigt	Phase		Reaktionsfortschritt
Festphase X ist letztmalig gesättigt oder übersättigt	Phase		Reaktionsfortschritt
Ende Rechnung/Letzter Reaktionsschritt			Reaktionsfortschritt
pH-Wert überschreitet den Wert Y		pH-Wert-Grenze	Reaktionsfortschritt
pH-Wert unterschreitet den Wert Y		pH-Wert-Grenze	Reaktionsfortschritt
Wasser ist verbraucht (Masse Wasser ist kleiner als 0,001 kg)			Reaktionsfortschritt
Lösungskonzentration des Elementes X bei pH=Y	Element	pH-Wert	Lösungskonzentration des Elements
Lösungskonzentration der Spezies X bei pH=Y	Spezies	pH-Wert	Lösungskonzentration der Spezies
Lösungskonzentration des Elements X bei erstmaliger Sättigung der Phase Y	Element	Phase	Lösungskonzentration des Elements

Werden auch thermodynamische Daten variiert, so müssen die Datenbasen ebenfalls fortlaufend geändert werden. Bei Geochemist's Workbench erfolgt dies direkt durch Änderung der gewählten Ausgangsdatenbasis, wobei die geänderte Fassung unter eigenem Namen gespeichert wird. Bei PHREEQC erfolgt die Änderung der thermodynamischen Daten während des Rechenlaufes über Befehle im Skript. EQBlitz startet nun die Rechenläufe durch einen Aufruf der geochemischen Rechencodes über Kommandozeilenbefehle wobei die Skripte als Parameter übergeben werden.

Die Ergebnisse der Rechenläufe werden von den Codes in einer einzigen kombinierten Output-Datei (PHREEQC) bzw. in einzelnen Output-Dateien je Rechenlauf (Geoche-

mist's Workbench) abgelegt. Es handelt sich jeweils um einfache Text-Dateien im ASCII-Format. EQBlitz analysiert deren Inhalt, prüft auf das Erreichen der gesetzten Bedingungen und extrahiert anschließend die für die Unsicherheitsanalyse benötigten Rückgabewerte. Diese werden intern in besonderen Vektoren zwischengespeichert.

5.8 Unsicherheitsanalyse der geochemischen Modellierung

Die Unsicherheitsanalyse beginnt automatisch nach Abschluss der Auswertung der Output-Dateien. Sie beruht in erster Linie auf einer statistischen Auswertung der Streuung der Ergebniswerte. Für jede ausgewählte Output-Größe werden die Tab. 5.14 dargestellten Größen berechnet und auf dem Reiter „Unsicherheitsanalyse“ oben links dargestellt. Außerdem werden sie auf dem Datenblatt „Unsich“ in der Datei „Ergebnisse USA.xls“ gespeichert. Die Verteilung der Ergebniswerte wird im Bereich „Histogramm“ abgebildet (Abb. 5.17). Die Zielgröße lässt sich ebenso ändern wie die Anzahl der Balken im Histogramm. Sinnvollerweise sollte die Balkenzahl deutlich kleiner sein als die Anzahl der Wiederholungen, sonst ist die Darstellung willkürlich (z. B. zehn Mal kleiner). Zur näheren Information können zudem die einzelnen gewürfelten Werte der Input-Faktoren und die extrahierten Werte der Zielgrößen angezeigt werden.

Tab. 5.14 Zielgrößen und Bedingungen für Unsicherheitsanalysen

Statistische Größe	Parameter X
Mittelwert	Arithmetisches Mittel aller Ergebniswert
Median	Ergebniswert, bei dem 50 % aller Ergebniswerte größer sind
Standardabweichung (σ)	Standardabweichung der Verteilung, 2 σ entsprechen bei einer Normal-Verteilung dem Abstand zwischen Mittelwert und dem 95 %- oder 5 %-Quantil
0,5 %- Quantil	Ergebniswert, bei dem 0,5 % aller Ergebniswerte kleiner sind. Untere Grenze des 99 %-Vertrauensbereiches
2,5 %- Quantil	Ergebniswert, bei dem 5 % aller Ergebniswerte kleiner sind
5 %- Quantil	Ergebniswert, bei dem 10 % aller Ergebniswerte kleiner sind
95 %- Quantil	Ergebniswert, bei dem 90 aller Ergebniswerte kleiner sind
97,5 %- Quantil	Ergebniswert, bei dem 95 % aller Ergebniswerte kleiner sind
99,5 %- Quantil	Ergebniswert, bei dem 99 % aller Ergebniswerte kleiner sind
Minimum	Kleinster Ergebniswert
Maximum	Größter Ergebniswert

Zur Bezeichnung des Schwerpunktes der Verteilung dienen Median und Mittelwert, zur Beschreibung der Breite die Größen Standardabweichung sowie die Quantile. Als Vertrauensbereich wird dabei der Ergebnisraum zwischen zusammengehörenden Quanti-

len bezeichnet also 5%/95% (90%-Vertrauensbereich), 2,5%/97,5% (95%-Vertrauensbereich) und 0,5%/99,5% (99%-Vertrauensbereich). So hat der Vertrauensbereich zwischen den 2,5% und 97,5%-Quantilen das Vertrauensniveau 0,95, d. h. 95% aller Ergebniswerte liegen zwischen den 2,5% und 97,5%-Quantilen.



Abb. 5.17 Ergebnisse der Unsicherheitsanalyse

5.9 Sensitivitätsanalyse der geochemischen Modellierung

Nach Beendigung der Unsicherheitsanalyse werden nun die variierten Input-Faktoren mit den Ausprägungen der Zielgrößen verglichen. Ziel ist es zu erkennen, welche Input-Faktoren den größten Einfluss auf die Variabilität der Zielgrößen haben. Hierzu stehen mehrere Methoden zur Verfügung:

- Streudiagramme
- Korrelation
- Regression

- Schrittweise Regression
- P-Werte

5.9.1 Streudiagramme

In den Streudiagrammen werden die Ausprägungen der Zielgrößen über den Input-Faktoren aufgetragen und eine Ausgleichsgerade darübergelegt (Abb. 5.18). Die Art der Punktstreuung gibt einen visuellen Eindruck über den statistischen Zusammenhang:

- Gruppieren sich die Punkte eng um eine steil steigende Ausgleichsgerade, gibt es einen starken Zusammenhang zwischen Input-Faktor und Ergebnisgröße.
- Ist die Ausgleichsgerade fast waagrecht und die Streuung groß, ist der Zusammenhang vernachlässigbar.
- Ist die Ausgleichsgerade schief und eine gewisse Streuung erkennbar, tragen noch weitere Faktoren zur Ergebnisvarianz bei.
- Verändert sich die Streubreite entlang der Ausgleichsgerade (wird größer oder kleiner) und streuen in einem anderen Teil, so treten wahrscheinlich kombinierte Zusammenhänge zwischen der Ergebnisgröße und zwei oder mehreren Inputfaktoren (z. B. ein multiplikativer Zusammenhang).

5.9.2 Korrelationsanalyse

Bei der Korrelationsanalyse wird der lineare Zusammenhang zwischen dem Input-Faktor x und der Zielgröße y anhand des Korrelationskoeffizienten r_{xy} überprüft. Der Korrelationskoeffizient kann dabei Werte zwischen -1 und 1 annehmen. Bei $|r_{xy}| = 1$ besteht ein direkter linearer Zusammenhang, bei $r_{xy} = 0$ besteht kein Zusammenhang. Ist der Korrelationskoeffizient negativ, so ist die Entwicklung des Input-Faktors x und der Zielgröße y gegenläufig.

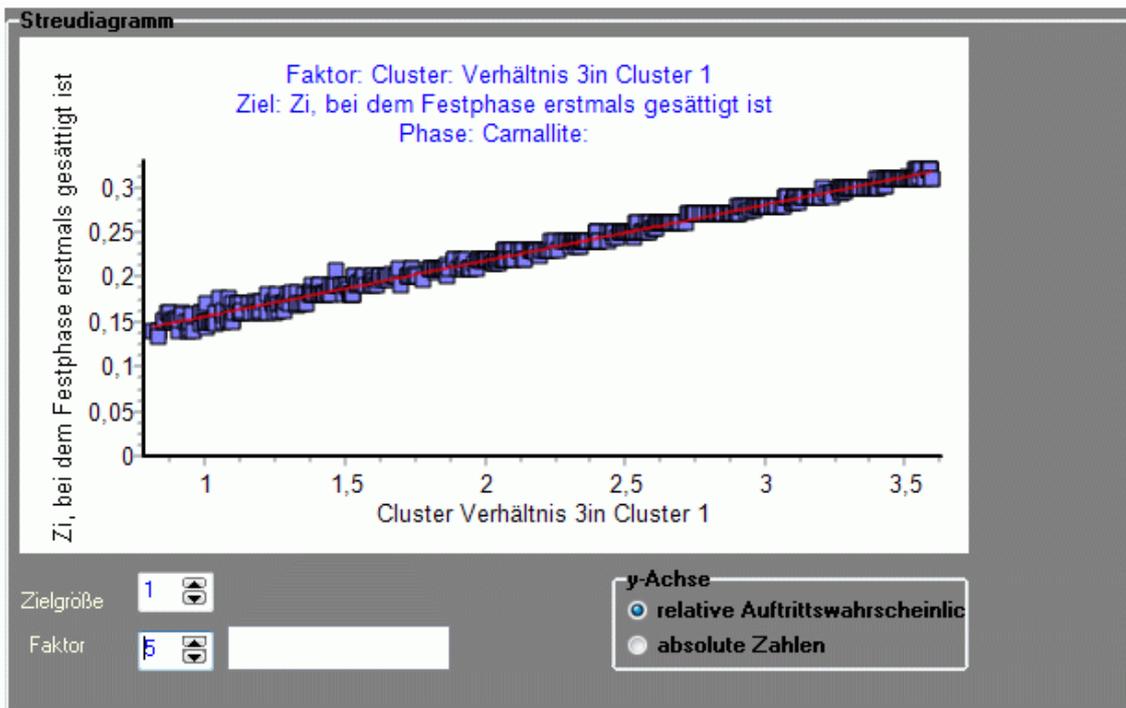


Abb. 5.18 Beispiel für ein Streudiagramm

Wenn also der Wert des Input-Faktors x steigt, sinkt der Wert der Zielgröße y .

$$r_{xy} = \frac{\sum_m (x_m - \bar{x})(y_m - \bar{y})}{\sqrt{\sum_m (x_m - \bar{x})^2 \sum_m (y_m - \bar{y})^2}} \quad (5.2)$$

- m Zähler der Wiederholung/Stichprobe
- x_m Zahlenwert des Inputfaktors
- \bar{x} Mittelwert des Inputfaktors
- y_m Zahlenwert der Ergebnisgröße
- \bar{y} Mittelwert der Ergebnisgröße

Die Korrelationsanalyse ist nur dann uneingeschränkt nutzbar, wenn sowohl Input-Faktor x als auch Zielgröße y normalverteilt sind und beide in einem linearen Zusammenhang stehen. Das ist häufig nicht der Fall, so dass dann für einen Zusammenhang niedrige Korrelationskoeffizienten berechnet werden. Daher ist die Korrelationsanalyse nur als erster numerischer Anhaltspunkt für eine relative Bedeutung der Inputfaktoren geeignet. Das Ergebnis wird im Feld „Korrelationsmatrix“ dargestellt (Abb. 5.19).

Korrelationsmatrix	
Faktor\Ziel	Ziel 1
Faktor 1	0,0443
Faktor 2	-0,0044
Faktor 3	0,0946
Faktor 4	0,0389
Faktor 5	0,9955

Abb. 5.19 Korrelationsanalyse

5.9.3 Regressionsanalyse

Mehr Informationen bietet die Regressionsanalyse. Hier wird versucht mit Hilfe aller Inputfaktoren ein lineares Modell aufzubauen, mit dem sich die Ausprägung der Zielgröße beschreiben lässt.

$$y_m = b_0 + \sum_n b_n x_{n,m} + \varepsilon_m \quad (5.3)$$

- n Zähler der Inputfaktoren
- b_n Regressionskoeffizient
- $x_{n,m}$ Ausprägung m des Inputfaktors n
- ε_0 Restfehler der Regression

Die Werte ε_m bezeichnen den jeweiligen Restfehler, der durch die Regression nicht erklärt werden kann. Er berechnet sich zu

$$\varepsilon_m = y_m - \hat{y}_m \quad (5.4)$$

- \hat{y}_m Berechneter Wert für die Zielgröße y

Das Ergebnis ist ein Modell, das einen Zusammenhang zwischen den Inputgrößen und der berechneten Zielgrößen herstellt:

$$\hat{y}_m = b_0 + \sum_n b_n x_{n,m} \quad (5.5)$$

Die Quadratsumme der Fehler ist im Zuge der Regression zu minimieren, wobei man die Regressionskoeffizienten b_n erhält. In Matrixschreibweise lassen sich die M-Ausprägungen zusammenfassen zu

$$\bar{\mathbf{y}} = \mathbf{X}\bar{\mathbf{b}} + \bar{\boldsymbol{\varepsilon}} \quad (5.6)$$

mit

$$\bar{\mathbf{y}} = \begin{bmatrix} y_1 \\ \vdots \\ y_m \end{bmatrix}, \mathbf{X} = \begin{bmatrix} 1 & x_{11} & \cdots & x_{1n} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 1 & x_{m1} & \cdots & x_{mn} \end{bmatrix}, \bar{\mathbf{b}} = \begin{bmatrix} b_0 \\ \vdots \\ b_n \end{bmatrix}, \bar{\boldsymbol{\varepsilon}} = \begin{bmatrix} \varepsilon_1 \\ \vdots \\ \varepsilon_m \end{bmatrix}$$

Nach Matrixumformung erhält man die Regressionskoeffizienten mit

$$\bar{\mathbf{b}} = (\mathbf{X}^T \mathbf{X})^{-1} \mathbf{X}^T \bar{\mathbf{y}} \quad (5.7)$$

Die Güte der Regression wird durch das Bestimmtheitsmaß R^2 ausgedrückt, dass sich aus dem Quotienten der Fehlerquadratsumme und der durch die Quadratsumme der Mittelwertabweichungen ergibt:

$$R^2 = \frac{\sum_m (\hat{y}_m - \bar{y}_m)^2}{\sum_m (y_m - \bar{y}_m)^2} \quad (5.8)$$

R^2 Bestimmtheitsmaß [0...1]

Hat R^2 den Wert Eins, lassen sich die Ergebnisgrößen perfekt durch das Modell beschreiben, beim Wert Null ist das Modell ungeeignet.

Probleme treten dann auf, wenn das Modell mit insignifikanten Faktoren überfrachtet wird oder einige Faktoren untereinander korreliert sind. In solchen Fällen lässt sich das

Gleichungssystem nicht eindeutig oder nicht sinnvoll lösen. Insignifikante Faktoren lassen sich erkennen, wenn das Modell schrittweise erweitert wird. Weitere Hinweise liefern die p-Werte (siehe unten).

Die relative Bedeutung eines Faktors für die Lage des Ergebnisses lässt sich anhand der Regressionskoeffizienten nicht direkt ableiten, weil die Faktoren unterschiedliche physikalische Dimensionen und unterschiedliche numerische Wertbereiche aufweisen. Vergleichbare Größen lassen sich erhalten, wenn man die Inputfaktoren und Ergebnisgrößen normiert und standardisiert. Normierung bedeutet, dass die Werte einheitlich so verschoben werden, dass ihr Mittelwert Null beträgt. Dies wird erreicht, indem von allen Werten der Mittelwert abgezogen wird. Standardisierung bedeutet, dass die Standardabweichung aller Größen genau Eins entspricht. Dies wird erreicht, indem die normierten Werte durch die Standardabweichung ihrer Verteilung geteilt werden. Man erhält dann normierte und standardisierte Größen:

$$\dot{x}_{mn} = \frac{x_{mn} - \bar{x}_{mn}}{\hat{s}_{xn}}, \quad \dot{y}_m = \frac{\hat{y}_m - \bar{y}_m}{\hat{s}_y} \quad (5.9)$$

\dot{x}_{mn}, \dot{y}_m Normierte und standardisierte Inputfaktoren und Ergebnisgrößen

\hat{s}_{xn}, \hat{s}_y Standardabweichung der Verteilung der Inputfaktoren und Ergebnisgrößen

Das Regressionsmodell lautet dann:

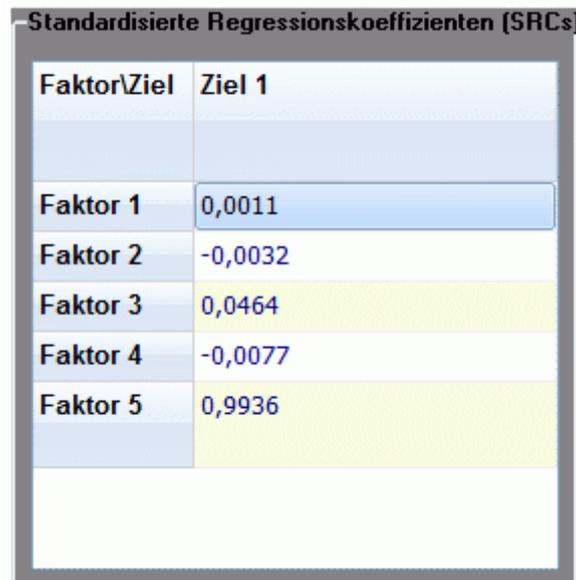
$$\dot{y}_m = \sum_n \frac{b_n \hat{s}_{xn}}{\hat{s}_y} \dot{x}_{n,m} \quad (5.10)$$

Die Terme

$$\frac{b_n \hat{s}_{xn}}{\hat{s}_y}$$

werden als standardisierte Regressionskoeffizienten (englisch SRCs) bezeichnet. Sie sind einheitenlos und haben einen Wertebereich von -1 bis 1. Ihr absoluter Wert ist ein Maß für die relative Wichtigkeit eines Input-Faktors für die Varianz der Ergebnisgröße. Sie erlauben es eine Reihenfolge für die Wichtigkeit von Input-Faktoren zu erstellen. Da die Größen für die Regression nur transformiert worden sind, bleibt das Bestimmtheitsmaß der ursprünglichen Regression erhalten. Das Ergebnis der Analyse

wird in der Tabelle „Standardisierte Regressionskoeffizienten (SRC)“ abgelegt (Abb. 5.20).



Faktor/Ziel	Ziel 1
Faktor 1	0,0011
Faktor 2	-0,0032
Faktor 3	0,0464
Faktor 4	-0,0077
Faktor 5	0,9936

Abb. 5.20 Standardisierte Regressionskoeffizienten

5.9.4 Signifikanzwerte (p-Werte)

Um zu beurteilen, ob sich die Varianz eines bestimmten Faktors signifikant auf die Varianz einer Ergebnisgröße auswirkt, werden p-Werte berechnet (Abb. 5.21). Sie werden auch als Signifikanzwerte oder Überschreitungswahrscheinlichkeiten bezeichnet. Ihr Zweck ist im konkreten Fall der Regressionsanalyse zu prüfen, ob die Nullhypothese richtig ist, nämlich dass die Berücksichtigung eines Faktors bei einer Regression keine signifikante Verbesserung des Regressionsmodells hat. Der p-Wert bezeichnet dabei die Wahrscheinlichkeit, dass bei bestehender Nullhypothese ein Extremwert auftritt, der einen Effekt auf das Modell hat. Als Maßstab dient dabei das Signifikanzniveau α . Es drückt die Wahrscheinlichkeit aus, dass die Nullhypothese zurückgewiesen wird, obwohl sie wahr ist. Typischerweise wird für α der Wert 0,05 (5 %) angenommen. In EQBlitz 2014 können zudem die Werte 0,1 und 0,01 gewählt werden.

p-Werte	
Faktor\Ziel	Ziel 1
Faktor 1	0,3225
Faktor 2	0,9226
Faktor 3	0,0344
Faktor 4	0,3853
Faktor 5	0,0000

Abb. 5.21 p-Werte

5.9.5 Schrittweise Regression

Auf Basis der vorherigen Auswertungen erfolgt nun eine schrittweise Regression. Ihr Ziel ist es die Varianz der Ergebnisgröße prozentual einzelnen Inputfaktoren zuzuweisen. Hierzu wird auf Grundlage der Reihenfolge, die sich aus der Regression mit standardisierten Größen ergab, Schritt um Schritt ein erweitertes Regressionsmodell erstellt. Der Inputfaktor mit dem größten SRC wird zuerst eingesetzt und für dieses einfache Modell das Bestimmtheitsmaß R^2 berechnet. Anschließend wird das Modell um den zweitwichtigsten Faktor ergänzt und erneut eine Regression durchgeführt. Auf diese Weise werden immer mehr Faktoren dem Modell hinzugefügt. Dies erfolgt so lange, bis der berechnete p-Wert eines Input-Faktors das gewählte Signifikanzniveau α unterschreitet. Wählbar sind die Werte 0,01; 0,05 oder 0,1, wobei 0,05 (5 %) als Vorgabe eingestellt ist

Das Bestimmtheitsmaß steigt mit jedem hinzugefügten Faktor. Die Differenz zwischen den Bestimmtheitsmaßen zweier aufeinanderfolgender Regressionen entspricht dem prozentualen Anteil eines Faktors an der Varianz einer Ergebnisgröße. Dies wird in der Tabelle „Schrittweise Regression“ (Abb. 5.22) und graphisch im Tortendiagramm „Beiträge zur Ergebnisunsicherheit“ dargestellt (Abb. 5.23).

R2 der schrittweisen Regression	
Faktor/Ziel	Ziel 1
Faktor 1	
Faktor 2	
Faktor 3	0,9932
Faktor 4	
Faktor 5	0,9911

Abb. 5.22 Bestimmtheitsmaße der schrittweisen Regression

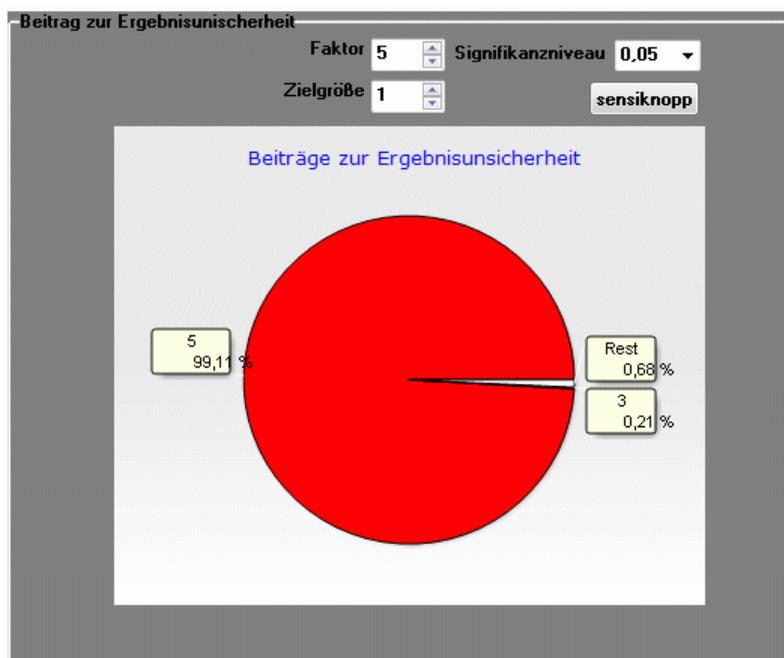


Abb. 5.23 Tortendiagramm der relativen Faktorbeiträge

5.10 Berichtserstellung und Datenverwaltung

Die Ergebnisse der Unsicherheitsanalyse und der Sensitivitätsanalyse werden in Form der Excel-Tabelle „Ergebnisse Sensitivitätsanalyse.xls“ kurz zusammengestellt. Eine ausführlichere Darstellung liefert der Bericht „USA-Bericht.pdf“ (Abb. 5.24). Er wird automatisch erstellt, wenn im Eingabeformular „Aufgabe definieren“ die Option „Ergebnisse speichern“ ausgewählt ist (standardmäßig). Auf mehreren Seiten des Berichtsdokuments werden alle wesentlichen Randbedingungen und Ergebnisse der Unsicherheits- und Sensitivitätsanalyse aufgeführt. Die Informationen umfassen:

- Übersicht
 - Beschreibung des Rechenproblems (optional, wenn unter „Aufgabe definieren“ entsprechende Informationen eingetragen wurden)
 - Ausgangslösung (Basisspezies und Konzentrationen)
 - Aufgelöste Mineral (Name und Vorrat in mol)

- Code, Datenbasis und Dateien
 - Verwendeter Code (Bezeichnung)
 - Verwendete Datenbasis (Pfad)
 - Arbeitsverzeichnis (Pfad)
 - Dateiname der EQProject-Datei (wenn vorhanden)
 - Dateiname(n) der Inputdatei(en) (Pfad und Name)
 - Dateiname der Outputdatei(en) (Pfad und Name)
 - Methode der Stichprobenermittlung
 - Anzahl der Stichproben/ Wiederholungen
 - Dateiname der Ergebnisse der Unsicherheits- und Sensitivitätsanalyse

- Unsichere Faktoren: Übersicht (Nr., Typ und Bezeichnung)

- Einzeldarstellung der Faktoren
 - Wahrscheinlichkeitsdichtefunktion (Typ, Parameter)
 - Histogramm der Verteilung
 - Statistische Größen der Verteilung

- Zielgrößen: Übersicht (Nr. Typ, Parameter)

- Unsicherheitsanalyse: Einzeldarstellung der Zielgrößen
 - Histogramm
 - Statistische Größen der Verteilung
 - Streudiagramme

- Sensitivitätsanalyse
 - Signifikanz-Reihenfolge (Korrelation, SRC, p-Wert, Beitrag zur Ergebnisunsicherheit)
 - Tortendiagramm

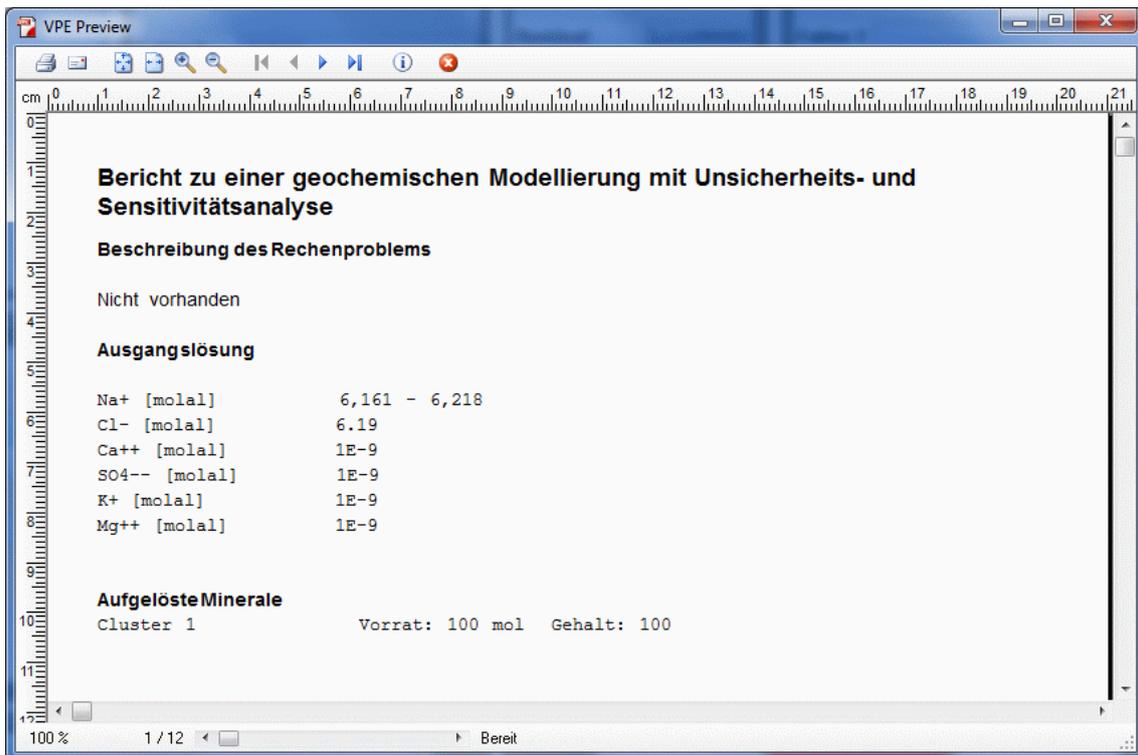


Abb. 5.24 Bericht zur Unsicherheitsanalyse

5.11 Herausforderungen und Erweiterungsmöglichkeiten

5.11.1 Datenunsicherheiten

Von vielen thermodynamischen Literaturdaten sind die Unsicherheiten nicht oder nicht nachvollziehbar bestimmt worden. In solchen Fällen muss der Nutzer eine eigene Schätzung vornehmen, entweder auf Grundlage der Informationen in der Literaturquel-

le oder aufgrund eigener Erfahrungen. Da nicht alle Nutzer über Parameter- und Experimentalspezifische Erfahrungen verfügen, wäre es für diese Personen von Interesse, über Methoden und Tabellenwerte zu verfügen, die eine grobe Abschätzungen der Parameterunsicherheit erlauben. In vielen Fällen dürfte eine so abgeleitete Parameterunsicherheit ausreichend genau oder zumindest ausreichen konservativ sein.

5.11.2 Korrelationen

Problematisch ist derzeit die Berücksichtigung von korrelierten Faktoren. Zu diesen gehören z. B. Gruppen zusammenhängender Komplexbildungskonstanten oder Gruppen von Ionenwechselwirkungskoeffizienten. Für den Nutzer ist die Korrelation nicht immer offensichtlich, da sie davon abhängt, wie die Parameter abgeleitet wurden. Wird die Korrelation bei der Unsicherheitsanalyse nicht berücksichtigt, so können die berechneten Unsicherheiten zu hoch ausfallen. Ob das im Einzelfall relevant ist, hängt vom jeweiligen Rechenproblem der geochemischen Modellierung ab. Es wäre hier sinnvoll dem Nutzer ein Werkzeug in die Hand zu geben, mit der die Relevanz zumindest grob abgeschätzt werden kann. Der zweite Weg mit der Korrelation umzugehen, ist es, die Parameterunsicherheit auf die Unsicherheit der bei der Parameterbestimmung verwendeten Messdaten zurückzuführen. Das ist in der Regel mit erheblichem Aufwand verbunden, da die Basisliteratur und die Rohdaten zunächst zu beschaffen sind.

5.11.3 Weitere Rechencodes und Funktionalitäten

Die statistischen Funktionen von EQBlitz 2014 beschränken sich derzeit auf die beiden Rechencodes Geochemist's Workbench und PHREEQC. Es wäre sinnvoll, weitere gängige Codes einzubinden, die in der geochemischen Modellierung Anwendung finden. Dies wäre zum einen EQ3/6 (Version 8.0a), zum anderen ChemApp.

Bislang können nur einfache chemische Stoffreaktionen untersucht werden. Die Erweiterung auf andere geochemische Prozesse wie Transportprozesse, Sorption, kinetisch kontrollierte chemische Prozesse wie Korrosion oder Erosion würde den Anwendungsbereich erheblich verbessern.

6 Zusammenfassung

Im Rahmen des Forschungsvorhabens WEDA sind Werkzeuge und Daten für die geochemische Modellierung von Systemen entwickelt worden, die zu einem verbesserten Verständnis der chemischen Prozesse im Nahfeld eines Endlagers für radioaktive Abfälle führen können. Die Arbeiten umfassten die drei Aufgabenfelder Thermodynamik reduzierter Schwefelspezies, Hintergrundsätze und Werkzeuge für die Unsicherheits- und Sensitivitätsanalyse.

In Gesteinsformationen, die als Wirtsgestein für die geologischen Tiefenlagerung radioaktiver Abfälle in Frage kommen, ist nach Verschluss des Grubengebäudes mit einem baldigen Verbrauch des verbliebenen Luftsauerstoffs durch Oxidationsreaktionen eingebrachter Metalle (Abfallcontainer oder Einbaue) zu rechnen. Unter solchen Bedingungen ist mit dem Erreichen reduzierender Verhältnisse zu rechnen, bei denen reduzierte Schwefelspezies thermodynamisch stabil werden. Sie können entweder aus dem Wirtsgestein selbst stammen (Ton, tonige Rückstände im Salz) oder durch Sulfatreduktion entstehen. Ziel der Arbeiten in diesem Vorhaben war es ein konsistentes Modell zu entwickeln, mit dem sich die Speziation von Schwefel unter reduzierenden Bedingungen wie auch die Aktivitätskoeffizienten der thermodynamisch stabilen Spezies $\text{H}_2\text{S}(\text{aq})$ und HS^- in Salzlösung berechnen lassen. Zu diesem Zweck wurden Löslichkeitsmessungen mit H_2S in verschiedenen Lösungen der Salze NaCl , KCl , MgCl_2 , CaCl_2 , Na_2SO_4 , K_2SO_4 und MgSO_4 bei Temperaturen von 15 bis 40 °C durchgeführt. In Übereinstimmung mit früheren Messungen bei 25 °C konnte gezeigt werden, dass die Löslichkeit von H_2S in allen Lösungstypen mit steigender Salzkonzentration sinkt bzw. sein Aktivitätskoeffizient steigt. Auf Basis der Versuchsergebnisse konnten Wechselwirkungsparameter für H_2S bei den Temperaturen 15, 25 und 40 °C abgeleitet werden. Ihre Temperaturabhängigkeit ist nur schwach ausgeprägt.

Zur Untersuchung der Lösungseigenschaften von Hydrogensulfid wurden potentiometrische Messungen an Natriumchlorid- und Natriumsulfat-Lösungen durchgeführt. Hierbei wurde eine Messzelle bestehend aus einer sulfidsensitiven und natriumsensitiven Elektrode aufgebaut. Die Messungen erfolgten unter alkalischen Bedingungen, um sicherzustellen, dass der gesamte gelöste Schwefel ausschließlich als HS^- vorlag. Es konnte ein linearer Zusammenhang zwischen dem Zellpotential und dem Logarithmus der Ionenaktivität von NaHS festgestellt werden. Die Steilheit der Messkette entsprach aber nicht der unterstellten Elektrodenreaktion, so dass vermutet werden muss, dass an einer der beiden (oder sogar an beiden) Elektroden eine andere Teilreaktion statt-

findet als angenommen. Aus diesem Grunde waren die Messergebnisse nicht ohne weiteres verwendbar. Es war möglich, aus Literaturdaten zumindest die Abhängigkeit der Aktivitätskoeffizienten von HS^- in NaCl- und KCl-Lösungen abzuleiten.

Die ionischen Verbindungen NaClO_4 , NaNO_3 , KNO_3 und LiClO_4 werden häufig als Hintergrundsatz für die Einstellung einer konstanten Ionenstärke eingesetzt, um die Reaktion umweltrelevanter Elementspezies mit Komplexbildnern zu untersuchen. Die Auswertung solcher Messungen ist häufig nur mit der SIT-Theorie möglich. Als Folge davon sind die abgeleiteten Komplexbildungskonstanten streng nur für solche Systeme gültig und konsistent nutzbar, in denen mit der SIT-Theorie auch modelliert werden kann. Das trifft für stark salzhaltige Wässer, wie sie in tiefen geologischen Formationen besonders Norddeutschlands anzutreffen sind, nicht zu. Es wurden deshalb auf der Basis von Literaturdaten und ergänzenden Laboruntersuchungen Modelle entwickelt, mit der sich die Aktivitätskoeffizienten der Hintergrundsätze selbst als auch der potentiellen Liganden Chlorid, Hydroxid, Carbonat und Hydrogencarbonat in Lösungen der Hintergrundsätze in einem weiten Temperaturbereich (25 - 90 °C) voraussagen lassen. Hierzu wurde nicht nur auf isopiestiche und Dampfdruck-Messungen zurückgegriffen, sondern das Spektrum auf kalorimetrische Messungen (Lösungsenthalpie, Verdünnungsenthalpie, Mischungsenthalpie, Wärmekapazität, Gefrierpunktniedrigung) ausgedehnt. Ergänzende isopiestiche Messungen bei höheren Temperaturen ergänzen die vorhandenen Literaturdaten.

Die meisten Hintergrundsätze sind sehr leicht löslich, und die höchsten Konzentrationen dieser Salze lassen sich nur mit Ansätzen modellieren, die dann bei niedrigen Konzentrationen Schwächen zeigen. Die Anwendbarkeit der entwickelten Modelle wurde daher auf Konzentrationen bis etwa 10 mol/kg beschränkt. Für folgende binäre Systeme liegen nun temperaturabhängige Modelle vor: $\text{HClO}_4\text{-H}_2\text{O}$, $\text{NaNO}_3\text{-H}_2\text{O}$, $\text{NaClO}_4\text{-H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-H}_2\text{O}$, $\text{NaHCO}_3\text{-H}_2\text{O}$, $\text{LiCl-H}_2\text{O}$, $\text{LiClO}_4\text{-H}_2\text{O}$, $\text{LiOH-H}_2\text{O}$, $\text{KNO}_3\text{-H}_2\text{O}$, $\text{K}_2\text{CO}_3\text{-H}_2\text{O}$, $\text{KHCO}_3\text{-H}_2\text{O}$. Aus der Datenbasis THEREDA wurden die Systeme $\text{NaCl-H}_2\text{O}$, $\text{NaOH-H}_2\text{O}$, $\text{KCl-H}_2\text{O}$, $\text{KOH-H}_2\text{O}$ übernommen.

Auf dieser Grundlage wurden dann die ternären Systeme untersucht, die sich jeweils aus den Hintergrundsätzen und die analogen Chloride, Carbonate, Hydrogencarbonate und Hydroxide ergeben. Da in einer Vielzahl von Systemen jegliche Daten fehlten und auch nicht auf kalorimetrische Messergebnisse zurückgegriffen werden konnte, wurden isopiestiche Untersuchungen und Löslichkeitsmessungen unternommen. Diese Datengrundlage erlaubte die Ableitung temperaturabhängiger Modelle für die Systeme

$\text{NaNO}_3\text{-NaCl-H}_2\text{O}$, $\text{KNO}_3\text{-KCl-H}_2\text{O}$, $\text{NaClO}_4\text{-NaCl-H}_2\text{O}$, $\text{LiClO}_4\text{-LiCl-H}_2\text{O}$, $\text{NaNO}_3\text{-NaOH-H}_2\text{O}$, $\text{KNO}_3\text{-KOH-H}_2\text{O}$, $\text{NaClO}_4\text{-NaOH-H}_2\text{O}$, $\text{LiClO}_4\text{-LiOH-H}_2\text{O}$, $\text{KNO}_3\text{-K}_2\text{CO}_3\text{-H}_2\text{O}$, $\text{NaClO}_4\text{-Na}_2\text{CO}_3\text{-H}_2\text{O}$, $\text{NaClO}_4\text{-NaHCO}_3\text{-H}_2\text{O}$

Aufgrund experimenteller Schwierigkeiten und nicht ausreichender Literaturdaten, konnten in folgenden Systemen noch keine Wechselwirkungskoeffizienten bestimmt werden oder sind auf einen kleinen Temperaturbereich beschränkt:

$\text{NaNO}_3\text{-Na}_2\text{CO}_3\text{-H}_2\text{O}$, $\text{NaNO}_3\text{-NaHCO}_3\text{-H}_2\text{O}$, $\text{LiClO}_4\text{-Li}_2\text{CO}_3\text{-H}_2\text{O}$, $\text{LiClO}_4\text{-LiHCO}_3\text{-H}_2\text{O}$

Hier sind noch ergänzende Messungen erforderlich.

Im Mittelpunkt des dritten Teils der Arbeiten stand die Entwicklung von Werkzeugen zur Unsicherheits- und Sensitivitätsanalyse geochemischer Modellierungen. Rechnergestützte geochemische Modellierungen sind zu einem unverzichtbaren Werkzeug zur Prognose von Schadstoffmobilisierungs- und Ausbreitungsprozessen geworden. Sie werden inzwischen, alleinstehend oder in Kopplung mit 1D/2D/3D-Transportprogrammen, regelmäßig dazu eingesetzt, um die langfristige Einhaltung bestimmter chemischer und physikalischer Grenzwerte in der Umgebung von bestehenden oder geplanten Abfallablagerungen zu beurteilen. Häufig wird zu wenig beachtet, dass die herangezogenen physikalisch-chemischen Modelle, die verwendeten aufgabenspezifischen Systemgrößen und auch die eingesetzten thermodynamischen Daten mit einer gewissen konzeptionellen oder numerischen Unbestimmtheit (oder Unsicherheit) behaftet sind. Jede dieser Unsicherheiten trägt bei der Modellierung zur Unsicherheit des Modellierungsergebnisses bei. Über die Größe der insgesamt resultierenden Ergebnisunsicherheit lässt sich nur dann eine Aussage treffen, wenn für die jeweilige Modellierung eine Unsicherheitsanalyse durchgeführt wird, bei der möglichst alle relevanten numerischen Datenunsicherheiten berücksichtigt werden.

Zwar existieren bereits mächtige Tools, mit denen solche Analysen möglich sind, die Ankopplung an geochemische Rechencodes muss aber in der Regel manuell erfolgen, erfordert häufig Zusatzsoftware und spezifische Programmierkenntnisse, die nicht bei jedem Anwender vorausgesetzt werden können. Es wurde daher ein Set an Werkzeugen entwickelt, das die eigentliche Modellierung und die Unsicherheits- und Sensitivitätsanalyse in einem Produkt integriert und dem Modellierer einen großen Teil der Arbeit abnimmt. Dieses Werkzeug trägt den Namen EQBlitz 2014. Es arbeitet mit den geochemischen Rechencodes Geochemist's Workbench, PHREEQC und EQ3/6 zu-

sammen. Es besteht aus sechs automatisch ineinandergreifenden Modulen, die den Nutzer über den gesamten Prozess begleiten und unterstützen. Sie bestehen aus

- der Problemdefinition
- Codekontrolle
- Output-Analyse und Ergebnisdarstellung
- Unsicherheitsanalyse
- Sensitivitätsanalyse
- Reporting.

Das Programm erlaubt dem Nutzer für eine Reihe relevanter Input-Faktoren (Massen, Lösungszusammensetzung, thermodynamische Parameter) Referenzwerte und Wahrscheinlichkeitsdichtefunktionen zu definieren. Diese Inputfaktoren werden dann N mal variiert und für jedes Set an variierten Input-Faktoren eine geochemische Rechnung gestartet. Insgesamt werden N Rechenergebnisse erstellt, die dann nach vorher festgesetzten Kriterien (z. B. Überschreitung einer bestimmten Elementkonzentration) ausgewertet werden. Ein Teil dieser Auswertung ist eine Unsicherheitsanalyse, in der der wahrscheinlichste Wert wie auch der verschiedene Vertrauensbereiche (z. B. 95 %) berechnet werden. Es schließt sich eine Sensitivitätsanalyse an, mit der diejenigen Inputfaktoren identifiziert werden können, die sich am stärksten auf die Ergebnisvariabilität auswirken. Letztlich werden alle wesentlichen Ergebnisse zusammen mit aussagekräftigen Diagrammen in einem Report zusammengefasst. Alle Prozesse nach Definition des Rechenproblems und der Inputfaktoren laufen automatisch ab und erfordern kein Eingreifen des Nutzers. Testrechnungen auf handelsüblichen PCs zeigen, dass aussagekräftige Unsicherheitsanalysen mit mehr als 5000 Wiederholungsrechnungen nach etwa 15 Minuten abgeschlossen sein können.

Die Entwicklung des Werkzeugs EQBlitz 2014 stellt einen wichtigen Schritt auf dem Weg zu einer verbesserten Qualitätssicherung und Belastbarkeit geochemischer Modellierung dar. Sie eröffnet die Möglichkeit geochemische Modellaussagen statistisch abzusichern und die notwendigen Bandbreiten für die Langzeitsicherheitsanalyse zur Verfügung zu stellen.

Literatur

- Agaev, A. I.; Mamedov, F. A.; Mamedov, A. A. (1972): Fiziko-chimičeskoe issledovanie vzaimnoj sistemy K, Me* || Cl, NO₃ + H₂O, Uč. Zap. Ser. Chim. Nauk (3), 14-16.
- Agaev, A. I.; Mamedov, F. A.; Mamedov, A. A. (1972): Fiziko-chimičeskoe issledovanie vzaimnoj sistemy K, Me* || Cl, NO₃ + H₂O, Uč. Zap. Ser. Chim. Nauk (3), 14-16.
- Akhumov, E. I.; Zagarova, S. A. (1972): Distribution pattern of water between salts in saturated three-component aqueous solutions of sodium and potassium chlorides and nitrates at 25.deg., J. Appl. Chem. USSR (45), 1659-1661.
- Alai, M.; Sutton, M.; Carroll, S. (2005): Evaporative evolution of a Na-Cl-NO₃-K-Ca-SO₄-Mg-Si brine at 95 °C: Experiments and modeling relevant to Yucca Mountain, Nevada, AIP (6), 31 - 45.
- Aleksandrov, N. P. (1941): Vzaimnaja sistema KCl-NH₄NO₃-H₂O v prisutstvii ammiaka, Ž. Prikl. Chim. (14), 947-959.
- Altmaier, M.; Brendler, V.; Bube, C.; Neck, V.; Marquardt, C.; Moog, H. C.; Richter, R.; Scharge, T.; Voigt, W.; Wilhelm, S.; Willms, Thomas; Wollmann, G. (2011): THEREDA - Thermodynamische Referenz-Datenbasis, GRS-Bericht (265).
- Al-Farawati, R.; van den Berg, C. M. G. (1999): Metal-sulfide complexation in seawater, Mar. Chem. (63), 331-352.
- Almgren, T.; Dyrssen, D.; Elgquist, B.; Johansson, O. (1976): Dissociation of hydrogen sulphide in seawater and comparison of pH scales, Mar. Chem. (4), 289-297.
- Amdur, S.; Padova, J. I.; Schwarz, A. M. (1970): Isopiestic study of the system potassium chloride-potassium nitrate-water at 25 °C., J. Chem. Eng. Data (15,3), 417-418.

- Andrae, J. L. (1884): Die Löslichkeit fester Körper in Wasser bei verschiedenen Temperaturen, J. Prakt. Chem. (29), No. 2, 456-477.
- Andronova, N. P. (1973): Izučenie ravnovesij v sisteme perchlorat litija - perchlorat natrija - voda pri 50 °C, Uč. Zap. Yaroslav. Gos. Pedagog. Inst. (120), 40-43.
- Apelblat, A.; Weintraub, R.; Tamir, A. (1984): Enthalpy of solution of lithium chloride and of lithium chloride monohydrate in water, J. Chem. Thermodyn. (16), 935-941.
- Apelblat, A.; Korin, E. (1998): Vapor pressures of saturated aqueous solutions of ammonium iodide, potassium iodide, potassium nitrate, strontium chloride, lithium sulphate, sodium thiosulphate, magnesium nitrate, and uranyl nitrate from T = (278 to 323) K, J. Chem. Thermodyn. (30), 459-471.
- Apelblat, A.; Manzurola, E. (2007): The vapour pressures over saturated aqueous solutions of sodium and potassium acetates, chlorates, and perchlorates, J. Chem. Thermodyn. (39), No. 8, 1176-1181.
- Aravamudan, G. (1964): The system lithium perchlorate - ammonium perchlorate - water at 30 °C, Indian J. Chem. (2), No. 6, 242-243.
- Archer, D. G. (1999): Thermodynamic properties of the KCl+H₂O system, J. Phys. Chem. Ref. Data (28,1), 1-17.
- Archer, D. G. (2000): Thermodynamic Properties of the NaNO₃+H₂O System, J. Phys. Chem. Ref. Data (29,5), 1141-1156.
- Askew, F. A.; Bullock, E.; Smith, H. T.; Tinkler, R. K.; Gatty, O.; Wolfenden, J. H. (1934): The thermochemistry of solutions. Part II. Heats of solution of electrolytes in non-aqueous solvents, J. Chem. Soc., 1368-1376.
- Austin, J. M.; Mair, A. D. (1962): The standard enthalpy of formation of complex sulfate ions in water. I. HSO₄⁻, LiSO₄⁻, NaSO₄⁻, J. Phys. Chem. (66), 519-521
- Baabor, J. S.; Gilchrist, M. A. B.; Delgado, Y. E. R. (1994): Estudio isopiastico de sistemas salinos. IV parte: sistema LiCl-NaCl-H₂O a 25 °C, Bol. Soc. Chil. Qhim. (39), No. 2, 95-101.

- Babenko, A. M.; Andrianov, A. M. (1981): Potassium bicarbonate-potassium nitrate-water system., *Russ. J. Inorg. Chem.* (26), No. 2, 483-6.
- Bagdasarova, I. P.; Gerasimova, O. R.; Kekeliya, A. G.; Lavrelashvili, L. V.; Mokhov, V. M. (1979): Activity coefficients of ions in aqueous solutions of electrolytes. VI. Determination of the activity coefficients of ions in potassium nitrate solutions, *Russ. J. Inorg. Chem.* (53), 106-107.
- Bailey, T. D.; Banda, R. M. H.; Craig, D. C.; Dance, I. G.; Ma, I. N. L.; Scudder, M. L. (1991): Mercury polysulfide complexes, $[\text{Hg}(\text{S}_x)(\text{S}_y)]^{2-}$: syntheses, ^{199}Hg NMR studies in solution, and crystal structure of $(\text{Ph}_4\text{P})_4[\text{Hg}(\text{S}_4)_2]\text{Br}_2$, *Inorg. Chem.* (30), 187-191.
- Barbaudy, J. (1923): Note sur L'Équilibre Eau - Chlorure de Potassium - Nitrate de Potassium, Nitrate de Calcium et Chlorure de Calcium, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* (42), 638-642.
- Barrett, T. J.; Anderson, G. M.; Lugowski, J. (1988): The solubility of hydrogen sulphide in 0-5 m NaCl solutions at 25°-95 °C and one pressure, *Geochim. Cosmochim. Acta* (52), 807-811.
- Barry, J. C.; Richter, J.; Stich, E. (1988): Vapor pressures and ionic activity coefficients in the system $\text{KNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ from dilute solutions to fused salts at 425 K, 452 K, and 492 K, *BBPC* (92), 1118-1122.
- Barta, L., Bradley, D.J. (1985): Extension of the specific interaction model to include gas solubilities in high temperature brines. *Geochim. Cosmochim. Acta* (49), 195-203.
- Bell, A. M. T.; Charnock, J. M.; Helz, G. R.; Lennie, A. R.; Livens, F. R.; Mosselmans, J. F. W.; Patrick, R. A. D.; Vaughan, D. J. (2007): Evidence for dissolved polymeric mercury(II)-sulfur complexes?, *Chem. Geol.* (243), 122-127.
- Benning, L. G.; Wilkin, R.T.; Barnes, H.L. (2000): Reaction pathways in the Fe-S system below 100 °C., *Chem. Geol.* (167), 25-51.

- Bérenger-Calvet (1927): Calorimétrie par compensation a l'aide des effets peltier et joule: Application a l'etude de chaleurs de dissolution et a la calorimétrie des réactions lentes de faible thermicité, J. Chim. Phys. (24), 325-345.
- Bergman, A. G.; Bockarev, P. F. (1938): Fiziko-chimičeskoe issledovanie rasnovesij vodnoj vzaimnoj sistemy iz nitratov, monofosfatov i chloridov kalija i amonija II, Bull. Acad. Sci.U.R.S.S, Classe sci. Math. Nat., Ser. Chim., 237-266.
- Bergman, A. G.; Nagomy, G. I. (1938): Politerma vzaimnij sistemy iz chloristych i azotnokislych solej i magnija i kalija, Bull. Acad. Sci.U.R.S.S, Classe sci. Math. Nat., Ser. Chim., 217-228.
- Berkeley, Earl of (1904): On some Physical constants of Saturated Solutions, Phil. Trans. Royal Soc. London, Ser. A (203), 189-215.
- Berner, R. A. (1967): Thermodynamic stability of sedimentary iron sulfides, Am. J. Sci. (265), 773-785.
- Bessinger, B. A.; Vlassopoulos, D.; Serrano, S.; O'Day, P. A. (2012): Reactive transport modeling of subaqueous sediment caps and implications for the long-term fate of arsenic, mercury, and methylmercury, Aquat. Geochem. (18), 297-326.
- Bezboruah. C. P.; Covington, A. K.; Robinson, R. A. (1970): Excess Gibbs energies of aqueous mixtures of alkali metal chlorides and nitrates, J. Chem. Thermodyn. (2), 431-437.
- Birky, M. M.; Hepler, L. G. (1960): Thermochemistry of some perchlorates and aqueous perchlorate ion, J. Phys. Chem. (64), 686-687.
- Bodländer, G. (1891): Über die Löslichkeit von Salzgemischen in Wasser, Z. Phys. Chem. (7), 358-366.
- Bogoyavlenskii, P. S.; Gashpar, E. D. (1973): Potassium bicarbonate-potassium nitrate-water system at 0, 25, and 40.deg., Russ. J. Inorg. Chem. (18), No. 11, 3125-8.

- Bornemann, O.; Behlau, J.; Fischbeck, R.; Hammer, J.; Jaritz, W.; Keller, S.; Mingerzahn, G.; Schramm, M. (2008): Standortbeschreibung Gorleben, Teil 3. Ergebnisse der über- und untertägigen Erkundung des Salinars, Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe,
- Boulège, J.; Michard, G. (1978): Constantes de formation des ions polysulfures S_6^{2-} , S_5^{2-} , et S_4^{2-} en phase aqueuse, J. Fr. Hydrol. (9), 27-34.
- Bracke, G.; Hotzel, S.; Mathieu, G. (2009) Uncertainty and Sensitivity Analysis of the SF Source Term of I-129 in the MELODIE Model using SUSA. GRS-Bericht 314.
- Braitsch, O. (1962): Entstehung und Stoffbestand der Salzlagerstätten, Springer, Berlin, 232 S.
- Brønsted, J. N. (1920): Studies on solubility. II. The solubility ratios of salts in strong homoionic solvents, J. Am. Chem. Soc. (42), 1448-1455.
- Buffle, J., deVitre, R.R., Perret, D., Leppard, G.G. (1988): Combining field measurements for speciation in non perturbable waters. In: Kramer, J.R., Allen, H.E. (Eds.), Metal Speciation: Theory, Analysis and Application. Lewis Publishers Inc., 99–124
- Campbell, A. N.; Bhatnagar, O. N. (1979): Osmotic and activity coefficients of lithium chloride in water from 50 to 150 °C, Can. J. Chem. (57), 2542-2545.
- Carney, J. H.; Laitinen, H. A. (1970): Electrochemical study of exchange reactions of mercuric sulfide monolayers., Anal. Chem. (42), 473-478.
- Carrier, Hervé; Ye, Suyu; Lagourette, Bernard; Alliez, Jacques; Xans, Pierre (1997): Calculation of CO₂, CH₄ and H₂S Solubilities in Aqueous Electrolyte Solution at High Pressure and High Temperature, J. Therm. Sci. (6), 251-259.
- Carroll, J. J.; Mather, A. E. (1989): The solubility of hydrogen sulfide in water from 0 to 90 °C and pressures to 1 MPa, Geochim. Cosmochim. Acta (53), 1163-1170.

- Chadwell, S.J.; Rickard, D.; Luther, G.W. (1999): Electrochemical evidence for pentasulfide complexes with Mn^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} and Zn^{2+} , *Aquat. Geochem.* (5), 29-57.
- Chadwell, S.J., Rickard, D., Luther, G.W. (2001): Electrochemical evidence for Metal Polysulfide Complexes: Tetrasulfide (S_4^{2-}) Reactions with Mn^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , and Zn^{2+} , *Electroanalysis* (13), 21–29.
- Chaudhari, S. K.; Patil, K. R. (2002): Thermodynamic properties of aqueous solutions of lithium chloride, *Phys. Chem. Liq.* (40), No. 3, 317-325.
- Chvorostin, Ja., S.; Raskina, I. G.; Filippov, V. K (1975): Opređenje koeficientov aktivnosti sul'fida natrija v vodnyck razsvorach pri 25 °C izopiestičeskim metodom, *Ž. Fiz. Chim.* (49), 3011.
- Ciavatta, L. (1980): The specific interaction theory in evaluating ionic equilibria, *Ann. Chim. (Roma)* (70), 551-567.
- Clair, R.; McMahon, T. B. (1981): A statistical thermodynamic analysis of the entropy change for the equilibrium: $H_3O^+ + H_2S = H_3S^+ + H_2O$, *Intl. J. Mass Spec. Ion Phys.* (39), 27-33.
- 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.
- Cloke, P. L. (1963): The geological role of polysulfide - Part I The distribution of ionic species in aqueous sodium polysulfide solutions, *Geochim. Cosmochim. Acta* (27), 1265-1298.
- Colomina, M.; Nicolás, J. (1949): Calores de disolucion y ducion en media acuoso del clorate y perclorate sodicos anhidros y magnitudes con ellos relacionadas. I. Resultados experimentales, *An. Reak Soc. Esp. Fis. Quim. B* (45), 137-170.
- Cooney, R. P.; Hall, J. R. (1966): Raman spectrum of thiomercurate(II) ion, *Austr. J. Chem.*, 2179-2180.

- Coucouvani, D.; Patil, P.R.; Kanatzidis, M.G.; Detering, B.; Baenziger, N.C. (1985): Synthesis and Reactions of Binary Metal Sulfides. Structural Characterization of the $[(S_4)_2Zn]^{2-}$, $[(S_4)_2Ni]^{2-}$, $[(S_5)Mn(S_6)]^{2-}$, and $[(CS_4)_2Ni]^{2-}$ Anions. *Inorg. Chem.* (24), 24-31.
- Cornec, E.; Chretien, A. (1924): The system sodium nitrate, sodium chloride and water, *Caliche* (6), 358-369. Daten abgedruckt in Kogan et al. (1969)
- Cornec, E.; Krombach, H. (1929): Contribution a l'étude des équilibres entre l'eau, les nitrates, les chlorures et les sulfates de sodium et de potassium, *Ann. Chim. (Paris)* ([10. série] 12), 203-295.
- Cox, J. D.; Wagman, D. D.; Medvedev, V. A. (1989): CODATA Key Values for Thermodynamics, Final report of the CODATA task group on key values for thermodynamics, Hemisphere Publishing Corporation.
- Criss, C. M.; Millero, F. J. (1996): Modeling the Heat Capacities of Aqueous 1-1 Electrolyte Solutions with Pitzer's Equations, *J. Phys. Chem.* (100), 1288-1294.
- Dash, D.; Kumar, S.; Mallika, C.; Kamachi Mudali, U. (2012): New data on activity coefficients of potassium, nitrate, and chloride ions in aqueous solutions of KNO_3 and KCl by ion selective electrodes, *ISRN Chem. Eng.* (Article ID 730154).
- Daskalakis, K. D.; Helz, G. R. (1992): Solubility of CdS (Greenockite) in Sulfidic Waters at 25 °C, *Environ. Sci. Technol.* (26), 2462-2468
- Daskalakis, K. D.; Helz, G. R. (1993): The solubility of sphalerite (ZnS) in sulfidic solutions at 25 °C and 1 atm pressure, *Geochim. Cosmochim. Acta* (57), 4923-4931.
- Davis, T. M.; Duckett, L. M.; Owen, J. F.; Patterson, C. S.; Saleeby, R. (1985): Osmotic coefficients of aqueous $LiCl$ and KCl from their isopiestic ratios to $NaCl$ at 45 °C, *J. Chem. Eng. Data* (30), 432-434.
- Davis, T. M.; Duckett, L. M.; Garvey, C. E.; Hollifield, J. M.; Patterson, C. S. (1986): Osmotic coefficients of aqueous $LiCl$ and $CaCl_2$ from their isopiestic ratio to $NaCl$ at 50 °C, *J. Chem. Eng. Data* (31), 54-55.

- Davison, W.; Phillips, N.; Tabner, B.J. (1999): Soluble iron sulfide species in natural waters: Reappraisal of their stoichiometry and stability constants. *Aquat. Sci.* 61, 23-43.
- Dede, L.; Becker, T. (1926): Über die Beeinflussung der Sulfidfällung durch den Zusatz von Neutralsalzen, *Z. Anorg. Chem.* (152), 185-196.
- Derkacheva, V. N.; Vereshchagina, V. I. (1970): Solubility isotherm for the (KCl)₂-(KNO₃)₂-Ca(NO₃)₂-CaCl₂-H₂O quaternary mutual system at 45.deg., *J. Appl. Chem. USSR* (43), 1032-1038.
- de Vries, L. M.; Trincherro, P.; Molinero, J. (2012) MCPHreeqc: Extending geochemical modelling with automatic stochastic simulations. EGU General Assembly 2012, held 22-27 April, 2012 in Vienna, Austria., p.6355
- Dönges, E. (1947): Zur Säurelöslichkeit von gefällttem Kobalt- und Nickelsulfid., *Z. Anorg. Chem.* (253), 345-351.
- Douabul, A. A.; Riley, J. P. (1979): The solubility of gases in distilled water and seawater. V. Hydrogen sulfide, *Deep-Sea Res.* (26A), 259-268.
- Downes, C. J. (1970): Activity coefficients of NaCl in the system NaCl-NaClO₄-H₂O at 25 °C, and the use of amalgam electrodes, *J. Chem. Eng. Data* (15), 444-446.
- Drakin, S. I.; Chang, Y.-M. (1964): Heats of solvation of ions in methanol and water, *Russ. J. Phys. Chem.* (38), No. 12, 1526-1529.
- Drakin, S. I.; Prikota, O. K.; Zelenkina, N. I.; Ankudimova, I. A. (1982): Apparent specific heats of KNO₃ and Sr(NO₃)₂ in aqueous solutions at 50-90 °C, *Russ. J. Phys. Chem.* (56), No. 11, 1703-1705.
- Drummond, S. E. Jr. (1981): Boiling and mixing of hydrothermal fluids: chemical effects on mineral precipitation, Ph. D. Thesis, Pennsylvania State University, 380 S.

- Duan, Z., Sun, R., Liu, R., Zhu, Ch. (2007): Accurate Thermodynamic Model for the Calculation of H₂S Solubility in Pure Water and Brines. *Energy Fuels*, 21, 2056-2065
- Dyrssen, D. (1988): Sulfide complexation in surface water. *Mar Chemistry*, Vol 24, pp.143-153.
- Dyrssen, D.W. (1991): Comment on "Solubility of sphalerite in aqueous sulfide solutions at temperatures between 25 and 240 °C" by K, Hayashi, A. Sugaki, and A. Kitakaze, *Geochim. Cosmochim. Acta* (55), 2683-2684
- Dyrssen, D.; Wedborg, M. (1991): The sulphur-mercury(II) system in natural waters, *Water Air Soil Poll.* (56), 507-519.
- Ehret, W. F. (1932): Ternary systems CaCl₂-Ca(NO₃)₂-H₂O (25 °C), CaCl₂-Ca(ClO₃)₂-H₂O (25 °C), SrCl₂-Sr(NO₃)₂-H₂O (25 °C), KNO₃-Pb(NO₃)₂-H₂O (0 °C), *J. Am. Chem. Soc.* (54), 3126-3134.
- Ekberg, C.; Ödegaard-Jensen, A. (2004): Computer programs for uncertainty analysis of colubility calculations: Windwos version and other updates of the SENVAR and UNCCON, *SKI Rep.* (20), 22.
- El Guendouzi, M.; Errougui, A. (2009): Solubility in the ternary aqueous systems containing M, Cl⁻, NO₃⁻, and SO₄²⁻ with M = NH₄⁺, Li⁺, or Mg²⁺ at T = 298,15K, *J. Chem. Eng. Data* (54), 376-381.
- Enea, O.; Singh, P. P.; Woolley, E. M.; McCurdy, K. G.; Hepler, L. G. (1977): Heat capacities of aqueous nitric acid, sodium nitrate, and potassium nitrate at 298.15K: ΔC_p⁰ of ionization of water, *J. Chem. Thermodyn.* (9), 731-734.
- Epikhin, Yu. A.; Stakhanova, M. S. (1967): Volume and heat capacity changes in aqueous salt solutions. V. The sodium chloride - sodium nitrate - water and sodium chloride - sodium perchlorate water systems, *Russ. J. Inorg. Chem.* (41), 1157-1158.

- Epichin, Ju. A.; Stachanova, M. S.; Karapet'janc, M. Ch. (1964): Ob'emnye i teploemkostnye izmenenija v vodosolevych rastvorach. III Sistema KCl-KNO₃-H₂O, *Ž. Fiz. Chim.* (38), 692-696.
- Fanghänel, T.; Grjotheim, K.; Voigt, W.; Brendler, V. (1992): Thermodynamics of aqueous reciprocal salt systems. VI. Isopiestic determination of osmotic coefficients in mixtures of chlorides, bromides and nitrates of lithium, sodium, potassium and cesium at 100.3 °C, *Acta Chem. Scand.* (46,5), 423-431.
- Fanghänel, T.; Neck, V.; Kim, J. I. (1996): The ion product of H₂O, dissociation constants of H₂CO₃ and pitzer parameters in the system Na⁺/H⁺/OH⁻/HCO₃⁻/CO₃²⁻/ClO₄⁻/H₂O at 25 °C, *J. Solution Chem.* (25), 327-343.
- Fedotieff, P. P.; Koltunoff, J. (1914): Eine andere Form des Ammoniaksodaverfahrens, *Z. Anorg. Allg. Chem.* (85), 247-261.
- Figurski, G.; Franke, M.; Browarzik, C.; Tschache, C. (1995): Solubilities of KCl(cr) in H₂O(l), KNO₃(cr) in H₂O(l), KCl(cr) in (KNO₃ + H₂O)(sln), and KNO₃(cr) in (KCl + H₂O)(sln) at temperatures from 308.15 to 353.15 K., *Ind. Eng. Chem.* (1), No. 2, 131-4.
- Filippov, V. K.; Mikhel'son, K. N. (1977): Thermodynamic study of the CaCl₂-LiCl-H₂O system at 25° and 35 °C, *Russ. J. Inorg. Chem.* (22), No. 6, 915-919.
- Findlay, A.; Cruickshank, J. (1926): The reciprocal salt pair (Na, Ba) - (Cl, NO₃) in aqueous solution at 20°, *J. Chem. Soc.*, 316-318.
- Fogg, P. G. T.; Young, C. L.; Clever, H. L.; Boozer, E. L.; Hayduk, W. (1988): Hydrogen sulfide, deuterium sulfide and hydrogen selenide, *Solubility Data Ser.* (32), .
- Fortier, J.-L.; Leduc, P.-A.; Desnoyers, J. E. (1974): Thermodynamic Properties of Alkali Halides. II. Enthalpies of Dilution and Heat Capacities in Water at 25 °C, *J. Solution Chem.* (3), 323-349.
- Freeman, C. G.; Harland, P. W.; Mcewan, M. J. (1978): The equilibrium H₃S⁺ + HCN = H₂CN⁺ + H₂S and the relative proton affinities of HCN and H₂S, *Intl. J. Mass Spec. Ion Phys.* (27), 77-82.

- Fricke, R.; Havestadt, L. (1927): Verdünnungsarbeiten und Verdünnungswärmen im Gebiet konzentrierter Lösungen., Z. Elektrochem. (33), No. 10, 441-455.
- Gamsjäger, H.; Schindler, P. (1969): Löslichkeiten und Aktivitätskoeffizienten von H₂S in Elektrolytmischungen, Helv. Chim. Acta (52), 1395-1402.
- Gamsjäger, H.; Bugajski, J.; Gajda, T.; Lemire, R.J. und Preis, W. (2005): Chemical Thermodynamics of Nickel. Chemical Thermodynamics (6), Elsevier, Amsterdam, 645 p.
- Gates, Y. A.; Wood, R. H. (1985): Densities of Aqueous Solutions of NaCl, MgCl₂, KCl, NaBr, LiCl, and CaCl₂ from 0.05 to 5.0 mol kg⁻¹ and 0.1013 to 40 MPa at 298.15 K, J. Chem. Eng. Data (30), 44-49.
- Geffcken W. (1929) Über die Konzentrationsabhängigkeit der Äquivalentrefraktion von starken Elektrolyten in Lösung. Z. Phys. Chem. B5, 81-123.
- Geffcken W. (1931) Über die scheinbaren Molvolumina gelöster Elektrolyte. Z. Phys. Chem. A155, 1-28.
- Ghalami-Chooabar, B.; Moghimi, M.; Mahmoodim N.; Mohammadian, M. (2010): Potentiometric determination of the thermodynamic properties for the ternary system (KCl - KNO₃ + H₂O) at T = 298.15 K, J. Chem. Thermodyn. (42), 454-461.
- Gibbard, H. F. Jr.; Scatchard, G. (1973): Liquid-Vapor equilibrium of aqueous lithium chloride, from 25° to 100 °C and from 1.0 to 18.5 molal, and related properties, J. Chem. Eng. Data (18), No. 3, 293-298.
- Giggenbach, W. (1971): Optical spectra of highly alkaline sulfide solutions and the second dissociation constant of hydrogen sulfide, Inorg. Chem. (10), 1333-1338.
- Giggenbach, W. (1972): Optical spectra and equilibrium distribution of polysulfide ions in aqueous solutions at 20°, Inorg. Chem. (11), 1201-1207.
- Giggenbach, W. (1974): Equilibria involving polysulfide ions in aqueous sulfide solutions up to 240°, Inorg. Chem. (13), 1724-1730.

- Gilchrist, M. A. B.; Baabor, J.; Peña, M. (1993): Estudio isopiestic de sistemas salinos II Parte: Sistema LiCl-CaCl₂-H₂O entre 15 y 45 °C, Bol. Soc. Chil. Qhim. (38), 3-14.
- Glasstone, S.; Saunders, H. N. (1923): Complex formation in lead nitrate solutions. Part I. The ternary systems lead nitrate - sodium nitrate - water, and lead nitrate - potassium nitrate - water, J. Chem. Soc. (123), 2134-2140.
- Goldhaber, M. B.; Kaplan, I. R. (1975): Apparent dissociation constants of hydrogen sulfide in chloride solutions, Mar. Chem. (3), 83-104.
- Grambow, B.; Landesman, C.; Ribet, S. (2014): Nuclear waste disposal: I. Laboratory simulation of repository properties, Appl. Geochem. (49), 237-246.
- Grenthe, I.; Plyasunov, A. V.; Spahiu, K. (1997): Estimation of medium effects on thermodynamic data, from: , Grenthe, I., Puigdomenech, I.: Modelling in aquatic chemistry. NEA,, 325-426.
- Grenthe, I.; Fuger, J.; Konings, R. J. M.; Lemire, R. J.; Muller, A. B.; Nguyen-Rung, C.; Wanner, H. (1992): Chemical thermodynamics of uranium, North-Holland Elsevier, Amsterdam, North-Holland, 715 S..
- Groeneveld, A. (1956): Ein Beitrag zur Thermodynamik konzentrierter wäßriger Lösungen, Ph. D. Thesis, Technische Hochschule Braunschweig, 62 S..
- Gruskiewicz, M. S.; Simonson, J. M. (2005): Vapor pressures and isopiestic molalities of concentrated CaCl₂(aq), CaBr₂(aq), and NaCl(aq) to T = 523 K, J. Chem. Thermodyn. (37), 906-930.
- Gruskiewicz, M. S.; Palmer, D. A.; Springer, R. D.; Wang, P.; Anderko, A. (2007): Phase Behavior of Aqueous Na-K-Mg-Ca-Cl-NO₃ Mixtures: Isopiestic Measurements and Thermodynamic Modeling, J. Solution Chem. (36), No. 6, 723-765.
- Gucker, F. T. Jr.; Schminke, K. H. (1933): The heat capacity and related thermodynamic properties of aqueous solutions II. Lithium and sodium hydroxides at 25 °C, J. Am. Chem. Soc. (55), 1013-1019.

- Gübli, A.O.; Ste-Marie, J. (1967): Constantes de stabilité de thiocomplexes et produits de solubilité de sulfures de métaux. II. Sulfure de zinc., *Can. J. Chem.* (45), 2101-2108.
- Guendouzi, M. El.; Marouani, M. (2003): Water Activities and Osmotic and Activity Coefficients of Aqueous Solutions of Nitrates at 25 °C by the Hygrometric Method, *J. Solution Chem.* (32/6), 535-546.
- Guseva, A. D.; Lepeshkov, I. N. (1969): Issledovanie rastvorimosti vo bzaimnoj vodnoj sisteme iz perchloratov i chromatov litija i ammonija pri 35 °C, *Uč. Zap. Jarosl. Gos. Ped. Inst.* (66), 3-14.
- Haase, R.; Dücker, K.-H. (1965): Leitfähigkeiten konzentrierter Elektrolytlösungen III. Überchlorsäure und Lithiumperchlorat, *Z. Phys. Chem. (Neue Folge)* (46), 140-159.
- Hagemann, S.; Xie, M.; Herbert, H. J. (2009): Unsicherheits- und Sensitivitätsanalyse zur Korrosion von Salzbeton durch saline Lösungen, *GRS-Bericht (A-3458)*,
- Hagemann, S.; Bischofer, B.; Scharge, T.; Schönwiese, D. (2014a): Entwicklung von Methoden und Modellen zur Bestimmung des Redoxpotentials salinärer Lösungen, *GRS-Bericht (260)*, .
- Hagemann, S.; Oppermann, U.; Brassler, T. (2014b): Verhalten von Quecksilber und Quecksilberverbindungen bei der untertägigen Ablagerung in Salzformationen, insbesondere ihrer möglichen Mobilisierung durch saline Lösungen, *Umweltbundesamt Texte (06/2014)*, .
- Hagemann, S.; Scharge, T.; Willms, T. (2015): Entwicklung einer thermodynamischen Datenbasis für ausgewählte Schwermetalle, *GRS-Bericht (244)*,
- Haghtalab, A.; Vera, J. H. (1991): Mean activity coefficients in the ternary sodium chloride-sodium nitrate-water and sodium bromide-sodium nitrate-water systems at 298.15 K., *J. Chem. Eng. Data* (3), 332-40.

- Hara, Y.; Akiyoshi, N.; Nawachi, N.; Nakamura, H. (1991): Solubilities of some nitrates in aqueous solution. XI. The ternary systems ammonium nitrate-ammonium chloride-water and sodium chloride-(sodium nitrate or ammonium chloride)-water., *Kogyo Kayaku* (52), No. 4, 239-45.
- Harned, H. S.; Swindells, F. E. (1926): The activity coefficient of lithium hydroxide in water and in aqueous lithium chloride solutions, and the dissociation of water in lithium chloride solutions, *J. Am. Chem. Soc.* (48), 126-135.
- Harvey, A. H. (1998): Thermodynamic properties of water: tabulation from the IAPWS formulation 1995 for the thermodynamic properties of ordinary water substance for general and scientific use, *NIST Int. Rep.* (5078).
- Harvie, C. E. (1981): Theoretical investigations in geochemistry and atom surface scattering, *Ph. D. Thesis*, , 266.
- Harvie, C. E.; Moeller, N.; Weare, J. H. (1984): The prediction of mineral solubilities in natural waters: The Na-K-Mg-Ca-H-Cl-SO₄-OH-HCO₃-CO₃-CO₂-H₂O system to high ionic strengths at 25 °C, *Geochim. Cosmochim. Acta* (48), 723-751.
- Hayashi, K.; Sugaki, A.; Kitakaze, A. (1990): Solubility of sphalerite in aqueous sulfide solutions at temperatures between 25 and 240 °C, *Geochim. Cosmochim. Acta* (54), 715-725.
- He, S.; Morse, J. W. (1993): The carbonic acid system and calcite solubility in aqueous Na-K-Ca-Mg-Cl-SO₄ solutions from 0 to 90 °C, *Geochim. Cosmochim. Acta* (57), 3533-3554.
- He, J.; Liu, C.; Li, F.; Sa, R.; Wu, K. (2008): Size-dependence of stability and optical properties of lead sulfide clusters, *Chem. Phys. Lett.* (457), 163-168.
- Helgeson, H. C. (1964): *Complexing and Hydrothermal Ore Deposition*, Pergamon Press, Oxford.

- Helgeson, H. C.; Kirkham, D. H.; Flowers, G. C. (1981): Theoretical prediction of the thermodynamic behaviour of aqueous electrolytes at high pressures and temperatures: IV. Calculation of activity coefficients, osmotic coefficients, and apparent molal and standard and relative partial molal properties to 600°, *Am. J. Sci.* (281), 1249-1516.
- Hellams, K. L.; Patterson, C. S.; Prentice, B. H.; Taylor, M. J. (1965): Osmotic properties of some aqueous solutions at 45 °C, *J. Chem. Eng. Data* (10), No. 4, 323-325.
- Helz, G.R.; Charnock, J.M.; Vaughan, D.J.; Garner, C.D. (1993): Multinuclearity of aqueous copper and zinc bisulfide complexes: An EXAFS investigation., *Geochim. Cosmochim. Acta* (57), 15-25.
- Herr, F. L. Jr.; Helz, G. R. (1976): Measurement of the activity coefficient of aqueous NaHS to 80 °C and 0,2 m in the system NaHS-H₂S-H₂O, *J. Solution Chem.* (5,12), 833-852.
- Hershey, J. P.; Plese, T.; Millero, F. J. (1988): The pK₁* for the dissociation of H₂S in various ionic media, *Geochim. Cosmochim. Acta* (52), 2047-2051.
- Högnäs, H. (1969): Untersuchungen an starken Elektrolyten VI - Bestimmung der Viskosität, elektrischen Leitfähigkeit, Dichte und Molrefraktion wässriger Lösungen einiger Metall-Perchlorate, *Ann. Acad. Sci. Fennicae Ser. A II* (145), 7-80.
- Hölemann, P.; Kohner, H. (1931): Über die Temperaturabhängigkeit der Äquivalentrefraktion von starken Elektrolyten in Lösung 1., *Z. Phys. Chem.* (B13), 338-347.
- Hölzl, F.; Crotofino, H. (1926): The system sodium nitrate-sodium chloride-water., *Z. Anorg. Allg. Chem.* (159), 78-86.
- Holleman, A. F.; Wiberg, E.; Wiberg N. (2007) *Lehrbuch der anorganischen Chemie*, 102. Aufl., de Gruyter, Berlin.

- Holluta, J.; Mauter, S. (1927): Untersuchungen über die Löslichkeitsbeeinflussung starker Elektrolyte. I. Die gegenseitige Löslichkeitsbeeinflussung gleichioniger Alkalisalze. 1. Teil., JTS, 455-475.
- Holmes, H. F.; Mesmer, R. E. (1981): Isopiestic studies of aqueous solutions at elevated temperatures VI. LiCl and CsCl, J. Chem. Thermodyn. (13), 1035-1046.
- Holmes, H. F.; Mesmer, R. E. (1998): Isopiestic molalities for aqueous solutions of the alkali metal hydroxides at elevated temperatures, J. Chem. Thermodyn. (30), 311-326.
- Hummel, W.; Berner, U.; Curti, E.; Pearson, F. J.; Thoenen, T. (2002): NAGRA / PSI Chemical Thermodynamic Data Base 01/01, Nagra, Technical Report (02-16).
- Hummel, W.; Thoenen, T. (2014): The PSI/Nagra Chemical Thermodynamic Database 12/07 (Update of the Nagra/PSI TDB 01/01): Data Selection for Nickel, JTS, 35.
- Humphries, W. T. (1968): An apparatus and procedure for studying the osmotic properties of aqueous salt solutions at elevated temperatures: isopiestic ratios of KBr, KCl, Na₂SO₄ and NaClO₄ to NaCl at 60 °C, Ph. D. Thesis, Furman University, Greenville, South Carolina, 96.
- Indyk, L. I.; Komar, N. P. (1977): Potentiometric study of the sodium hydroxide-potassium nitrate-sodium nitrate-water system with different molar ratios of potassium nitrate and sodium nitrate., Russ. J. Phys. Chem. (51), No. 11, 1710-1711.
- Irk (1912) Magyar. Chem. Folyoirat (13), 92. Zitiert in Kapustinsky und Anvaer (1941).
- Isono, T. (1984): Density, Viscosity, and Electrolytic Conductivity of Concentrated Aqueous Electrolyte Solutions at Several Temperatures. Alkline-Earth Chlorides, LaCl₃, Na₂SO₄, NaNO₃, NaBr, KNO₃, KBr, and Cd(NO₃)₂, J. Chem. Eng. Data (29), 45-52.

- Isono, T. (1985): Densities, Viscosities, and Electrolytic Conductivities of Concentrated Aqueous Solutions of 31 Solutes in the Temperature Range 15-55 °C and Empirical Equations for the Relative Viscosity, *Rikagaku Kenkyusho Hokoku* (61), 53-79.
- Jackson, N. S.; Smith, A. E. C.; Gatty, O.; Wolfenden, J. H. (1934): The Thermochemistry of solutions. Part III. Heats of dilution of electrolytes in non-aqueous solvents, *J. Chem. Soc.*, 1376-1379.
- Jay, J.A.; Morel, F.M.M.; Hemond, H.F. (2000): Mercury Speciation in the Presence of Polysulfides, *Environ. Sci. Technol.* (34), 2196-2200.
- Jellinek, K.; Czerwinski, J. (1922): Über die Dissoziation von H₂S, Na₂S und NaHS in wässriger Lösung, *Z. Phys. Chem.* (102), 438-479.
- Jones, J. H. (1947): Isotonic solutions: osmotic and activity coefficients of lithium and sodium perchlorates at 25 °C, *J. Phys. Chem.* (51), 516-521.
- Jones, F. R.; Wood, R. H. (1963): The enthalpy and entropy of dilution of lithium perchlorate, *J. Phys. Chem.* (64), 1576-1578.
- Kamyshny, A.; Goifman, A.; Gun, J.; Rizkov, D.; Lev, O. (2004): Equilibrium distribution of polysulfide ions in aqueous solutions at 25 (degree)C: A new approach for the study of polysulfides' equilibria, *Environ. Sci. Technol.* (38), 6633-6644.
- Kamyshny, A.; Gun, J.; Rizkov, D.; Voitsekovski, T.; Lev, O. (2007): Equilibrium studies of polysulfide ions in aqueous solutions at different temperatures by rapid single phase derivatization, *Environ. Sci. Technol.* (41), 2395-2400.
- Kamyshny, A. (2009): Solubility of cyclooctasulfur in pure water and sea water at different temperatures, *Geochim. Cosmochim. Acta* (73), 6022-6028.
- Kangro, W.; Groeneveld, A. (1962): Konzentrierte wässrige Lösungen, I, *Z. Phys. Chem.* (32), 110-126.

- Kapustinsky, A.F., Anvaer, B.I. (1941): Setchenoff's rule and the solubility of hydrogen sulphide in hydrochloric acid solution. *Comptes Rendus (Doklady) de l'Académie des Sciences de l'URSS*, Vol. 30, No 7, 625-628
- Karnauchov, A. S.; Kudrjakova, S. A. (1966): Vodnaja vzaimnaja sistema iz chloristych i chlornokislych solej natrija i magnija pri 25 °C, *Uč. Zap., Yaroslav. Gos. Pedagog. Inst.* (59), 119-136.
- Karnauchov, A. S.; Troitskij, E. N (1966): Rastvorimost' vo vzaimnoj vodnoj sisteme iz perchloratov i chloridov kalija i natrija pri 90 °C, *Uč. Zap. Jarosl. Gos. Ped. Inst.* (59), 8-21.
- Khitrova, N. N. (1954): Polytherms of the ternary system $\text{NaNO}_3\text{-NaCl-H}_2\text{O}$., *J. Appl. Chem. USSR* (27), 1217-1225.
- Khokhlova, A. I.; Shishin, L. P.; Chernikova, G. E. (1983): Activity Coefficients of Perchlorate Ions and Hydration in Aqueous Solutions, *Russ. J. Phys. Chem.* (57/11), 1653-1655.
- Khvorostion, Ya. S.; Raskina, I. G.; Filippov, V. K. (1975): An isopiestic determination of the activity coefficients of sodium sulphide in aqueous solutions at 25 °C, *Russ. J. Phys. Chem.* (49,11), 1788-1789.
- Kirgincev, A. N.; Trušnikova, L. N.; Lavrent'eva, V. G. (1972): Rastvorimost' neorganičeskich veščestv v vode, *Izdatel'stvo Chimija, Leningradskoe Otdelenie* 248 S.
- Kirgincev, A. N.; Luk'janov, A. V. (1964): Issledovanie trojnych rastvorov izopiesticim metodom. III. Trojnye rastvory $\text{NaCl-NaNO}_3\text{-H}_2\text{O}$; $\text{NaCl-NaBr-H}_2\text{O}$; $\text{NH}_4\text{Cl-NH}_4\text{Br-H}_2\text{O}$, *Ž. Fiz. Chim.* (38), 1603-1606.
- Kobe, K. A.; Sheehy, T. M. (1948): Thermochemistry of sodium carbonate and its solutions, *Ind. Eng. Chem.* (40), 99-102.
- Kogan, V. G.; Ogorodnikov, S. K.; Kafarov, V. V. (1969): Spravočnik po rastvorimosti. Tom III. Trojnye i mnogokomponentnye sistemy, obrazovannye neorganičeskimi veščestvami. *Izdatel'stvo Nauka Leningrad.*

- Köhler, O. (1897): Löslichkeit von Salzen in Wasser und gesättigter Zuckerlösung, ein Beitrag zur Frage der Melassebildung, Zeitschrift des Vereins für die Rübenzuckerindustrie des Deutschen Reiches (46), 441-454.
- Kohner, H. (1928): Über die Konzentrationsabhängigkeit der Äquivalentrefraktion von starken Elektrolyten in Lösung., Z. Phys. Chem. (B1), 427-455.
- Korin, E.; Soifer, L. (1997): Phase diagram for the system $K_2Cr_2O_7 + KNO_3 + H_2O$ in the temperature range 10 °C to 40 °C, J. Chem. Eng. Data (42), 508-510.
- Kozinceva, T. N. (1965): Rastvorimost' serovodoroda v vode i solevykh rastvorach pri povyshennykh temperaturach. In: Geochimičeskie issledovanie v oblasti povyshennykh davlenij i temperatur, Moskva, Nauka., 121-134.
- Krasnoperova, A. P.; Kern, A. P. (1991): The thermochemistry of solutions of sodium perchlorate in aqueous ethylene glycol and diethylene glycol, Russ. J. Phys. Chem. (65), 474-476.
- Kremann, R.; Zitek, A. (1909): Die Bildung von Konversionssalpeter aus Natronsalpeter und Pottasche vom Standpunkt der Phasenlehre, (30), 311-340.
- Kudryashova, O. S.; Filippova, L. P.; Kudryashov, S. F.; Kulikova, T. A.; Boyarintseva, E. N. (1996): $K^+, NH_4^+ || NO_3^-, Cl^- - H_2O$ system., Russ. J. Inorg. Chem. (41), No. 9, 1474-1488.
- Kumar, A. (1986): Densities and Apparent Molal Volumes of Aqueous KCl-CaCl₂ Mixtures at 298.15 K, J. Chem. Eng. Data (31), 21-23.
- Kumar, A.; Atkinson, G.; Howell, R. D. (1982): Thermodynamics of Concentrated Electrolyte Mixtures. II. Densities and Compressibilities of Aqueous NaCl-CaCl₂ at 25 °C, J. Solution Chem. (11), 857-870.
- Lange, E.; Martin, W. J. (1937): Isotopenwirkungen der Lösungswärmen von 99 Salzen und des Nichteurolyten Hg(CN)₂ bei 25 °C, Z. Phys. Chem. A (180), 233-245.

- Lanier, R. D. (1965): [The determination of] activity coefficients of sodium chloride in aqueous three-component solutions by cation-sensitive glass electrodes., *J. Phys. Chem.* (69), No. 11, 3992-3998.
- Lászlo, A.; János, L. (1980): Aktivitási tényező erős elektrolitok tömény oldataiban, *Magyar kémiai folyóirat* (86), 419-423.
- Leather, J. W.; Mukerji, J. M. (1913): The system potassium nitrate, sodium chloride, water, *Mem. Dep. Agric. India Chem. Ser.* (3), 177-204.
- Lemire, R. J.; Berner, U.; Musikas, C.; Palmer, D. A.; Taylor, P.; Tochiyama, O. (2013): *Chemical Thermodynamics of iron Part I*, Nuclear Energy Agency, 1082.
- Lengyel, S.; Tamas, J.; Giber, J.; Holderith, J. (1964): Study of Viscosity of aqueous Alkali Halide Solutions, *Acta Chim. Hung.* (40), 125-143.
- Lennie, A. R.; Charnock, J. M.; Patrick, R. A. D. (2003): Structure of mercury(II)-sulfur complexes by EXAFS spectroscopic measurements, *Chem. Geol.* (199), 199-207.
- Lerouge, C.; Grangeon, S.; Gaucher, E. C.; Tournassat, C.; Agrinier, P.; Guerrot, C.; Wideroy, D.; Fléhoc, C.; Wille, G.; Ramboz, C.; Vinsot, A.; Buschaert, S. (2011): Mineralogical and isotopic record of biotic and abiotic diagenesis of the Callovian-Oxfordian clayey formation of Bure (France), *Geochim. Cosmochim. Acta* (75), 2633-2663.
- Leung, W. H.; Millero, F. J. (1975): The enthalpie of formation of magnesium sulfate ion pairs, *J. Solution Chem.* (4), No. 2, 145-159.
- Licht, S.; Davis, J. (1997): Disproportionation of aqueous sulfur and sulfite: kinetics of polysulfide decomposition, *J. Phys. Chem.* (B101), 2540-2545.
- Licht, S.; Longo, K.; Peramunage, D.; Forouzan, F. (1991): Conductimetric analysis of the second acid dissociation constant of H₂S in highly concentrated aqueous media, *J. Electroanal. Chem.* (318), 111-129.
- Linke, W. F. (1958): *Solubilities. Inorganic and metal-organic compounds. Volume I.* Fourth edition. Van Nostrand Company, Princeton, .

- Linke, W. F. (1965): Solubilities. Inorganic and metal compounds. Volume II. K-Z. American Chemical Society, Washington, , .
- Long, G.; Yao, Y.; Wang, F.; Wang, R. (1999): Isopiestic determination of activity coefficients of LiCl and CaCl₂ in LiCl-CaCl₂-H₂O system at 298.15K, Wuji-huaxue-xuebao (15), No. 10, 956-960.
- Loseva, G. K.; Semchenko, D. P. (1982): Physicochemical properties of chloride-sodium chlorate-water and chloride-sodium perchlorate-water systems at 40 Deg, Russ. J. Inorg. Chem. (27), No. 5, 1307-10.
- Luther, G.W., Ferdelman, T.G. (1993): Voltammetric characterization of iron(II) sulfide complexes in laboratory solutions and in marine waters and porewaters. Environ. Sci. Technol. 27, 1154–1163.
- Luther, G.W., Glazer, B., Ma, S.F., Trouwborst, R., Shultz, B.R., Druschel, G., Kraiya, C. (2003): Iron and sulfur chemistry in a stratified lake: evidence for iron-rich sulfide complexes. Aquat. Geochem. 9, 87–110.
- Luther, G.W., Rickard, D.T., Theberge, S., Olroyd, A. (1996): Determination of metal (bi)sulfide stability constants of Mn²⁺, Fe²⁺, Co²⁺, Ni²⁺, Cu²⁺, and Zn²⁺ by voltammetric methods. Environ. Sci. Technol. 30, 671–679.
- Luther, G.W.; Theberge, S.M.; Rickard, D.T. (1999): Evidence for aqueous clusters as intermediates during zinc sulfide formation., Geochim. Cosmochim. Acta (63), No. 19/20, 3159-3169
- Lyons, P. A.; Riley, J. F. (1954): Diffusion Coefficients for Aqueous Solutions of Calcium Chloride and Cesium Chloride at 25°, J. Am. Chem. Soc. (76), 5216-5220.
- Machel, H. G. (2001): Bacterial and thermochemical sulfate reduction in diagenetic settings: old and new insights, Sedim. Geol. (140), 143-175.
- MacInnes, D. A.; Belcher, D. (1930): A Durable Glass Electrode, Ind. Eng. Chem. (5/3), 199-200.

- Majer, V.; Sedlbauer, J.; Bergin, G. (2008): Henry's law constant and related coefficients for aqueous hydrocarbons, CO₂ and H₂S over a wide range of temperature and pressure, *Fluid Phase Equil.* (272), 65-74.
- Mamedov, F. A.; Novruzov, Sh. M.; Ramazanzade, M. M. (1988): Issledovanie trojnoj sistemy chlorid kalija-nitrat kalija voda pri 50°, *Azerb. Chim. Žur.*, 92-5.
- Manohar, S.; Ananthaswamy, J. (1988): Thermodynamics of electrolyte solutions: activity coefficients of the ternary system: sodium chloride + sodium nitrate + water at 25 °C, *J. Electrochem. Soc. India* (37), No. 4, 299-302.
- Manohar, S.; Ananthaswamy, J. (1990): Thermodynamic properties of electrolyte solutions: an EMF study of the activity coefficients of potassium chloride in the system potassium chloride-potassium nitrate-water at 25, 35 and 45 °C, *J. Solution Chem.* (19), No. 11, 1125-35.
- Manohar, S.; Ananthaswamy, J. (1991): Thermodynamics of electrolyte solutions. An emf study of the activity coefficients of the ternary system sodium chloride + sodium nitrate + water at 308 and 318 K., *Bulletin of Electrochemistry* (7), No. 9, 427-9.
- Markowitz, M. M.; Boryta, D. A. (1961): A thermodynamic approach to the measurement of hygroscopicity. Aqueous vapor pressure of univariant binary systems, and hygroscopicity potential., *J. Chem. Eng. Data* (6), 16-18.
- Maronny, G. (1959): Constantes de dissociation de l'hydrogène sulfuré, *Electrochim. Acta* (1), 58-69.
- Massink, A. (1916): Doppelsalzbildung zwischen Nitraten und Sulfaten in wässriger Lösung, *Z. Phys. Chem.* (92), 351-380.
- Mayrath, J. E.; Wood, R. H. (1982): Enthalpy of dilution of aqueous solutions of LiCl, NaBr, NaI, KCl, KBr, and CsCl at about 373, 423, and 473 K, *J. Chem. Thermodyn.* (14), 563-576.
- McLauchlan, W. H. (1903): Über den Einfluss von Salzen auf die Wasserlöslichkeit von Schwefelwasserstoff, Jod und Brom, *Z. Phys. Chem.* (44), 600-633.

- Migdisov, A. A.; William-Jones, A. E.; Lakshtanov, L. Z.; Alekhin, Y. V. (2002): Estimates of the second dissociation constant of H₂S from the surface sulfidation of crystalline sulfur, *Geochim. Cosmochim. Acta* (66 / 10), 1713-1725.
- Miller, M. L.; Sheridan, C. L. (1956): Concentrated salt solutions. I. Activity coefficient of sodium thiocyanate, sodium iodide and sodium perchlorate at 25 °C, *J. Phys. Chem.* (60), 184-186.
- Millero, F. J.; Ward, G. K.; Chetirkin, P. V. (1977): Relative sound velocities of sea salts at 25 °C, *J. Acoust. Soc. Am.* (61), 1492-1498.
- Mironov, K. E.; Pronina, M. Z.; Tokareva, S. A. (1958): Study of the surface of crystallization of the systems H₂O₂-NaClO₄-H₂O and H₂O₂-LiClO₄-H₂O, *Russ. J. Inorg. Chem.* (3), 363-373.
- Miščenko, K. P.; Sokolov, V. V. (1964): Termodinamika i stroenie nevodnych rastvorov elektrolitov V. Rastvory jodida i perchlorata natrija v acetone i v vode pri različnych temperaturach, *Žurn. Struk. Chim.* (5), 819-828.
- Monnin, C.; Dubois, M. (2005): Thermodynamics of the LiOH + H₂O system, *J. Chem. Eng. Data* (50), 1109-1113.
- Monnin, C.; Schott, J. (1984): Determination of the solubility products of sodium carbonate minerals and an application to trona deposition in Lake Magadi (Kenya), *Geochim. Cosmochim. Acta* (48), 571-581.
- Moog, H. C.; Hagemann, S. (2004): Thermodynamische Modellierung hochsalinärer Lösungen, *GRS-Bericht* (195), .
- Moog, H. C. (2011): Dielectric constant, vapor pressure, and density of water and the calculation of Debye-Hückel parameters A_{DH}, B_{DH}, and A^φ for Water. THEREDA Technical Paper (Revision 1.1 as of 2011-03-24)
- Moore, J. T.; Humphries, W. T.; Patterson, C. S. (1972): Isopiestic studies of some aqueous electrolyte solutions at 80 °C, *J. Chem. Eng. Data* (17), No. 2, 180-182.

- Morales, J. W.; Galleguillos, H. R. (2011): Activity coefficients of NaClO_4 in aqueous solution, *J. Chem. Eng. Data* (56), 3449-3453.
- Moser, L.; Behr, M. (1924): Die Bestimmung der Metalle der Schwefelammoniumgruppe durch Schwefelwasserstoff unter Druck., *Z. Anorg. Allg. Chem.* (134), 49-74.
- Možarova, T. V.; Kuznecova, O. M.; Pavljučenko, E. N.; Lysak, S. A. (1974): Sistemy $\text{Na,K} \parallel \text{HCO}_3, \text{NO}_3\text{-H}_2\text{O}$ i $\text{NaHCO}_3\text{-KHCO}_3\text{-NH}_4\text{HCO}_3\text{-H}_2\text{O}$ pri 25 °C, *Tr. Inst. Moskovsk. Chim. Technol. Inst.* (34), 13-18.
- Mulder, G. J. (1860): Bijdragen tot de Geschiedenis von het Scheikundig gebonden water, from: *Scheikundige Verhandelingen in Onderzoekingen*, Vol. 3, Kramers.
- Mullaugh, K.M.; Luther, G.W. (2011): Voltammetric characterization of Dissolved Cadmium Sulfide Species., *Electroanalysis* (11), 2735-2742.
- Muller, H. (1933): Sur l'abaissement du point d'eutectie dans le cas d'un eutectique ternaire, *C. R. Hebd. Seances Acad. Sci.* (196), 1109-1111.
- Nasirzahed, K.; Neueder, R.; Kunz, W. (2005): Vapor pressures and osmotic coefficients of aqueous LiOH solutions at temperatures ranging from 298.15 to 363.15 K, *Ind. Eng. Chem. Res.* (44), 3807-3814.
- Ngo, V. V.; Delelande, M.; Clément, A.; Michau, N.; Fritz, B. (2014): Coupled transport-reaction modeling of the long-term interaction between iron, bentonite and Callovo-Oxfordian claystone in radioactive waste confinement systems, *Appl. Clay Sci.* (101), 430-443.
- Nicol, W. W. J. (1891): On the mutual solubility of salts in water Part I, *Phil. Mag. (London)* ([5] 31), 369-387.
- Nikolajev, V. I. (1928): Rasspredelenije asotnoi kisloty meshdu dwumja osnovanijami: NaOH i KOH , *Žurn. Russ. Fiz. Chim. Obšč. Leningr. Univ.* (60), 893-904.

- Nikolajew, W. I. (1929): Die Verteilung starker Basen und starker Säuren in gesättigten wäßrigen Lösungen., Z. Anorg. Allg. Chem. (181), 249-279.
- Nikolajew, W. I. (1929): Die Verteilung starker Basen und starker Säuren in gesättigten wäßrigen Lösungen., Z. Anorg. Allg. Chem. (181), 249-279.
- Nriagu, J. O.; Anderson, G. M. (1970): Calculated solubilities of some base-metal sulphides in brine solutions, Trans. Inst. Mining Metall. (11), B208-B212.
- Nyqvist, H. (1983): Saturated salt solutions for maintaining specified relative humidities, Int. J. Pharm. Tech. & Prod. Mfr. (4), No. 2, 47-48.
- Oakes, C. S.; Rai, D. (2001): Thermodynamic properties of aqueous HClO₄ to 373 K and at low pressure: a comprehensive Pitzer ion-interaction model, J. Chem. Eng. Data (46), 875-884.
- Oakes, C. S.; Simonson, J. M.; Bodnar, R. J. (1990): The System NaCl-CaCl₂-H₂O. 2. Densities for Ionic Strength of 0.1-19.2 mol kg⁻¹ at 298.5 and 308.15 K and at 0.1 Mpa, J. Chem. Eng. Data (35), 304-309.
- Olofsson, I. V. (1979): Apparent molar heat capacities and volumes of aqueous NaCl, KCl, and KNO₃ at 298.15 K. Comparison of Picker flow calorimeter with other calorimeters, J. Chem. Thermodyn. (11), 1005-1014.
- Out, D. J. P.; Los, J. M. (1980): Viscosity of Aqueous Solutions of Univalent Electrolytes from 5 to 95 °C, J. Solution Chem. (9), 19-35.
- Ost, H. (1878): Über Löslichkeit der drie Oxybenzoesäuren und der Benzoesäure in Wasser, J. Prakt. Chem. (17), No. 2, 228-234.
- Pabalan, R. T.; Pitzer, K. S. (1987): Thermodynamics of NaOH(aq) in hydrothermal solutions, Geochim. Cosmochim. Acta (51), 829-837.
- Padova, J. (1970): Thermodynamics of mixed chloride-nitrate systems from glass electrode measurements., J. Phys. Chem. (74), No. 26, 4587-90.
- Pałecz, B.; Taniewska-Osińska, S. (1987): Enthalpie of KNO₃ and CaCl₂ solution in water-hydrophilic urea derivates mixtures, Thermochim. Acta (116), 349-355.

- Paquette, K.; Helz, G. (1995): Solubility of cinnabar (red HgS) and implications for mercury speciation in sulfidic waters, *Water Air Soil Poll.* (80), 1053-1056.
- Parker, V. B. (1965): Thermal properties of aqueous uni-univalent electrolytes, *Natl. Std. Ref. Data Ser. Natl. Bur. Std.* (2),
- Parker, V. B.; Khodakovskii, I. L. (1995): Thermodynamic properties of the aqueous ions (2+ and 3+) of iron and the key compounds of iron, *J. Phys. Chem. Ref. Data* (24), 1699-1745.
- Patil, K. R.; Tripathi, A. D.; Pathak, G.; Katti, S. S. (1990): Thermodynamic Properties of Aqueous Electrolyte Solutions. 1. Vapor Pressure of Aqueous Solutions of LiCl, LiBr, and LiI, *J. Chem. Eng. Data* (35), 166-168.
- Patil, K. R.; Olivé, F.; Coronas, A. (1994): Experimental measurements of vapor pressures of electrolyte solutions by differential static method, *JCEJ* (27), No. 5, 680-681.
- Pawlowitsch, P. (1913): Die Bestimmung des Dampfdrucks der gesättigten wässrigen Lösungen nach der Siedemethode, *Z. Phys. Chem.* (84), 169-178.
- Pearson, F. J.; Arcos, D.; Bath, S.; Boisson, J.Y.; Fernández, A. M.; Gäbler, H.; Gauthier, E. C.; Gautschi, A.; Griffault, L.; Hernán, P.; Waber, H. N. (2003): Mont Terri Project - Geochemistry of water in the Opalinus clay formation at the mont terri rock laboratory, from: *Berichte des BWG, Serie Geologie No. 5*, 319 S..
- Peña, G.; Gilchrist, M. A. B.; Baabor, J. (1989): Estudio isopiéstico de sistemas salinos. I Parte: Sistema LiCl-CaCl₂-H₂O a 0 °C, *Bol. Soc. Chil. Qhim.* (34), 79-91.
- Peramunage, D.; Dforouzan, F.; Licht, S. (1994): Activity and spectroscopic analysis of concentrated solutions of K₂S, *Anal. Chem.* (66), 378-383.
- Petrov, G. I.; Puchkov, L. V. (1973): Adiabatic calorimeter for measuring specific heats of liquids in the temperature range from 0 to 100 °C, *J. Appl. Chem. USSR* (46), No. 10, 2373-2375.

- Phutela, R. C.; Pitzer, K. S. (1986): Thermodynamic of electrolyte mixtures. Enthalpy and the effect of temperature on the activity coefficient, *J. Solution Chem.* (15), 649-662.
- Pitzer, K. S. (1973): Thermodynamics of electrolytes. I. Theoretical basis and general equations, *J. Phys. Chem.* (77), 258-277.
- Pitzer, K. S. (1983): Thermodynamics of Unsymmetrical Electrlyte Mixtures. Enthalpy and Heat Capacity, *J. Phys. Chem.* (87), 2360-2364.
- Pitzer, K. S. (1991): Activity coefficients in electrolyte solutions. 2nd ed., from: , CRC Press, Boca Raton, 542 S..
- Plechotkin, V. F.; Bobrovskaja, L. P. (1970): Fiziko-chimičeskoe issledovania sistem $\text{NaNO}_3\text{-Na}_2\text{CO}_3\text{-H}_2\text{O}$ i $\text{NaNO}_2\text{-Na}_2\text{CO}_3\text{-H}_2\text{O}$, *Sb. Rab. Gos. Inst. Prikl. Chim.* (66), 165-169.
- Plekhotkin, V. F; Bobrovskaya, L. P (1970): The $\text{NaNO}_2\text{-NaOH-H}_2\text{O}$ and $\text{NaNO}_3\text{-NaOH-H}_2\text{O}$ systems, *Russ. J. Inorg. Chem.* (15), 842-843.
- Plyasunov, A. V.; O'Connell, J.P.; Wood, R.H.; Shock, E. L. (2000): Infinite dilution partial molar properties of aqueous solutions of nonelectrolytes. II. Equations for the standard thermodynamic functions of hydration of volatile nonelectrolytes over wide range of conditions including subcritical temperatures, *Geochim. Cosmochim. Acta* (64), No. 16, 2779-2795.
- Pozina, M. B; Balabanovič, Ja. K. (1982): Issledovanie rastvorimosti v sisteme $\text{KOH-KNO}_3\text{-H}_2\text{O}$, *Mežvuz. Sb. Nauč. Tr. Leningr. Technol. Inst.* (6), 99-103.
- Puchkov, L. V.; Matveeva, R. P.; Baranova, T. L. (1973): Specific heats of aqueous solutions of sodium and potassium nitrates at temperatures in the range 25-340 °C, *J. Appl. Chem. USSR* (46), 460-462.
- Pučkov, L. V.; Kuročkina, V. V.(1970): Davlenie nasyščennogo para nad vodnym rastvorami uglekislogo kalija, *Ž. Prikl. Chim.* (43), 181183.
- Randall, M.; Rossini, F. D. (1929): Heat capacities in aqueous salt solutions, *J. Am. Chem. Soc.* (51), 323-345.

- Rai, D.; Felmy, A. R.; Juracich, S. P.; Rao, F. (1995): Estimating the hydrogen ion concentration in concentrated NaCl and Na₂SO₄ electrolytes, Sandia Natl. Lab. Rep., 94-1949.
- Reinders, W. (1914): Die reziproken Salzpaare KCl + NaNO₃ - > <- KNO₃ + NaCl und die Bereitung von Konversionssalpeter, Z. Anorg. Allg. Chem., 202-212.
- Ricci, J. E.; Loprest, F. J. (1953): Aqueous solubility relations of potassium molybdate, and aqueous ternary isotherms at 25° with KOH, KNO₃ and KIO₃, J. Am. Chem. Soc. (75), No. 5, 1224-1226.
- Rickard, D. (2012): Sulfur chemistry in aqueous solutions, from: D. Rickard: Sulfidic sediments and sedimentary rocks, Elsevier, 31-83.
- Rickard, D., Luther, G.W. (2006): Metal sulfide complexes and Clusters. Reviews in Mineralogy & Chemistry, Vol. 61, 421-504.
- Robie, R. A.; Hemingway, B. S. (1995): Thermodynamic properties of minerals and related substances at 298.15 K and 1 bar (10⁵ Pascals) pressure and at higher temperatures, US Geological Survey Bulletin (2131), 1-458.
- Robinson, R. A. (1935): The Activity Coefficients of Alkali Nitrates, Acetates and p-Toluenesulfonates in Aqueous Solution from Vapor Pressure Measurements, J. Am. Chem. Soc. (57), 1165-1168.
- Robinson, R. A. (1945): The water activities of lithium chloride solutions up to high concentrations at 25 °C, Trans. Faraday Soc. (41), 756-758.
- Robinson, R. A.; Sinclair, D. A. (1934): The activity coefficients of alkali chlorides and of lithium iodide in aqueous solutions from vapor pressure measurements, J. Am. Chem. Soc. (56), 1830-1835.
- Romankiw, L. A.; Chou, I. M. (1983): Densities of Aqueous NaCl, KCl, MgCl, and CaCl₂ Binary Solutions in the Concentration Range 0.5-6.1 m at 25, 30, 35, 40, and 45 °C, J. Chem. Eng. Data (28), 300-305.

- Rozan, T.F.; Luther, G.W.; Ridge, D.; Robinson, S. (2003): Determination of Pb Complexation in Oxidic and Sulfidic waters using Pseudovoltammetry. *Environ. Sci. Technol.* (37), 3845-3852.
- Rozan, T. F.; Theberge, S. M.; Luther, G. III (2000): Quantifying elemental sulfur (S⁰), bisulfide (HS⁻) and polysulfides (S_x²⁻) using a voltammetric method, *Anal. Chim. Acta* (415), 175-184.
- Roux, A.; Musbally, G. ; Perron, G.; Desnoyers, J. E. (1978): Apparent molal heat capacities and volumes of aqueous electrolytes at 25 °C: NaClO₃, NaClO₄, NaNO₃, NaBrO₃, NaIO₃, KClO₃, KBrO₃, KIO₃, NH₄NO₃, NH₄Cl, and NH₄ClO₄, *Can. J. Chem.* (56), 24-28.
- Roux, A. H.; Perron, G.; Desnoyers, J. E. (1984): Capacités calorifiques, volumes, expansibilités et compressibilités des solutions aqueuses concentrées de LiOH, NaOH et KOH, *Can. J. Chem.* (62), 878-885.
- Roy, R. N.; Gibbons, J. J.; Williams, R.; Godwin, L.; Baker, G.; Simonson, J. M.; Pitzer, K. S. (1984): The thermodynamics of aqueous carbonate solutions II. Mixtures of potassium carbonate, bicarbonate, and chloride, *J. Chem. Thermodyn.* (16), 303-315.
- Rüdorff, Fr. (1873): Über die Löslichkeit von Salzgemischen, *Ber. Deut. Chem. Ges.* (6), 482-486.
- Rüterjans, H.; Schreiner, F.; Sage, U.; Ackermann, T. (1969): Apparent molal heat capacities of aqueous solutions of alkali halides and alkylammonium salts, *J. Phys. Chem.* (73), No. 4, 986-994.
- Runde, W. (1993): Zum chemischen Verhalten von drei- und fünfwertigem Americium in salinen NaCl-Lösungen, Dissertation, Techn. Univ. München, 227 S..
- Rush, R. M. (1968): Isopiestic measurements of the osmotic and activity coefficients for the system sodium perchlorate-barium perchlorate-water at 25 °C., *J. Chem. Eng. Data* (33), 477-479.

- Rush, R. M.; Johnson, J. S. (1968): Isopiestic measurements of the osmotic and activity coefficients for the systems $\text{HClO}_4\text{-LiClO}_4\text{-H}_2\text{O}$, $\text{HClO}_4\text{-NaClO}_4\text{-H}_2\text{O}$, and $\text{LiClO}_4\text{-NaClO}_4\text{-H}_2\text{O}$, *J. Phys. Chem.* (72), 767-774.
- Rush, R. M.; Johnson, J. S. (1971): Isopiestic measurements of the osmotic and activity coefficients for the systems $\text{HClO}_4 + \text{UO}_2(\text{ClO}_4)_2 + \text{H}_2\text{O}$ and $\text{NaClO}_4 + \text{UO}_2(\text{ClO}_4)_2 + \text{H}_2\text{O}$ at 25 °C, *J. Chem. Thermodyn.* (3), 779-793.
- Rutskov, A. P. (1948): Udel'naja teploemkost' vodnykh rastvorov MgCl_2 , CaCl_2 , NaCl , KCl , KNO_3 i NH_4NO_3 pri temperaturach 25°, 50° i 75°, *Ž. Prikl. Chim.* (21), 820-823.
- Safarov, J.; Najafov, G. N.; Shahverdiyev, A. N.; Hassel, E. (2005): (p , ρ , T) and (p_s , ρ_s , T_s) properties, and apparent molar volumes V_ϕ of $\text{CaCl}_2(\text{aq})$ at $T = 298.15$ to 398.15 K and at pressures up to $p = 60$ Mpa, *J. Molec. Liquids* (116), 165-174.
- Sarbar, M.; Covington, A. K.; Nuttall, R. L.; Goldberg, P. (1982): The activity and osmotic coefficients of aqueous sodium bicarbonate solutions, *J. Chem. Thermodyn.* (14), 967-976.
- Schoonen, M. A. A.; Barnes, H. L. (1988): An approximation of the second dissociation constant for H_2S , *Geochim. Cosmochim. Acta* (52), 649-654.
- Schwarzenbach, G.; Fischer, A. (1960): Die Acidität der Sulfane und die Zusammensetzung wässriger Polysulfidlösungen, *Helv. Chim. Acta* (43), 1365-1390.
- Schwarzenbach, G.; Widmer, M. (1963): Die Löslichkeit von Metallsulfiden I. Schwarzes Quecksilbersulfid, *Helv. Chim. Acta* (46), 2613-2628.
- Ščelud'ko, M. K.; Kuliš, N. F. (1956): , Tr. Dnepopetr. Chim. Technol. Inst. (Nr. 5), 201. Quelle nicht beschaffbar. Ergebnisse abgedruckt in Kogan et al. (1969)
- Shmagin, L. F.; Shidlovskii, A. A. (1971): Thermodynamical investigation of supersaturated aqueous solutions of potassium nitrate and sulphate, *Russ. J. Phys. Chem.* (45), No. 5, 743-744.

- Sieverts A.; Müller E. A. (1930) Caliche (12), 91. Quelle nicht beschaffbar. Daten in Kogan et al. (1969)
- Silvester, L. F.; Pitzer, K. S. (1978): Thermodynamics of electrolytes. X. Enthalpy and the effect of temperature on the activity coefficients, J. Solution Chem. (7), 327-336.
- Šimková, H.; Erdős, E. (1958): The solubility of electrolytes. III. The quaternary system sodium nitrite-sodium nitrate-sodium chloride-water., Chem. listy (52), 567-72.
- Simonson, J. M.; Pitzer, K. S. (1986): Thermodynamics of multicomponent, miscible ionic systems: the system lithium nitrate-potassium nitrate-water., J. Phys. Chem. (90), 3009-3013.
- Simonson, J. M.; Roy, R. N.; Gibbons, J. J. (1987): Thermodynamics of aqueous mixed potassium carbonate, bicarbonate, and chloride solutions to 368 K, J. Chem. Eng. Data (32), 41-45.
- Simmons J. P.; Ropp, C. D. L. (1928): The system lithium perchlorate-water, J. Am. Chem. Soc. (50), 1650-1653.
- Singh, P.P.; McCurdy, K. G.; Woolley, E. M.; Hepler, L. G. (1977): Heat capacities of aqueous perchloric acid and sodium perchlorate at 298°K: DCp0 of ionization of water, J. Solution Chem. (6), 327-330.
- Škodín, A. M.; Šapovalova, L. Ja. (1966): Issledovanie termodinamiceskich svoistv rastvorov chloristogo litija v vode i metanole i iodistogo kalija v metanole, Izv. Vsš. Učebn. Zaved. SSSR Chim. Chim Technol. (9), No. 4, 563-566.
- Slivko, T. A.; Šachno, I. V.; Pljuščev, V. E.; Malyško, L. F. (1968): Sistema Li⁺, K⁺ || NO₃⁻, CO₃²⁻ - H₂O pri 25 °C, Ž. Neorg. Chim. (13), 2020-2025.
- Smeets, C. (1933): Bijfragen tot de Kennis der perchloraten II. Oploswarmte en Hydratiewarmte van eenige Perchloraten, Nat. Tijd. (15), 105-124.
- Smith, R. M.; Martell, A. E. (1976): Critical Stability constants. Volume 4: Inorganic complexes, from: Plenum Press, New York, , 257 S..

- Smirnova, L. A.; Voskobojnikov, N. B.; Timofeev, G. S. (1986): Izučenie rastvorivosti v sisteme K_2CO_3 - KNO_3 - H_2O pri 25,50 i 75 °C. In Morozov, V. G. Issledovanija v oblasti chimii i tehnologii mineral'nogo syr'ja kol'skogo poluostrova. Izdatel'stvo "Nauka", Leningrad, , 11-18.
- Soch, C. A. (1898): Fractional crystallization, *J. Phys. Chem.* (2), 73-50.
- Špigel, L. M.; Miščenko, K. P. (1968): Davlenie nasyščennogo para nad vodnymi rastvorami KNO_3 i $NaNO_3$ pri temperaturach 1, 25, 50, 75° C v širokom intervalu koncentracij, *Tr. Leningr. Tech. Inst. Celljuloz. Bumaž. Prom.* (21), 249-252.
- Stakhanova, M. S.; Karapet'yants, M. Kh.; Vasil'ev, V. A.; Epikhin, Yu. A. (1964): A comparative study of the specific heats and densities of aqueous electrolytes solutions, *Russ. J. Phys. Chem.* (38), No. 10, 1306-1310.
- Ste-Marie, J.; Torma, A. E.; Gübeli, A. O. (1964): The Stability of Thiocomplexes and Solubility Products of Metal Sulphides I. Cadmium Sulphide, *Can. J. Chem.* (42), 662-668.
- Straszko, J.; Kowalczyk, R. (1976): Liquid-solid equilibrium in the sodium nitrate-sodium chloride-nitric acid-hydrochloric acid-water system, *Przem. Chem.* (55), No. 2, 97-9.
- Su, Y. S.; Cheng, K. L.; Jean, Y. C. (1997): Amplified potentiometric determination of pK_{00} , pK_0 , pK_1 , and pK_2 of hydrogen sulfides with Ag_2S ISE, *Talanta* (44), 1757-1763.
- Suleimenov, O. M.; Krupp, R. E. (1994): Solubility of hydrogen sulfide in pure water and in NaCl solutions, from 20 to 320 °C and at saturation pressures, *Geochim. Cosmochim. Acta* (58), 2433-2444.
- Suleimenov, O. M.; Seward, T. M. (1997): A spectrophotometric study of hydrogen sulphide ionisation in aqueous solutions to 350 °C, *Geochim. Cosmochim. Acta* (61), 5187-5198.

- Sundukova, I. D.; Il'in, K. G.; Vanina, T. F. (1964): Issledovanie vzaimnoj rastvorimosti v trojnoj sisteme LiCl-LiClO₄-H₂O, Izv. Vysš. Učebn. Zved. SSSR Chim. Chim Technol. (7), No. 3, 360-364.
- Taghikhani, V.; Modarress, H.; Vera, J. H. (1999): Individual anionic activity coefficients in aqueous electrolyte solutions of LiCl and LiBr, (166), 67-77.
- Tagirov, B.R.; Seward, T. M. (2010): Hydrosulfide/sulfide complexes of zinc to 250 °C and the thermodynamic properties of sphalerite. Chem. Geol. (269), 301-311.
- Tammann, G. (1885): Ueber die Dampftensionen von Salzlösungen, Ann. Phys. (24), 523-569.
- Tanaka, H. (1930): The preparation of potassium nitrate and Alumina by the double decomposition of potassium chlorine and aluminium nitrate. Part I. Studies on the system: 3KCl + Al(NO₃)₃ --> 3KNO₃ + AlCl₃., J. Soc. Chem. Ind, 4888-4892.
- Teder, A. (1969): The spectra of aqueous polysulfide solutions Part II. The effect of alkalinity and stoichiometric composition at equilibrium, Arkiv Kemi (31), 173-198.
- Theberge, S.M.; Luther, G.W.; Rickard, D.T. (1997): Second dissociation constant of hydrogen sulfide using metal-sulfide complexation data., J. Am. Chem. Soc. (214), 79.
- Thiel, A.; Gessner, H. (1914): Über Nickelsulfid und Kobaltsulfid. I. Die scheinbare Anomalie im Verhalten des Nickelsulfids gegen Säure., Z. Anorg. Chem. (86), 1-57.
- Thoenen, T.; Hummel, W.; Berner, U.; Curti, E. (2014): The PSI/Nagra Chemical Thermodynamic Database 12/07, PSI-Report (14-04), .
- Thompson, A. R.; Vener, R. E. (1948): Solubility and density isotherms - Potassium and ammonium nitrates in ethanol solutions, Ind. Eng. Chem. (40), 478-481.

- Tosh, J. S.; Field, J. H.; Benson, H.E.; Haynes, W. P. (1959): Equilibrium study of the system potassium carbonate, potassium bicarbonate, carbon dioxide, and water, US Bur. Min. Rep. Invest. (5484), 1-23.
- Tossell, J. A. (2001): Calculation of the structures, stabilities, and the properties of mercury sulfide species in aqueous solution, J. Phys. Chem. (A105), 935-941.
- Tossell, J. A.; Vaughan, D. J. (1993): Bisulfide complexes of zinc and cadmium in aqueous solution: Calculation of structure, stability, vibrational, and NMR spectra, and of speciation on sulfide mineral surfaces, Geochim. Cosmochim. Acta (57), 1935-1945.
- Touren, M. C. (1900): Solubilité d'un mélange des sels ayant un ion commun, C. R. Hebd. Seances Acad. Sci. (130), 908-911.
- Truche, L.; Berger, G.; Destrigneville, C.; Pages, A.; Guillaume, D.; Giffaut, E.; Jacquot, E. (2009): Experimental reduction of aqueous sulphate by hydrogen under hydrothermal conditions: Implication for the nuclear waste storage, Geochim. Cosmochim. Acta (73), 4824-4835.
- Tsang, J.J.; Rozan, T.F.; Hsu-Kim, H.; Mullaugh, K.M.; Luther, G. W. (2006): Pseudopolarographic Determination of Cd²⁺ Complexation in Freshwater. Environ. Sci. Technol. (40), 5388-5394.
- Tuech, J.; Combet, S. (1976): Thermodynamic study of aqueous solutions of potassium nitrate beyond saturation. II. Thermodynamic functions., J. Chim. Phys. (73), No. 9-10, 856-62.
- Uspenskaya, L. N.; Bergman, A. G. (1955): Solubility isotherms of the system Na⁺-K⁺-Cl⁻-NO₃⁻-H₂O., Russ. J. Gen. Chem. (25), 1977-1986.
- Uyeda, K. (1909-1910): On the equilibrium of the reciprocal salt pairs: ClK + NO₃Na ↔ NO₃K + ClNa, Mem. Coll. Sci. Kyoto Imp. Univer. (2), 245-261.
- Vanderzee, C. E.; Swanson, J. A. (1963): Heat of dilution and relative apparent molal enthalpies of aqueous sodium perchlorate and perchloric acid, J. Phys. Chem. (67), 285-291.

- Vasilev, Y. A.; Fedayainov, N. V.; Kurenkov, V. V. (1973): Specific Heats and Specific Volumes of Isopiestic Aqueous Solutions of Beryllium-subgroup Metal Chlorides, *Russ. J. Phys. Chem.* (47), 1570-1573.
- Vereshchagina, V. I.; Derkacheva, V. N.; Shulyak, L. F.; Zolotareva, L. V. (1973): Solubility isotherms in ternary aqueous systems of potassium and calcium nitrates and chlorides at 35.deg., *Russ. J. Inorg. Chem.* (18), 266-268.
- Vereshchagina, V. I.; Zolotareva, L. V.; Shulyak, L. F. (1969): $(\text{KCl})_2\text{-}(\text{KNO}_3)_2\text{-Ca}(\text{NO}_3)_2\text{-CaCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ system at 60 °C, *Russ. J. Inorg. Chem.* (14), No. 12, 1787-1790.
- Voigt, W.; Haugsdal, B.; Grjotheim, K. (1990): Thermodynamics of reciprocal salt systems. III. Isopiestic determination of the osmotic and activity coefficients of the system lithium(+), sodium(+)//chloride(-), nitrate(-)-water at 100.3 DegC., *Acta Chem. Scand.* (44), No. 4, 311-16.
- von Stackelberg, M. (1898): Über Lösungs- und Verdünnungswärmen, *Z. Phys. Chem.* (26), 533-563.
- Voskobojnikov, N. B.; Skiba, G. S.; Kalinkin, A. M. (1986): *Novye metody issledovaniya rastvorimosti v vodno-solevykh sistemach*, from: , Izdatel'stvo Nauka, Leningrad, 147.
- Wagman, D. D.; Evans, W. H.; Parker, V. B.; Schumm, R. H.; Halow, I.; Bailey, S. M.; Churney, K. L.; Nuttal, R. L. (1982): The NBS tables of chemical and thermodynamic properties, *J. Phys. Chem. Ref. Data* (11, Supplement No. 2), 392 S.
- Wang, F.; Tessier, A. (1999): Cadmium Complexation with Bisulfide. *Environ. Sci. Technol.* (33), 4270-4277.
- Weber, C.F. (2001): Thermodynamic modeling of Savannah River evaporators, ORNL (ORNL/TM-2001/102), 54 S..
- Wei, D.W., Osseo-Asare, K. (1995): Formation of iron monosulfide – a spectrophotometric study of the reaction between ferrous and sulfide ions in aqueous-solutions. *J. Colloid Interface Sci.* 174, 273–282.

- Willard, H. H.; Smith, G. F. (1923): The perchlorates of the alkali and alkaline earth metals and ammonium. Their solubility in water and other solvents, *J. Am. Chem. Soc.* (45), 286-297.
- Wood, R. H.; Platford, R. F. (1975): Free Energies of Aqueous Mixtures of NaH_2PO_4 and NaClO_4 : Evidence for the Species $(\text{H}_2\text{PO}_4)_2^{2-}$, *J. Solution Chem.* (4), 977-982.
- Wood, R. H.; Rooney, R. A.; Braddock, J. N. (1969): Heats of dilution of some alkali metal halides in deuterium oxide and water, *J. Solution Chem.* (73), No. 6, 1673-1678.
- Wright, R. (1927): Selective solvent action. Part VI. The effect of temperature on the solubilities of semisolutes in aqueous alcohols, *J. Chem. Soc.* (130), 1334-1337.
- Wu, Y. C.; Young, T. F. (1980): Enthalpies of dilution of aqueous electrolytes: sulfuric acid, hydrochloric acid, and lithium chloride, *J. Res. Natl. Bur. Stand.* (85), No. 1, 11-17.
- Xia, J. Z.; Kamps, Á. P.-S.; Rumpf, B.; Maurer, G. (2000): Solubility of hydrogen sulfide in aqueous solutions of the single salts sodium sulfate, ammonium sulfate, sodium chloride, and ammonium chloride at temperatures from 313 to 393 K and total pressures up to 10 Mpa, *Ind. Eng. Chem. Res.* (39), 1064-1073.
- Yao, Y.; Sun, B.; Song, P.-S.; Zhang, Z.; Wang, R.-L.; Chen, J.-Q. (1992): Thermodynamics of lithium-containing aqueous electrolyte solution - Isopiestic determination in osmotic and activity coefficients in $\text{LiCl-MgCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ system at 25 °C, *Huagong-Xuebao Jikan* (50), No. 9, 839-848.
- Yao, Y.; Wang, R. Q.; Ma, X.; Song, P. (1995): Thermodynamic properties of aqueous mixtures of LiCl and Li_2SiO_4 at different temperatures, *J. Thermal Anal.* (45), 117-130.
- Zhang, J.-Z., Millero, F.J. (1994): Investigation of metal sulfide complexes in sea water using cathodic stripping square wave voltammetry. *Anal. Chim. Acta* 284, 497-504.

Zeng, D.; Wu, Z.; Yao, Y.; Han, H. (2010): Isopiestic determination of water activity on the system $\text{LiNO}_3 + \text{KNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ at 273.1 and 298,1 K, *J. Solution Chem.* (39), 1360-1376.

Zhang, J.-Z.; Millero, F. J. (1994): Investigation of metal sulfide complexes in sea water using cathodic stripping square wave voltammetry, *Anal. Chim. Acta* (284), 497-504.

Zhang, L.; Gui, Q.; Lu, X.; Wang, Y.; Shi, J. (1998): Measurement of solid-liquid equilibria by a flow-cloud-point method, *J. Chem. Eng. Data* (43), 32-37.

Abbildungsverzeichnis

Abb. 2.1	Schematischer Aufbau eines isopiastischen Topfes für 25 und 40 °C.....	4
Abb. 2.2	Apparatur zur direkten Bestimmung von Dampfdrücken wässriger Lösungen.....	8
Abb. 2.3	Extrapolation der Gesamtdrucks auf den Zeitpunkt Null.....	11
Abb. 2.4	Osmotische Koeffizienten von NaClO ₄ -Lösungen bei 60 °C.....	13
Abb. 3.1	Eh-pH-Stabilitätsdiagramm für das Element Schwefel.....	32
Abb. 3.2	Versuchsaufbau zur Bestimmung der H ₂ S (aq)- Sättigungskonzentration. WTW-OxiTOP-System im Thermoschrank mit Messflasche, Druckmesskopf, Mehrfachrührstelle und Controller	45
Abb. 3.3	Typische Messkurve bei der Bestimmung der H ₂ S-Sättigungs- konzentration; hier das System KCl-H ₂ O bei 15 °C.....	45
Abb. 3.4:	Löslichkeit von H ₂ S(g) in NaCl-Lösungen bei 15 - 40 °C.....	51
Abb. 3.5	H ₂ S-Sättigungskonzentration in KCl-Lösung für 15, 25 und 40 °C	52
Abb. 3.6:	H ₂ S-Sättigungskonzentration in MgCl ₂ -Lösung für 15, 25 und 40 °C.....	53
Abb. 3.7	H ₂ S-Sättigungskonzentration in CaCl ₂ -Lösung für 15, 25 und 40°	54
Abb. 3.8	H ₂ S-Sättigungskonzentration in Na ₂ SO ₄ -Lösung für 15, 25 und 40 °C	55
Abb. 3.9	H ₂ S-Sättigungskonzentration in K ₂ SO ₄ -Lösung für 15, 25 und 40 °C	56
Abb. 3.10	H ₂ S-Sättigungskonzentration in MgSO ₄ -Lösung für 15, 25 und 40 °C.....	57
Abb. 3.11	H ₂ S-Sättigungskonzentrationen für binäre ozeanische Salz-Systeme für 15 °C	58
Abb. 3.12	H ₂ S- Sättigungskonzentrationen für binäre ozeanische Salzsysteme für 25 °C	58
Abb. 3.13	H ₂ S-Sättigungskonzentrationen für binäre ozeanische Salzsysteme für 40 °C	59
Abb. 3.14	pH _{beo} in Abhängigkeit der NaCl-Konzentration in konstanter 0,001 M HCl unter Verwendung der ROSS-Elektrode für 40 °C	63
Abb. 3.15	ΔpH-SIT in Abhängigkeit der NaCl-Konzentration in konstanter 0,001 M HCl unter Verwendung der ROSS-Elektrode für 40 °C.....	64

Abb. 3.16	Versuchsaufbau für die potentiometrischen Messungen hydrogensulfidhaltiger Salzlösungen.....	66
Abb. 3.17	Extrapolation der Wasseraktivität reiner NaHS-Lösungen aus den Daten von Chvorostin et al. (1975)	68
Abb. 3.18	Osmotische Koeffizienten von NaHS- und KHS-Lösungen	70
Abb. 3.19	Osmotische Koeffizienten äquimolarer NaHS/NaOH und KHS/KOH- Lösungen.....	71
Abb. 3.20	Experimentelle und berechnete H ₂ S-Dissoziationskonstanten in NaCl-Lösungen bei 5° - 45 °C.....	74
Abb. 3.21	Experimentelle und berechnete H ₂ S-Dissoziationskonstanten in KCl- Lösungen bei 5° - 25 °C.....	75
Abb. 4.1	Experimentelle und berechnete osmotische Koeffizienten von HClO ₄ -Lösungen bei 25 °C	92
Abb. 4.2	Experimentelle und berechnete osmotische Koeffizienten im System NaNO ₃ -H ₂ O	93
Abb. 4.3	Übersicht der vorhandenen Daten zum osmotischen Koeffizienten und berechnete osmotische Koeffizienten im System NaClO ₄ -H ₂ O.....	95
Abb. 4.4	Gemessenen und berechnete mittlere Aktivitätskoeffizienten im System NaClO ₄ -H ₂ O	95
Abb. 4.5	Molare Wärmekapazitäten im System NaClO ₄ -H ₂ O	96
Abb. 4.6	Ausgewählte Daten und berechnete osmotische Koeffizienten im System LiCl-H ₂ O für 25 °C.....	100
Abb. 4.7	Gemessene und berechnete mittlere Aktivitätskoeffizienten im System LiCl-H ₂ O.....	101
Abb. 4.8	Ausgewählte Daten und berechnete osmotische Koeffizienten im System LiCl-H ₂ O.....	102
Abb. 4.9	Molare Wärmekapazitäten im System LiCl-H ₂ O	103
Abb. 4.10	Übersicht der vorhandenen Daten zum osmotischen Koeffizienten im System LiClO ₄ -H ₂ O	105
Abb. 4.11	Sättigungskonzentrationen von LiClO ₄ ·3H ₂ O (s) in Wasser	106

Abb. 4.12	Gemessene und berechnete mittlere Aktivitätskoeffizienten im System LiOH-H ₂ O.....	107
Abb. 4.13	Übersicht der vorhandenen Daten zum osmotischen Koeffizienten im System LiOH-H ₂ O.....	108
Abb. 4.14	Ausgewählte Daten und berechnete osmotische Koeffizienten im System LiOH-H ₂ O.....	109
Abb. 4.15	Molare Wärmekapazitäten im System LiOH-H ₂ O.....	110
Abb. 4.16	Übersicht der vorhandenen Daten zum osmotischen Koeffizienten im System KNO ₃ -H ₂ O.....	111
Abb. 4.17	Ausgewählte Daten und berechnete osmotische Koeffizienten im System KNO ₃ -H ₂ O.....	112
Abb. 4.18	Gemessene und berechnete mittlere Aktivitätskoeffizienten im System KNO ₃ -H ₂ O.....	113
Abb. 4.19	Molare Wärmekapazitäten im System KNO ₃ -H ₂ O bei 25 °C.....	115
Abb. 4.20	Lösungsenthalpien im System KNO ₃ -H ₂ O.....	116
Abb. 4.21	Sättigungskonzentrationen von KNO ₃ (s) in Wasser.....	117
Abb. 4.22	Experimentelle und berechnete osmotische Koeffizienten von K ₂ CO ₃ -Lösungen bei 25 °C.....	121
Abb. 4.23	Experimentelle und berechnete osmotische Koeffizienten von K ₂ CO ₃ -Lösungen bei 90 °C.....	121
Abb. 4.24	Experimentelle und berechnete Löslichkeiten im System NaNO ₃ -NaCl-H ₂ O bei 25 °C.....	124
Abb. 4.25	Experimentelle und berechnete Löslichkeiten im System NaNO ₃ -NaCl-H ₂ O bei 50 °C.....	124
Abb. 4.26	Experimentelle und berechnete Löslichkeiten im System NaNO ₃ -NaCl-H ₂ O bei 100-103 °C.....	125
Abb. 4.27	Experimentelle und berechnete Isoaktivitätslinien bei 100,3 °C im System NaNO ₃ -NaCl-H ₂ O.....	125
Abb. 4.29	Löslichkeiten im System KNO ₃ -KCl-H ₂ O bei 25-75 °C.....	128
Abb. 4.30	Experimentelle und berechnete Isoaktivitätslinie bei 90 °C im System KNO ₃ -KCl-H ₂ O.....	129

Abb. 4.31	Experimentelle und berechnete Löslichkeiten im System NaNO_3 - NaHCO_3 - H_2O bei 0 und 15 °C.....	130
Abb. 4.32	Experimentelle und berechnete Löslichkeiten im System KNO_3 - KHCO_3 bei 0 - 40 °C	132
Abb. 4.33	Experimentelle und berechnete Löslichkeiten im System NaNO_3 - Na_2CO_3 - H_2O bei 20-25 °C.....	133
Abb. 4.34	Experimentelle und berechnete Löslichkeiten im System KNO_3 - K_2CO_3 - H_2O bei 25 bis 75 °C	134
Abb. 4.35	Isoaktive Lösungen im System NaNO_3 - KOH - H_2O bei 40 und 90 °C.....	135
Abb. 4.36:	Experimentelle und berechnete Löslichkeiten im System KNO_3 - KOH - H_2O	137
Abb. 4.37	Isoaktive Lösungen im System KNO_3 - KOH - H_2O bei 40 und 90 °C.....	137
Abb. 4.38	Experimentelle und berechnete Isoaktivitätslinien im System NaClO_4 - HClO_4 bei 25 °C.....	138
Abb. 4.39	Experimentelle und berechnete Löslichkeiten im System NaClO_4 - NaCl - H_2O bei 25 °C	139
Abb. 4.40	Experimentelle und berechnete Löslichkeiten im System NaClO_4 - NaCl - H_2O bei 90 °C	140
Abb. 4.41	Experimentelle und berechnete Löslichkeiten im System LiCl - LiClO_4 - H_2O bei 10 bis 40 °C.....	141
Abb. 4.42	Experimentelle und berechnete Löslichkeiten im System NaClO_4 - NaOH - H_2O bei 40 bis 90 °C.....	142
Abb. 4.43	Experimentelle und berechnete Löslichkeiten im System LiClO_4 - LiOH - H_2O bei 40 bis 90 °C.....	143
Abb. 4.44	Experimentelle und berechnete Löslichkeiten im System NaClO_4 - Na_2CO_3 - H_2O bei 60°	145
Abb. 4.45	Experimentelle und berechnete Löslichkeiten im System NaClO_4 - NaHCO_3 - H_2O bei 60 °C	147
Abb. 4.46	Experimentelle und berechnete Säuredissoziations-Konstanten der Kohlensäure ($\log K_{c2}$).....	147
Abb. 5.1	Unsicherheitsanalyse zur Prognose des Korrosionspotentials magnesiumhaltiger Salzlösungen für Salzbeton	151

Abb. 5.2	Programmmodule in EQBlitz 2014	153
Abb. 5.3	Startbild von EQBlitz 2014	158
Abb. 5.4	Auswahl „Probabilistik“	160
Abb. 5.5	Beschreibung des Rechenproblems	162
Abb. 5.6	Definition der Ausgangslösung	163
Abb. 5.7	Definition der Reaktanden	168
Abb. 5.8	Definition von Special Reactants	169
Abb. 5.9	Eingabeseite „Cluster“ aufrufen	170
Abb. 5.10	Eingabeseite zu Mineralmischungen (Cluster)	170
Abb. 5.11	Auswahl von Gasen	172
Abb. 5.12	Unterdrückung von Festphasen und Lösungsspezies	172
Abb. 5.13	Optionen	173
Abb. 5.14	Festlegen, ob Input-Größe unsicher ist	175
Abb. 5.15	Fenster „Faktor planen“ zur Definition einer Wahrscheinlichkeitsdichtefunktion für variierte Input-Faktoren	176
Abb. 5.16	Auswahl und Definition von Outputgrößen	180
Abb. 5.17	Ergebnisse der Unsicherheitsanalyse	183
Abb. 5.18	Beispiel für ein Streudiagramm	185
Abb. 5.19	Korrelationsanalyse	186
Abb. 5.20	Standardisierte Regressionskoeffizienten	189
Abb. 5.21	p-Werte	190
Abb. 5.22	Bestimmtheitsmaße der schrittweisen Regression	191
Abb. 5.23	Tortendiagramm der relativen Faktorbeiträge	191
Abb. 5.24	Bericht zur Unsicherheitsanalyse	193

Tabellenverzeichnis

Tab. 2.1	Quelle der Regressionsfunktionen zur Berechnung der Wasseraktivität von Referenzlösungen.....	5
Tab. 2.2	Verwendete Chemikalien.....	6
Tab. 2.3	Verwendete Referenzen zu Erstellung von Dichtefunktionen.....	7
Tab. 2.4	Dampfdrücke von NaClO ₄ -Lösung bei 60 C.....	13
Tab. 3.1	Thermochemische Daten stabiler Schwefel-Basis-Spezies (aus Grenthe et al. (1992)).....	32
Tab. 3.2	Thermochemische Daten stabiler Schwefel-Basis-Spezies.....	33
Tab. 3.3	Bisherige kritische Kompilationen von H ₂ S-Löslichkeitsdaten.....	34
Tab. 3.4	Henry-Koeffizienten für die Löslichkeit von H ₂ S in Wasser nach Carroll und Mather (1989).....	35
Tab. 3.5	Erste Dissoziationskonstante (pK ₁) des Schwefelwasserstoffs.....	36
Tab. 3.6	Stabilität von Polysulfidspezies.....	39
Tab. 3.7	Standardbildungsenthalpien und Standardentropien von Polysulfidspezies S _n ²⁻ (Kamyshny et al. 2007).....	40
Tab. 3.8	Verwendete Reagenzien für die Löslichkeitsversuche von H ₂ S in salinaren Lösungen.....	47
Tab. 3.9	Literaturdaten zum System H ₂ S-NaCl-H ₂ O.....	50
Tab. 3.10	Literaturdaten zum System H ₂ S-KCl-H ₂ O.....	52
Tab. 3.11	Literaturdaten zum System H ₂ S-MgCl ₂ -H ₂ O.....	53
Tab. 3.12	Literaturdaten zum System H ₂ S-CaCl ₂ -H ₂ O.....	54
Tab. 3.13	Literaturdaten zum System H ₂ S- Na ₂ SO ₄ -H ₂ O.....	55
Tab. 3.14	Literaturdaten zum System H ₂ S- K ₂ SO ₄ -H ₂ O.....	56
Tab. 3.15	Literaturdaten zum System H ₂ S- MgSO ₄ -H ₂ O.....	57
Tab. 3.16	Ermittelte Pitzer-Parameter für ozeanische System für den Temperaturbereich 15° - 40 °C.....	60
Tab. 3.17	Verwendete Chemikalien für die potentiometrischen Titrationen hydrogensulfidhaltiger Salzlösungen.....	67

Tab. 3.18	Messparameter für die potentiometrischen Messungen hydrogensulfidhaltiger Salzlösungen.....	67
Tab. 3.19	Wasseraktivität reiner NaHS-Lösungen auf der Basis der Messungen von Chvorostin et al. (1975).....	69
Tab. 3.20	Wasseraktivität reiner KHS-Lösungen auf der Basis der Messungen von Peramunage et al. (1994).....	69
Tab. 3.21	Messungen der ersten Dissoziationskonstante von H ₂ S in Salzlösungen	73
Tab. 3.22	Temperaturabhängigkeit der binären Pitzerparameter für das Ionenpaar Na ⁺ -HS ⁻ (5° - 45 °C, 0 - 6 mol/kg).....	73
Tab. 3.23	Temperaturabhängigkeit der binären Pitzerparameter für das Ionenpaar Na ⁺ -HS ⁻ (5-25 °C, 0-4 mol/kg)	74
Tab. 3.24	Experimentelle Arbeiten aus der Literatur zu Hg-Sulfidokomplexen	79
Tab. 3.25	Experimentelle Arbeiten aus der Literatur zu Fe-Sulfidokomplexen	81
Tab. 3.26	Ni-Sulfidminerale	83
Tab. 3.27	Experimentelle Arbeiten aus der Literatur zu Ni-Sulfidokomplexen	84
Tab. 3.28	Von Gamsjäger et al. (2005) berechnete Stabilitätskonstanten für Ni- Sulfidokomplexe für T = 298,15 K und I = 0	84
Tab. 3.29	Experimentelle Arbeiten aus der Literatur zu Cd-Sulfidokomplexen	86
Tab. 3.30	Experimentelle Arbeiten aus der Literatur zu Zn-Sulfidokomplexen	87
Tab. 3.31	Experimentelle Arbeiten aus der Literatur zu Pb-Sulfidokomplexen	89
Tab. 4.1	Temperaturabhängigkeit der binären Pitzerparameter für das Ionenpaar Na ⁺ -NO ₃ ⁻	93
Tab. 4.2	Temperaturabhängigkeit der binären Pitzerparameter für das Ionenpaar Na ⁺ -ClO ₄ ⁻	97
Tab. 4.3	Temperaturfunktionen für Ionenwechselwirkungsparameter im System Na ₂ CO ₃ -H ₂ O	98
Tab. 4.4	Löslichkeitskonstanten für Festphasen im System Na ₂ CO ₃ -H ₂ O.....	98
Tab. 4.5	Löslichkeitskonstanten für Festphasen im System Na ₂ CO ₃ -H ₂ O.....	98
Tab. 4.6	Temperaturfunktionen für Ionenwechselwirkungsparameter im System NaHCO ₃ -H ₂ O (0-90 °C).....	99

Tab. 4.7	Löslichkeitskonstanten für Nahcolit (NaHCO_3)	99
Tab. 4.8	Temperaturabhängigkeit der binären Pitzerparameter für das Ionenpaar $\text{Li}^+\text{-Cl}^-$	104
Tab. 4.9	Temperaturabhängigkeit der binären Pitzerparameter für das Ionenpaar $\text{Li}^+\text{-ClO}_4^-$	106
Tab. 4.10	Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstante für $\text{Li}^+ + \text{ClO}_4^- + 3 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{LiClO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}(\text{s})$	107
Tab. 4.11	Temperaturabhängigkeit der binären Pitzerparameter für das Ionenpaar $\text{Li}^+\text{-OH}^-$	110
Tab. 4.12	Frühere Messungen der Wasseraktivität von KNO_3 -Lösungen	112
Tab. 4.13	Frühere potentiometrische Messungen von KNO_3 -Lösungen.....	113
Tab. 4.14	Frühere Messungen der Wärmekapazität von KNO_3 -Lösungen.....	114
Tab. 4.15	Frühere Messungen der Lösungs- und Verdünnungsenthalpie von KNO_3 -Lösungen.....	116
Tab. 4.16	Temperaturabhängigkeit der binären Pitzerparameter für das Ionenpaar $\text{K}^+\text{-NO}_3^-$	117
Tab. 4.17	Temperaturabhängigkeit der Löslichkeitskonstante für KNO_3 (Nitrokalit/Niter).....	118
Tab. 4.18	Löslichkeitskonstanten für KNO_3 (Nitrokalit/Niter) bei 25-60 °C.....	118
Tab. 4.19	Literaturdaten zum System $\text{K}_2\text{CO}_3\text{-H}_2\text{O}$	119
Tab. 4.20	Temperaturfunktionen für Ionenwechselwirkungsparameter im System $\text{K}_2\text{CO}_3\text{-H}_2\text{O}$ (Gültig im Bereich 25 - 90 °C, 0-8 mol/kg)	120
Tab. 4.21	Löslichkeitskonstanten für $\text{K}_2\text{CO}_3 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$	120
Tab. 4.22	Temperaturfunktionen für Ionenwechselwirkungsparameter im System $\text{KHCO}_3\text{-H}_2\text{O}$ (0-90 °C).....	122
Tab. 4.23	Löslichkeitskonstanten für Festphasen im System $\text{KHCO}_3\text{-H}_2\text{O}$	122
Tab. 4.24	Literaturdaten zum System $\text{NaNO}_3\text{-NaCl-H}_2\text{O}$	123
Tab. 4.25	Temperaturfunktionen für Ionenwechselwirkungsparameter in den Systemen $\text{NaNO}_3\text{-NaCl-H}_2\text{O}$ und $\text{KNO}_3\text{-KCl-H}_2\text{O}$ (0-90 °C).....	126
Tab. 4.26	Literaturdaten zum System $\text{KNO}_3\text{-KCl-H}_2\text{O}$	127

Tab. 4.27	Literaturdaten zum System $\text{KNO}_3\text{-KHCO}_3\text{-H}_2\text{O}$	131
Tab. 4.28	Ergebnisse der Löslichkeitsversuche im System $\text{KNO}_3\text{-KHCO}_3\text{-H}_2\text{O}$ bei 40 °C und 60 °C	131
Tab. 4.29	Temperaturfunktionen für Ionenwechselwirkungsparameter in den System $\text{NaNO}_3\text{-NaHCO}_3\text{-H}_2\text{O}$ und $\text{KNO}_3\text{-KHCO}_3\text{-H}_2\text{O}$ (0-90 °C).....	131
Tab. 4.30	Literaturdaten zum System $\text{KNO}_3\text{-K}_2\text{CO}_3\text{-H}_2\text{O}$	134
Tab. 4.31	Temperaturfunktionen für Ionenwechselwirkungsparameter in den Systemen $\text{NaNO}_3\text{-Na}_2\text{CO}_3\text{-H}_2\text{O}$ und $\text{KNO}_3\text{-K}_2\text{CO}_3\text{-H}_2\text{O}$ (14 - 90 °C)	134
Tab. 4.32	Literaturdaten zum System $\text{KNO}_3\text{-KOH-H}_2\text{O}$	136
Tab. 4.33	Temperaturfunktionen für Ionenwechselwirkungsparameter in den Systemen $\text{NaNO}_3\text{-NaOH-H}_2\text{O}$ und $\text{KNO}_3\text{-KOH-H}_2\text{O}$ (14-90 °C)	136
Tab. 4.34	Literaturdaten zum System $\text{NaClO}_4\text{-NaCl-H}_2\text{O}$	139
Tab. 4.35	Temperaturfunktionen für Ionenwechselwirkungsparameter in den Systemen $\text{NaCl-NaClO}_4\text{-H}_2\text{O}$ und $\text{LiCl-LiClO}_4\text{-H}_2\text{O}$ (14-90 °C).....	142
Tab. 4.36	Temperaturfunktionen für Ionenwechselwirkungsparameter in den Systemen $\text{NaClO}_4\text{-NaOH-H}_2\text{O}$ und $\text{LiClO}_4\text{-LiOH-H}_2\text{O}$ (40 - 90 °C).....	144
Tab. 4.37	Ergebnisse des Löslichkeitsversuch im System $\text{NaClO}_4\text{-Na}_2\text{CO}_3\text{-H}_2\text{O}$ bei 60 °C	144
Tab. 4.38	Ergebnisse des Löslichkeitsversuch im System $\text{NaClO}_4\text{-NaHCO}_3\text{-H}_2\text{O}$ bei 60 °C	146
Tab. 4.39	Temperaturfunktionen für Ionenwechselwirkungsparameter in den Systemen $\text{NaClO}_4\text{-NaHCO}_3\text{H}_2\text{O}$ und $\text{NaClO}_4\text{-Na}_2\text{CO}_3\text{H}_2\text{O}$ (25- 60 °C)	146
Tab. 5.1	Einträge in der Datei EQBlitz.ini.....	157
Tab. 5.2	Unterstützte Programme und Versionen in EQBlitz 2014.....	159
Tab. 5.3	Aus den Parameterdateien ausgelesene Informationen.....	159
Tab. 5.4	Mindestanzahl der Wiederholungen zur zuverlässigen Bestimmung von Vertrauensbereichen.....	161
Tab. 5.5	Bezeichnung von verschiedenen Speziesgruppen in EQBlitz 2014 und geochemischen Rechencodes	164
Tab. 5.6	Mögliche Konzentrationseinheiten	165

Tab. 5.7	Implementierte pH-Skalen in EQ3/6.....	166
Tab. 5.8	Eingabemöglichkeiten für den Redoxzustand des Systems	167
Tab. 5.9	Weitere Rechenoptionen	167
Tab. 5.10	Zusammensetzung des Salzgesteins Carnallit.....	171
Tab. 5.11	Optionen für Rechenläufe	174
Tab. 5.12	Wahrscheinlichkeitsdichtefunktionen in EQBlitz 2014	178
Tab. 5.13	Zielgrößen und Bedingungen für Unsicherheitsanalysen	181
Tab. 5.14	Zielgrößen und Bedingungen für Unsicherheitsanalysen	182
Tab. A.1	Löslichkeit von H ₂ S in NaCl-Lösungen.....	249
Tab. A.2	Löslichkeit von H ₂ S in KCl-Lösungen.....	250
Tab. A.3	Löslichkeit von H ₂ S in MgCl ₂ -Lösungen	251
Tab. A.4	Löslichkeit von H ₂ S in CaCl ₂ -Lösungen	252
Tab. A.5	Löslichkeit von H ₂ S in Na ₂ SO ₄ -Lösungen	253
Tab. A.6	Löslichkeit von H ₂ S in K ₂ SO ₄ -Lösungen.....	253
Tab. A.7	Löslichkeit von H ₂ S in MgSO ₄ -Lösungen	254
Tab. A.8	Löslichkeit von H ₂ S in gemischten NaCl-MgCl ₂ -Lösungen	255
Tab. A.9	Löslichkeit von H ₂ S in Na ₂ SO ₄ -Lösungen bei 25 °C. Bisherige veröffentlichte Zahlenwerte zu den Messungen von Moog und Hagemann (2004).....	256
Tab. A.10	Löslichkeit von H ₂ S in MgSO ₄ -Lösungen bei 25 °C. Revidierte Zahlenwerte zu den Messungen von Moog und Hagemann (2004)	256
Tab. A.11	Löslichkeit von H ₂ S in MgCl ₂ -Lösungen bei 25 °C. Revidierte Zahlenwerte zu den Messungen von Moog und Hagemann (2004)	257
Tab. A.12	Isopiestic Bestimmung der Wasseraktivitäten im System KNO ₃ - H ₂ O.....	258
Tab. A.13	Isopiestic Bestimmung der Wasseraktivitäten im System NaClO ₄ -H ₂ O.....	258
Tab. A.14	Isopiestic Bestimmung der Wasseraktivitäten im System LiClO ₄ - H ₂ O.....	259

Tab. A.15	Isopiestic Bestimmung der Wasseraktivitäten im System LiCl- H ₂ O.....	260
Tab. A.16	Isopiestic Bestimmung der Wasseraktivitäten im System LiOH- H ₂ O.....	260
Tab. A.17	Isopiestic Bestimmung der Wasseraktivitäten im System K ₂ CO ₃ - H ₂ O.....	260
Tab. A.18	Isopiestic Bestimmung der Wasseraktivitäten im System NaCl- NaNO ₃ -H ₂ O	261
Tab. A.19	Isopiestic Bestimmung der Wasseraktivitäten im System KCl- KNO ₃ -H ₂ O.....	263
Tab. A.20	Isopiestic Bestimmung der Wasseraktivitäten im System NaNO ₃ - NaOH-H ₂ O (kursiv gedruckte Daten wurden bei der Parameterentwicklung nicht berücksichtigt)	265
Tab. A.21	Isopiestic Bestimmung der Wasseraktivitäten im System KNO ₃ - KOH-H ₂ O.....	267
Tab. A.22	Isopiestic Bestimmung der Wasseraktivitäten im System KNO ₃ - K ₂ CO ₃ -H ₂ O	269
Tab. A.23	Isopiestic Bestimmung der Wasseraktivitäten im System NaCl- NaClO ₄ -H ₂ O.....	271
Tab. A.24	Isopiestic Bestimmung der Wasseraktivitäten im System NaClO ₄ -NaOH-H ₂ O (kursiv gedruckte Daten wurden bei der Parameterentwicklung nicht berücksichtigt)	273
Tab. A.25	Isopiestic Bestimmung der Wasseraktivitäten im System LiCl- LiClO ₄ -H ₂ O	275
Tab. A.26	Isopiestic Bestimmung der Wasseraktivitäten im System LiClO ₄ - LiOH-H ₂ O	277
Tab. A.27	Pitzer-Ionenwechselwirkungsparameter für das ozeanische System aus der Datenbasis THEREDA	279
Tab. A.28	Ausgewählte Löslichkeitskonstanten für Salze des ozeanischen Systems aus der Datenbasis THEREDA	299

A Anhang

A.1 Experimentell ermittelte Löslichkeiten von H₂S in unterschiedlichen Systemen bei 15, 25 und 40 °C

Tab. A.1 Löslichkeit von H₂S in NaCl-Lösungen

Salzkonzentration [mol/kg]	Sättigungskonzentration H ₂ S [mol/(kg bar)]	Salzkonzentration [mol/kg]	Sättigungskonzentration H ₂ S [mol/(kg bar)]	Salzkonzentration [mol/kg]	Sättigungskonzentration H ₂ S [mol/(kg bar)]
15 °C		25 °C		40 °C	
5,51074	0,06329	4,94733	0,05195	5,496	0,03321
4,91262	0,06743	5,50491	0,05035	4,93944	0,03394
4,09783	0,0733			4,03449	0,03901
3,27176	0,07933			3,12202	0,04353
2,58452	0,08567				
				5,496	0,03065
5,54591	0,06121			5,05878	0,03406
4,9499	0,06555			4,38144	0,03774
4,09832	0,07174			3,54737	0,04368
3,27355	0,07776				
2,58081	0,08395			1,9517	0,05043
				1,57694	0,05125
2,58389	0,08296			1,21329	0,05558
2,23868	0,08742			0,83318	0,05813
1,73939	0,09242				
1,28325	0,0975			1,9517	0,05115
0,87076	0,10237			1,60046	0,05195
				1,22681	0,05651
2,61697	0,08265			0,84429	0,05919
2,24677	0,08683				
1,75786	0,09236			1,9517	0,05153
1,30268	0,09752			1,60523	0,05225
0,8809	0,10215			1,23324	0,05662
				0,84784	0,05947
5,20236	0,06224				
4,79032	0,06369				
5,48424	0,06254				
5,25339	0,06642				
4,51966	0,06911				

Tab. A.2 Löslichkeit von H₂S in KCl-Lösungen

Salzkonzentration [mol/kg]	Sättigungskonzentration H ₂ S [mol/(kg bar)]	Salzkonzentration [mol/kg]	Sättigungskonzentration H ₂ S [mol/(kg bar)]	Salzkonzentration [mol/kg]	Sättigungskonzentration H ₂ S [mol/(kg bar)]
15 °C		25 °C		40 °C	
3,5414	0,09889				
2,49455	0,10361				
2,01517	0,10278			4,44735	0,04254
1,81696	0,10678			3,41719	0,04868
1,83258	0,1065			2,36422	0,05547
2,47889	0,10428			1,72209	0,05757
3,51373	0,09806				
4,44735	0,09459			4,44735	0,04445
4,44735	0,09572			2,97659	0,05057
3,5414	0,09889			2,14204	0,05496
2,49455	0,10361			1,58551	0,05721
1,86418	0,10419			4,44735	0,04444
1,87481	0,10372			3,4996	0,04675
2,22993	0,10271			2,50268	0,05111
2,23335	0,10218			1,85228	0,05643
2,47889	0,10428				
2,65088	0,10146			2,01517	0,05537
2,65109	0,09962			1,45821	0,05747
3,14562	0,09711			1,00989	0,06449
3,1557	0,09847			0,737	0,06483
3,51373	0,09806				
3,655	0,09663			2,01517	0,05229
3,69251	0,09612			1,49	0,05739
3,99765	0,09531			1,04126	0,06187
3,99765	0,09554			0,76973	0,0626
				2,01517	0,05754
				1,49547	0,06395
				1,03987	0,06475
				0,7637	0,06627

Tab. A.3 Löslichkeit von H₂S in MgCl₂-Lösungen

Salzkonzentration [mol/kg]	Sättigungskonzentration H ₂ S [mol/(kg bar)]	Salzkonzentration [mol/kg]	Sättigungskonzentration H ₂ S [mol/(kg bar)]	Salzkonzentration [mol/kg]	Sättigungskonzentration H ₂ S [mol/(kg bar)]
15 °C		25 °C		40 °C	
0,56746	0,10565	1,96878	0,06492	1,75123	0,04885
0,77275	0,10161	1,23347	0,07572	1,1725	0,05568
0,80761	0,10627	0,77546	0,08073	0,75354	0,0606
1,18196	0,09665			0,52897	0,06256
1,24254	0,10052	5,47594	0,03616		
1,74248	0,08675	4,97451	0,03954	2,99321	0,03836
2,52967	0,07101	4,40165	0,04324	2,20716	0,04298
2,55627	0,07574	3,97906	0,0472		
2,55865	0,07344	3,47388	0,05085		
3,12935	0,06271	3,039	0,05235		
3,24673	0,05903	2,55907	0,05618		
3,26776	0,06284				
3,56749	0,05991	1,96878	0,06492		
3,66438	0,05683	1,23347	0,07572		
3,68521	0,06008	0,77546	0,08073		
4,18378	0,05395	0,51137	0,08352		
4,22791	0,05172	0,38011	0,08603		
4,9523	0,04709				
4,99714	0,0454	2,34344	0,06246		
5,45967	0,04482	1,09809	0,07859		
5,45967	0,04217	0,71664	0,08415		
		0,5007	0,08577		
		0,37341	0,08682		
		0,28942	0,08629		
		1,41601	0,0703		
		1,01611	0,07693		
		0,68968	0,08095		
		0,49603	0,08252		
		0,37479	0,08378		
		0,29182	0,08645		
		5,36538	0,03988		
		3,84473	0,04562		
		3,37498	0,0493		
		2,87056	0,0528		
		2,38063	0,0574		

Salzkonzentration [mol/kg]	Sättigungskonzentration H ₂ S [mol/(kg bar)]	Salzkonzentration [mol/kg]	Sättigungskonzentration H ₂ S [mol/(kg bar)]	Salzkonzentration [mol/kg]	Sättigungskonzentration H ₂ S [mol/(kg bar)]
15 °C		25 °C		40 °C	
		1,96027	0,06133		
		1,62112	0,06805		
		5,36538	0,03696		
		4,87296	0,03968		
		4,11842	0,04407		
		3,60445	0,0481		
		3,15302	0,05097		
		2,56401	0,05561		
		2,17222	0,05908		

Tab. A.4 Löslichkeit von H₂S in CaCl₂-Lösungen

Salzkonzentration [mol/kg]	Sättigungskonzentration H ₂ S [mol/(kg bar)]	Salzkonzentration [mol/kg]	Sättigungskonzentration H ₂ S [mol/(kg bar)]	Salzkonzentration [mol/kg]	Sättigungskonzentration H ₂ S [mol/(kg bar)]
15 °C		25 °C		40 °C	
4,70369	0,04566	5,13202	0,03927	4,69295	0,02584
3,46773	0,0602	4,64101	0,04281	3,50518	0,02925
2,24675	0,07325	4,26846	0,04459	2,74379	0,03474
		3,66274	0,04897	2,04162	0,03894
4,70369	0,04569	3,21572	0,05254	1,59778	0,04216
3,45216	0,05977	2,60052	0,05828		
2,21686	0,07358	2,15734	0,06185	1,87474	0,03708
4,70369	0,04959	1,6318	0,0685	1,6318	0,03976
3,57473	0,0586	1,20354	0,07582	1,19855	0,04613
2,34474	0,06938	0,83167	0,08145	0,83777	0,05346
		0,51675	0,08634	0,52761	0,05878
1,8396	0,08292				
		2,08493	0,05927		
1,44727	0,09261	3,68628	0,05335		
		3,2762	0,05366		
1,87474	0,08245	2,65027	0,056		

Tab. A.5 Löslichkeit von H₂S in Na₂SO₄-Lösungen

Salzkonzentration [mol/kg]	Sättigungskonzentration H ₂ S [mol/(kg bar)]	Salzkonzentration [mol/kg]	Sättigungskonzentration H ₂ S [mol/(kg bar)]	Salzkonzentration [mol/kg]	Sättigungskonzentration H ₂ S [mol/(kg bar)]
15 °C		25 °C		40 °C	
0,16317	0,11393	2,02303	0,02973	2,03648	0,02608
2,04712	0,04895			1,74032	0,03005
1,66704	0,05753	2,03881	0,02845	1,50658	0,03337
1,22291	0,06524			1,26244	0,03724
0,69398	0,09003	1,66302	0,03422	1,06134	0,04079
				0,87672	0,04389
		0,16183	0,09494	0,69753	0,04874
				0,49187	0,05368
		2,03497	0,0315	--	--
				0,59867	0,05169
				0,4764	0,05561
				0,3679	0,05888
				0,27674	0,05973
				0,21108	0,06185

Tab. A.6 Löslichkeit von H₂S in K₂SO₄-Lösungen

Salzkonzentration [mol/kg]	Sättigungskonzentration H ₂ S [mol/(kg bar)]	Salzkonzentration [mol/kg]	Sättigungskonzentration H ₂ S [mol/(kg bar)]	Salzkonzentration [mol/kg]	Sättigungskonzentration H ₂ S [mol/(kg bar)]
15 °C		25 °C		40 °C	
0,66261	0,08627	0,47208	0,08226	0,33197	0,05848
0,60671	0,08751	0,33749	0,08144	0,34013	0,05716
0,52851	0,09057	0,25298	0,08039	0,4765	0,05169
0,45182	0,09329	--	--	0,48288	0,04993
0,37415	0,09742	0,62132	0,07651	0,64124	0,04274
0,30351	0,10049	0,47549	0,07966	0,64124	0,04264
		0,34051	0,08223		
0,61149	0,08586	0,25436	0,08371		
0,47116	0,09322				
0,33608	0,09848				

Tab. A.7 Löslichkeit von H₂S in MgSO₄-Lösungen

Salz- konzentra- tion [mol/kg]	Sätti- gungskon- zentration H ₂ S [mol/(kg bar)]	Salz- konzentra- tion [mol/kg]	Sätti- gungskon- zentration H ₂ S [mol/(kg bar)]	Salzkon- zentration [mol/kg]	Sätti- gungskon- zentration H ₂ S [mol/(kg bar)]
15 °C		25 °C		40 °C	
2,27501	0,04767	2,81261	0,02521	2,27501	0,02089
1,00732	0,08327	2,40211	0,0295	1,33096	0,03457
0,49326	0,10365	2,03353	0,03522	1,00732	0,04381
		1,70511	0,04154	0,49326	0,05538
1,97753	0,05733	1,30372	0,0504	1,33096	0,03724
1,62064	0,06235	--	--	1,00732	0,04192
		0,75672	0,06615		
		0,56761	0,07141	2,27501	0,02087
		0,45184	0,07566	1,97753	0,02479
		0,34131	0,08046	1,62064	0,02967
		0,22845	0,08403	0,80465	0,04835
				0,49326	0,05588
		1,33096	0,04967	0,29416	0,06285
				0,1023	0,06687
		2,27501	0,03352		
		0,1023	0,08942		

Tab. A.8 Löslichkeit von H₂S in gemischten NaCl-MgCl₂-Lösungen

NaCl [mol/ kg]	MgCl ₂ [mol/ kg]	H ₂ S [mol/ (kg bar)]	NaCl [mol/ kg]	MgCl ₂ [mol/ kg]	H ₂ S [mol/ (kg bar)]	NaCl [mol/ kg]	MgCl ₂ [mol/ kg]	H ₂ S [mol/ (kg bar)]
15 °C			25 °C			40 °C		
5,49407	0	0,06398	0	2,94792	0,05719	5,49407	0	0,04375
5,23362	0,13975	0,06552	0,38774	2,73987	0,05567	5,09736	0,21286	0,04192
4,8324	0,35503	0,06462	0,74957	2,54573	0,05576	4,43246	0,56962	0,0416
4,2748	0,65422	0,0657	1,19184	2,30842	0,0542	3,88595	0,86286	0,04196
3,7886	0,9151	0,06445	1,67035	2,05167	0,05571	3,28254	1,18663	0,04116
3,25115	1,20347	0,06262	2,20801	1,76318	0,05482	2,70112	1,4986	0,04025
2,60641	1,54942	0,06329	2,23695	1,74765	0,05088	2,20121	1,76683	0,04031
--	--	--	2,71476	1,49128	0,05044	--	--	--
5,49407	0	0,06138	2,83083	1,429	0,05559	5,49407	0	0,04118
5,06455	0,23047	0,06173	3,27062	1,19303	0,05044	5,26199	0,12453	0,0395
4,49354	0,53685	0,062	3,87016	0,87133	0,05065	4,65378	0,45087	0,04013
3,93703	0,83545	0,05977	4,40389	0,58495	0,05041	4,06113	0,76887	0,03951
3,34054	1,15551	0,05797	5,03152	0,24819	0,05157	3,4248	1,1103	0,03957
2,76202	1,46592	0,06032	5,49407	0	0,05156	2,80344	1,4437	0,03771
2,27516	1,72715	0,05749				2,28543	1,72164	0,03824
--	--	--				--	--	--
0	2,94792	0,0671				0	2,94792	0,04904
0,60192	2,62495	0,06575				0,46672	2,6975	0,04744
0,94717	2,4397	0,06446				0,86301	2,48486	0,04733
1,36947	2,21311	0,06358				1,30461	2,24792	0,04597
1,82672	1,96777	0,063				1,74593	2,01112	0,04482
2,34094	1,69185	0,06128				2,2772	1,72606	0,04343
2,93721	1,37192	0,06254				2,89872	1,39257	0,04209
--	--	--						
0	2,94792	0,06922						
0,501	2,6791	0,0655						
0,85891	2,48706	0,0642						
1,29554	2,25278	0,06406						
1,76688	1,99988	0,0628						
2,29516	1,71642	0,06446						
2,90539	1,38899	0,06246						

Tab. A.9 Löslichkeit von H₂S in Na₂SO₄-Lösungen bei 25 °C. Bislang nicht veröffentlichte Zahlenwerte zu den Messungen von Moog und Hagemann (2004)

Messpunkt	Na ₂ SO ₄ [mol/kg]	c H ₂ S (aq) [mol/kg]	H ₂ S Partial- druck [hPa]	γ H ₂ S [°C]	Löslichkeit H ₂ S [10 ⁵ ·mol/kg·Pa]
1	2,00	0,0268	1041	3,96	0,0257
2	1,75	0,0318	1034	3,3	0,0308
3	1,53	0,0394	1016	2,63	0,0387
4	1,32	0,0439	1003	2,33	0,0438
5	1,12	0,0484	983	2,07	0,0492
6	1,32	0,0474	970	2,08	0,0489
7	1,12	0,0514	953	1,89	0,0539
8	0,91	0,0551	929	1,71	0,0594
9	0,69	0,0585	886	1,54	0,0660

Tab. A.10 Löslichkeit von H₂S in MgSO₄-Lösungen bei 25 °C. Revidierte Zahlenwerte zu den Messungen von Moog und Hagemann (2004)

Serie	MgSO ₄ [mol/kg]	c H ₂ S (aq) [mol/kg]	H ₂ S Partial- druck [hPa]	γ H ₂ S [°C]	Löslichkeit H ₂ S [10 ⁵ ·mol/kg·Pa]
3	2,78	0,0287	1040	3,69	0,0276
3	2,40	0,0330	1033	3,18	0,0320
3	2,07	0,0371	1022	2,81	0,0363
3	1,73	0,0427	1001	2,39	0,0426
4	1,70	0,0427	1003	2,39	0,0425
5	1,78	0,0434	997	2,34	0,0435
5	1,48	0,0490	974	2,02	0,0503
5	1,22	0,0534	946	1,80	0,0564
5	0,95	0,0570	903	1,61	0,0631
5	0,67	0,0588	826	1,43	0,0712
5	0,51	0,0556	788	1,44	0,0705

Tab. A.11 Löslichkeit von H₂S in MgCl₂-Lösungen bei 25 °C. Revidierte Zahlenwerte zu den Messungen von Moog und Hagemann (2004)

Serie	MgCl ₂ [mol/kg]	c H ₂ S (aq) [mol/kg]	H ₂ S Partial- druck [hPa]	γ H ₂ S [°C]	Löslichkeit H ₂ S [10 ⁵ ·mol/kg·Pa]
3	5,42	0,0341	1029	3,07	0,0332
3	4,68	0,0381	1020	2,73	0,0373
3	3,92	0,0434	1003	2,35	0,0433
3	3,29	0,0477	982	2,10	0,0486
3	2,68	0,0516	953	1,88	0,0541
4	3,34	0,0479	963	2,05	0,0497
4	2,86	0,0511	947	1,89	0,0540
4	2,27	0,0549	919	1,70	0,0598
4	1,76	0,0577	879	1,55	0,0657

A.2 Isopiestic Versuche – binäre Systeme

Tab. A.12 Isopiestic Bestimmung der Wasseraktivitäten im System $\text{KNO}_3\text{-H}_2\text{O}$

m_{KNO_3} [mol/kg]	Δm_{KNO_3} [mol/kg]	m_{ref} [mol/kg]	Δm_{ref} [mol/kg]	a_w	ϕ	$\Delta\phi$	T [°C]
Referenz KCl							
3,042	0,009	2,110	0,014	0,93194	0,6431	0,0058	40
3,110	0,009	2,287	0,015	0,92568	0,6893	0,0060	60
3,496	0,011	2,667	0,018	0,91289	0,7236	0,0049	90
Referenz NaCl							
3,015	0,009	1,957	0,006	0,93241	0,6442	0,0038	40
2,964	0,009	1,934	0,006	0,93327	0,6467	0,0038	40
3,066	0,009	2,103	0,006	0,92670	0,6891	0,0040	60
3,031	0,032	2,109	0,006	0,92646	0,6995	0,0102	60
3,457	0,010	2,449	0,007	0,91403	0,7218	0,0043	90
3,218	0,010	2,327	0,007	0,91869	0,7314	0,0043	90

Tab. A.13 Isopiestic Bestimmung der Wasseraktivitäten im System $\text{NaClO}_4\text{-H}_2\text{O}$

m_{NaClO_4} [mol/kg]	$\Delta m_{\text{NaClO}_4}$ [mol/kg]	m_{ref} [mol/kg]	Δm_{ref} [mol/kg]	a_w	ϕ	$\Delta\phi$	T [°C]
Referenz CaCl_2							
7,20	0,06	3,08	0,05	0,74638	1,127	0,020	40
8,76	0,07	3,92	0,06	0,67896	1,227	0,021	90
Referenz NaCl							
2,910	0,013	2,765	0,009	0,90132	0,991	0,007	40
2,986	0,014	2,850	0,026	0,89794	1,001	0,011	40
6,19	0,05	5,516	0,017	0,78259	1,099	0,010	40
5,16	0,04	4,689	0,014	0,82002	1,066	0,010	40
4,361	0,033	4,033	0,012	0,84880	1,043	0,009	40
3,409	0,026	3,210	0,010	0,88340	1,009	0,009	40
2,623	0,020	2,513	0,008	0,91124	0,983	0,009	40
1,860	0,014	1,809	0,006	0,93786	0,957	0,009	40
1,168	0,011	1,152	0,004	0,96138	0,936	0,010	40
0,545	0,004	0,545	0,005	0,98199	0,925	0,011	40
2,967	0,021	2,857	0,009	0,89736	1,078	0,009	60
3,025	0,023	2,919	0,009	0,89487	1,019	0,009	60
3,069	0,014	3,056	0,009	0,89030	1,051	0,007	90
3,140	0,016	3,137	0,013	0,88710	1,059	0,008	90
6,99	0,04	6,613	0,020	0,74198	1,184	0,008	90
7,14	0,06	6,743	0,026	0,73656	1,189	0,011	90
6,08	0,06	5,778	0,034	0,77714	1,151	0,014	90
3,693	0,021	3,640	0,012	0,86676	1,075	0,008	90

m_{NaClO_4} [mol/kg]	$\Delta m_{\text{NaClO}_4}$ [mol/kg]	m_{ref} [mol/kg]	Δm_{ref} [mol/kg]	a_w	ϕ	$\Delta\phi$	T [°C]
2,674	0,014	2,674	0,008	0,90535	1,032	0,007	90
1,772	0,009	1,781	0,013	0,93908	0,985	0,010	90
1,391	0,007	1,40	0,06	0,95268	0,97	0,04	90
0,558	0,013	0,571	0,011	0,98126	0,942	0,028	90

Tab. A.14 Isopestische Bestimmung der Wasseraktivitäten im System $\text{LiClO}_4\text{-H}_2\text{O}$

m_{LiClO_4} [mol/kg]	$\Delta m_{\text{LiClO}_4}$ [mol/kg]	m_{ref} [mol/kg]	Δm_{ref} [mol/kg]	a_w	ϕ	$\Delta\phi$	T [°C]
Referenz NaCl							
2,682	0,026	3,363	0,010	0,87711	1,357	0,015	40
3,074	0,030	3,888	0,012	0,85500	1,414	0,015	40
4,21	0,05	5,516	0,017	0,78259	1,615	0,019	40
3,64	0,04	4,689	0,014	0,82002	1,514	0,018	40
3,176	0,034	4,033	0,012	0,84880	1,433	0,017	40
2,579	0,028	3,210	0,010	0,88340	1,334	0,016	40
2,067	0,022	2,513	0,008	0,91124	1,248	0,015	40
1,540	0,017	1,809	0,006	0,93786	1,156	0,014	40
1,020	0,011	1,152	0,004	0,96138	1,071	0,013	40
0,506	0,005	0,545	0,005	0,98199	0,997	0,014	40
2,69	0,04	3,271	0,021	0,88061	1,312	0,021	60
3,146	0,031	3,952	0,012	0,85217	1,411	0,015	60
2,608	0,026	3,190	0,015	0,88497	1,300	0,015	90
3,291	0,032	4,131	0,017	0,84654	1,405	0,016	90
4,97	0,06	6,613	0,020	0,74198	1,668	0,021	90
2,950	0,033	3,640	0,012	0,86676	1,345	0,016	90
2,220	0,022	2,674	0,008	0,90535	1,243	0,014	90
1,511	0,015	1,781	0,013	0,93908	1,155	0,015	90
1,230	0,013	1,40	0,06	0,95268	1,09	0,05	90
0,543	0,012	0,571	0,011	0,98126	0,967	0,028	90
6,45	0,07	4,22	0,06	0,64724	1,87	0,04	90
Referenz CaCl_2							
5,37	0,06	3,43	0,05	0,70436	1,81	0,04	40
4,77	0,05	3,08	0,05	0,74638	1,701	0,032	40
5,95	0,07	3,92	0,06	0,67896	1,807	0,034	90

Tab. A.15 Isopestische Bestimmung der Wasseraktivitäten im System LiCl-H₂O

m_{LiCl} [mol/kg]	Δm_{LiCl} [mol/kg]	m_{ref} [mol/kg]	Δm_{ref} [mol/kg]	a_w	ϕ	$\Delta\phi$	T [°C]
Referenz NaCl							
3,306	0,032	3,888	0,012	0,85500	1,315	0,014	40
3,426	0,033	3,952	0,012	0,85217	1,296	0,014	60
3,64	0,04	4,131	0,017	0,84654	1,270	0,014	90

Tab. A.16 Isopestische Bestimmung der Wasseraktivitäten im System LiOH-H₂O

m_{LiOH} [mol/kg]	Δm_{LiOH} [mol/kg]	m_{ref} [mol/kg]	Δm_{ref} [mol/kg]	a_w	ϕ	$\Delta\phi$	T [°C]
Referenz NaCl							
4,104	0,078	3,363	0,010	0,87711	0,887	0,017	40
4,166	0,092	3,271	0,021	0,88061	0,847	0,020	60
4,402	0,135	3,190	0,015	0,88497	0,770	0,024	90

Tab. A.17 Isopestische Bestimmung der Wasseraktivitäten im System K₂CO₃-H₂O.

$m_{\text{K}_2\text{CO}_3}$ [mol/kg]	$\Delta m_{\text{K}_2\text{CO}_3}$ [mol/kg]	m_{ref} [mol/kg]	Δm_{ref} [mol/kg]	a_w	ϕ	$\Delta\phi$	T [°C]
Referenz NaCl							
1,522	0,005	1,957	0,006	0,93241	0,851	0,005	40
1,643	0,005	2,103	0,006	0,92670	0,857	0,005	60
1,938	0,006	2,449	0,008	0,91403	0,858	0,005	90

A.3 Isopiestic Versuche – ternäre Systeme

Tab. A.18 Isopiestic Bestimmung der Wasseraktivitäten im System NaCl-NaNO₃-H₂O

m_{NaNO_3} [mol/kg]	Δm_{NaNO_3} [mol/kg]	m_{NaCl} [mol/kg]	Δm_{NaCl} [mol/kg]	m_{Ref} [mol/kg]	Δm_{Ref} [mol/kg]	a_w	ϕ	$\Delta\phi$	T [°C]
Referenz NaCl									
2,784	0,008	0,1561	0,0005	2,457	0,007	0,91342	0,855	0,005	40
2,614	0,008	0,2841	0,0009	2,457	0,007	0,91342	0,867	0,005	40
2,440	0,007	0,4311	0,0013	2,457	0,007	0,91342	0,876	0,005	40
2,260	0,007	0,5760	0,0017	2,457	0,007	0,91342	0,886	0,005	40
2,261	0,007	0,5723	0,0017	2,457	0,007	0,91342	0,887	0,005	40
2,081	0,006	0,7188	0,0022	2,457	0,007	0,91342	0,898	0,005	40
1,912	0,006	0,8561	0,0026	2,457	0,007	0,91342	0,908	0,005	40
1,730	0,005	1,001	0,003	2,457	0,007	0,91342	0,920	0,005	40
1,559	0,005	1,141	0,004	2,457	0,007	0,91342	0,931	0,005	40
1,536	0,005	1,160	0,004	2,457	0,007	0,91342	0,932	0,005	40
1,381	0,004	1,284	0,004	2,457	0,007	0,91342	0,943	0,005	40
1,213	0,004	1,426	0,004	2,457	0,007	0,91342	0,952	0,005	40
1,029	0,003	1,578	0,005	2,457	0,007	0,91342	0,964	0,005	40
0,8585	0,0026	1,719	0,005	2,457	0,007	0,91342	0,975	0,005	40
0,8626	0,0026	1,718	0,005	2,457	0,007	0,91342	0,974	0,005	40
0,6934	0,0021	1,857	0,006	2,457	0,007	0,91342	0,985	0,005	40
0,5290	0,0016	1,997	0,006	2,457	0,007	0,91342	0,995	0,006	40
0,3497	0,0011	2,144	0,007	2,457	0,007	0,91342	1,008	0,006	40
0,1706	0,0005	2,298	0,007	2,457	0,007	0,91342	1,018	0,006	40
2,856	0,015	0,1615	0,0014	2,535	0,021	0,91009	0,867	0,009	60
2,630	0,014	0,3406	0,0029	2,535	0,021	0,91009	0,880	0,009	60
2,495	0,013	0,449	0,004	2,535	0,021	0,91009	0,888	0,009	60
2,307	0,012	0,598	0,005	2,535	0,021	0,91009	0,900	0,009	60
2,123	0,011	0,747	0,006	2,535	0,021	0,91009	0,911	0,009	60
1,951	0,010	0,887	0,007	2,535	0,021	0,91009	0,921	0,009	60
1,597	0,008	1,181	0,010	2,535	0,021	0,91009	0,941	0,010	60
1,590	0,008	1,182	0,010	2,535	0,021	0,91009	0,943	0,010	60
1,419	0,008	1,339	0,011	2,535	0,021	0,91009	0,948	0,010	60
1,237	0,007	1,495	0,013	2,535	0,021	0,91009	0,957	0,010	60
1,063	0,006	1,642	0,014	2,535	0,021	0,91009	0,967	0,010	60
0,914	0,005	1,768	0,015	2,535	0,021	0,91009	0,975	0,011	60
0,705	0,004	1,947	0,016	2,535	0,021	0,91009	0,986	0,011	60
0,5353	0,0028	2,099	0,018	2,535	0,021	0,91009	0,993	0,011	60
0,3536	0,0019	2,251	0,019	2,535	0,021	0,91009	1,004	0,012	60
0,1771	0,0009	2,387	0,020	2,535	0,021	0,91009	1,020	0,012	60
2,951	0,019	0,1536	0,0005	2,701	0,008	0,90430	0,899	0,007	90
2,751	0,018	0,3223	0,0010	2,701	0,008	0,90430	0,908	0,007	90

m_{NaNO_3} [mol/kg]	Δm_{NaNO_3} [mol/kg]	m_{NaCl} [mol/kg]	Δm_{NaCl} [mol/kg]	m_{Ref} [mol/kg]	Δm_{Ref} [mol/kg]	a_w	ϕ	$\Delta\phi$	T [°C]
2,582	0,017	0,4710	0,0015	2,701	0,008	0,90430	0,915	0,007	90
2,377	0,015	0,6347	0,0020	2,701	0,008	0,90430	0,927	0,007	90
2,186	0,014	0,7940	0,0025	2,701	0,008	0,90430	0,937	0,006	90
2,024	0,013	0,9340	0,0029	2,701	0,008	0,90430	0,944	0,006	90
1,638	0,011	1,270	0,004	2,701	0,008	0,90430	0,960	0,006	90
1,664	0,011	1,262	0,004	2,701	0,008	0,90430	0,954	0,006	90
1,480	0,009	1,425	0,004	2,701	0,008	0,90430	0,961	0,006	90
1,297	0,008	1,604	0,005	2,701	0,008	0,90430	0,962	0,006	90
1,116	0,007	1,744	0,005	2,701	0,008	0,90430	0,976	0,006	90
0,939	0,006	1,900	0,006	2,701	0,008	0,90430	0,983	0,006	90
0,750	0,005	2,060	0,006	2,701	0,008	0,90430	0,994	0,006	90
0,568	0,004	2,210	0,007	2,701	0,008	0,90430	1,005	0,006	90
0,3728	0,0024	2,374	0,007	2,701	0,008	0,90430	1,016	0,006	90
0,1867	0,0012	2,526	0,008	2,701	0,008	0,90430	1,029	0,006	90

Tab. A.19 Isopiestic Bestimmung der Wasseraktivitäten im System KCl-KNO₃-H₂O

m _{KNO3} [mol/kg]	Δm _{KNO3} [mol/kg]	m _{KCl} [mol/kg]	Δm _{KCl} [mol/kg]	m _{Ref} [mol/kg]	Δm _{Ref} [mol/kg]	a _w	φ	Δφ	T [°C]
Referenz KCl									
2,833	0,009	0,1279	0,0004	2,108	0,006	0,93203	0,660	0,005	40
2,654	0,008	0,2411	0,0007	2,108	0,006	0,93203	0,675	0,005	40
2,462	0,007	0,3652	0,0011	2,108	0,006	0,93203	0,691	0,005	40
2,279	0,007	0,4826	0,0015	2,108	0,006	0,93203	0,707	0,005	40
2,269	0,007	0,4892	0,0015	2,108	0,006	0,93203	0,708	0,005	40
2,101	0,006	0,5990	0,0018	2,108	0,006	0,93203	0,723	0,005	40
1,919	0,006	0,7208	0,0022	2,108	0,006	0,93203	0,740	0,005	40
1,712	0,005	0,8607	0,0026	2,108	0,006	0,93203	0,759	0,005	40
1,567	0,005	0,962	0,003	2,108	0,006	0,93203	0,773	0,005	40
1,556	0,005	0,966	0,003	2,108	0,006	0,93203	0,775	0,005	40
1,361	0,004	1,103	0,003	2,108	0,006	0,93203	0,793	0,005	40
1,221	0,004	1,203	0,004	2,108	0,006	0,93203	0,806	0,005	40
1,042	0,003	1,332	0,004	2,108	0,006	0,93203	0,823	0,005	40
0,8720	0,0026	1,454	0,004	2,108	0,006	0,93203	0,840	0,006	40
0,8747	0,0027	1,452	0,004	2,108	0,006	0,93203	0,840	0,006	40
0,7069	0,0021	1,575	0,005	2,108	0,006	0,93203	0,856	0,006	40
0,5403	0,0016	1,698	0,005	2,108	0,006	0,93203	0,873	0,006	40
0,3531	0,0011	1,840	0,006	2,108	0,006	0,93203	0,891	0,006	40
0,1638	0,0005	1,981	0,006	2,108	0,006	0,93203	0,911	0,006	40
2,829	0,009	0,2091	0,0013	2,287	0,014	0,92568	0,705	0,006	60
2,615	0,008	0,3404	0,0021	2,287	0,014	0,92568	0,725	0,006	60
2,377	0,007	0,502	0,003	2,287	0,014	0,92568	0,745	0,006	60
2,384	0,007	0,491	0,003	2,287	0,014	0,92568	0,746	0,006	60
2,168	0,007	0,653	0,004	2,287	0,014	0,92568	0,760	0,007	60
1,959	0,006	0,804	0,005	2,287	0,014	0,92568	0,776	0,007	60
1,736	0,005	0,966	0,006	2,287	0,014	0,92568	0,793	0,007	60
1,742	0,005	0,971	0,006	2,287	0,014	0,92568	0,790	0,007	60
1,519	0,005	1,144	0,007	2,287	0,014	0,92568	0,805	0,007	60
1,305	0,004	1,301	0,008	2,287	0,014	0,92568	0,822	0,007	60
1,086	0,003	1,465	0,009	2,287	0,014	0,92568	0,840	0,008	60
0,8735	0,0027	1,624	0,010	2,287	0,014	0,92568	0,858	0,008	60
0,4358	0,0013	1,951	0,012	2,287	0,014	0,92568	0,898	0,009	60
0,2175	0,0007	2,111	0,013	2,287	0,014	0,92568	0,920	0,009	60
3,208	0,010	0,2216	0,0021	2,667	0,026	0,91289	0,738	0,008	90
2,937	0,009	0,406	0,004	2,667	0,026	0,91289	0,757	0,009	90
2,649	0,008	0,609	0,006	2,667	0,026	0,91289	0,777	0,009	90
2,640	0,008	0,612	0,006	2,667	0,026	0,91289	0,778	0,009	90
2,258	0,007	0,894	0,009	2,667	0,026	0,91289	0,803	0,009	90
2,090	0,006	1,027	0,010	2,667	0,026	0,91289	0,812	0,009	90
1,877	0,006	1,200	0,012	2,667	0,026	0,91289	0,822	0,010	90

m_{KNO_3} [mol/kg]	Δm_{KNO_3} [mol/kg]	m_{KCl} [mol/kg]	Δm_{KCl} [mol/kg]	m_{Ref} [mol/kg]	Δm_{Ref} [mol/kg]	a_w	ϕ	$\Delta\phi$	T [°C]
1,879	0,006	1,199	0,012	2,667	0,026	0,91289	0,822	0,010	90
1,634	0,005	1,383	0,013	2,667	0,026	0,91289	0,838	0,010	90
1,376	0,004	1,574	0,015	2,667	0,026	0,91289	0,857	0,011	90
1,153	0,003	1,755	0,017	2,667	0,026	0,91289	0,870	0,011	90
0,9183	0,0028	1,947	0,019	2,667	0,026	0,91289	0,883	0,011	90
0,9135	0,0028	1,949	0,019	2,667	0,026	0,91289	0,884	0,011	90
0,6800	0,0021	2,133	0,021	2,667	0,026	0,91289	0,899	0,012	90
0,4512	0,0014	2,321	0,022	2,667	0,026	0,91289	0,913	0,012	90
0,2187	0,0007	2,494	0,024	2,667	0,026	0,91289	0,932	0,013	90

Tab. A.20 Isopiestic Bestimmung der Wasseraktivitäten im System NaNO₃-NaOH-H₂O (kursiv gedruckte Daten wurden bei der Parameterentwicklung nicht berücksichtigt)

m_{NaNO_3} [mol/kg]	Δm_{NaNO_3} [mol/kg]	m_{NaOH} [mol/kg]	Δm_{NaOH} [mol/kg]	m_{Ref} [mol/kg]	Δm_{Ref} [mol/kg]	a_w	ϕ	$\Delta\phi$	T [°C]
Referenz NaCl									
2,756	0,008	0,1282	0,0028	2,393	0,007	0,91588	0,846	0,005	40
2,594	0,008	0,263	0,006	2,393	0,007	0,91588	0,854	0,005	40
2,425	0,007	0,397	0,009	2,393	0,007	0,91588	0,864	0,006	40
2,259	0,007	0,531	0,011	2,393	0,007	0,91588	0,874	0,006	40
2,260	0,007	0,533	0,011	2,393	0,007	0,91588	0,873	0,006	40
2,094	0,006	0,666	0,014	2,393	0,007	0,91588	0,884	0,007	40
1,910	0,006	0,812	0,017	2,393	0,007	0,91588	0,896	0,008	40
1,760	0,005	0,929	0,020	2,393	0,007	0,91588	0,907	0,008	40
1,577	0,005	1,073	0,023	2,393	0,007	0,91588	0,920	0,009	40
1,584	0,005	1,067	0,023	2,393	0,007	0,91588	0,920	0,009	40
1,398	0,004	1,214	0,026	2,393	0,007	0,91588	0,934	0,011	40
1,235	0,004	1,342	0,029	2,393	0,007	0,91588	0,946	0,012	40
1,060	0,003	1,48	0,03	2,393	0,007	0,91588	0,961	0,013	40
0,8859	0,0027	1,62	0,03	2,393	0,007	0,91588	0,975	0,014	40
0,8898	0,0027	1,61	0,03	2,393	0,007	0,91588	0,974	0,014	40
0,7050	0,0021	1,76	0,04	2,393	0,007	0,91588	0,988	0,016	40
0,5334	0,0016	1,89	0,04	2,393	0,007	0,91588	1,005	0,018	40
0,3514	0,0011	2,03	0,04	2,393	0,007	0,91588	1,024	0,019	40
0,1781	0,0005	2,17	0,05	2,393	0,007	0,91588	1,040	0,021	40
2,822	0,028	0,145	0,004	2,521	0,026	0,91065	0,876	0,013	60
2,660	0,026	0,280	0,007	2,521	0,026	0,91065	0,883	0,013	60
2,502	0,025	0,411	0,010	2,521	0,026	0,91065	0,892	0,013	60
2,324	0,023	0,551	0,014	2,521	0,026	0,91065	0,903	0,013	60
2,147	0,021	0,695	0,017	2,521	0,026	0,91065	0,914	0,013	60
1,962	0,019	0,840	0,021	2,521	0,026	0,91065	0,927	0,014	60
1,610	0,016	1,127	0,028	2,521	0,026	0,91065	0,949	0,015	60
1,586	0,016	1,098	0,027	2,521	0,026	0,91065	0,968	0,016	60
1,430	0,014	1,27	0,03	2,521	0,026	0,91065	0,962	0,016	60
1,268	0,012	1,41	0,03	2,521	0,026	0,91065	0,970	0,017	60
1,091	0,011	1,55	0,04	2,521	0,026	0,91065	0,983	0,018	60
0,907	0,009	1,69	0,04	2,521	0,026	0,91065	1,001	0,020	60
0,713	0,007	1,85	0,05	2,521	0,026	0,91065	1,013	0,022	60
0,540	0,005	1,99	0,05	2,521	0,026	0,91065	1,027	0,023	60
0,366	0,004	2,12	0,05	2,521	0,026	0,91065	1,044	0,025	60
0,1838	0,0018	2,22	0,05	2,521	0,026	0,91065	1,080	0,027	60
2,976	0,009	0,156	0,003	2,674	0,014	0,90533	0,881	0,006	90
2,778	0,008	0,301	0,006	2,674	0,014	0,90533	0,896	0,007	90
2,631	0,008	0,455	0,010	2,674	0,014	0,90533	0,895	0,007	90

m_{NaNO_3} [mol/kg]	Δm_{NaNO_3} [mol/kg]	m_{NaOH} [mol/kg]	Δm_{NaOH} [mol/kg]	m_{Ref} [mol/kg]	Δm_{Ref} [mol/kg]	a_w	ϕ	$\Delta\phi$	T [°C]
2,425	0,007	0,621	0,013	2,674	0,014	0,90533	0,906	0,008	90
2,264	0,007	0,766	0,016	2,674	0,014	0,90533	0,911	0,008	90
2,085	0,006	0,919	0,020	2,674	0,014	0,90533	0,919	0,009	90
1,717	0,005	1,228	0,026	2,674	0,014	0,90533	0,937	0,011	90
1,708	0,005	1,246	0,027	2,674	0,014	0,90533	0,934	0,011	90
1,534	0,005	1,39	0,03	2,674	0,014	0,90533	0,943	0,012	90
1,330	0,004	1,57	0,03	2,674	0,014	0,90533	0,952	0,013	90
1,153	0,004	1,73	0,04	2,674	0,014	0,90533	0,956	0,014	90
0,984	0,003	1,89	0,04	2,674	0,014	0,90533	0,961	0,015	90
0,7646	0,0023	2,04	0,04	2,674	0,014	0,90533	0,983	0,017	90
0,5825	0,0018	2,23	0,05	2,674	0,014	0,90533	0,983	0,018	90
0,4065	0,0012	2,46	0,05	2,674	0,014	0,90533	0,962	0,019	90
0,1935	0,0006	2,48	0,05	2,674	0,014	0,90533	1,032	0,022	90

Tab. A.21 Isopiestic Bestimmung der Wasseraktivitäten im System $\text{KNO}_3\text{-KOH-}$
 H_2O

m_{KNO_3} [mol/kg]	Δm_{KNO_3} [mol/kg]	m_{KOH} [mol/kg]	Δm_{KOH} [mol/kg]	m_{Ref} [mol/kg]	Δm_{Ref} [mol/kg]	a_w	ϕ	$\Delta\phi$	T [°C]
Referenz NaCl									
2,802	0,009	0,0864	0,0010	1,934	0,006	0,93327	0,664	0,004	40
2,582	0,008	0,2024	0,0022	1,934	0,006	0,93327	0,688	0,004	40
2,427	0,007	0,288	0,003	1,934	0,006	0,93327	0,706	0,004	40
2,255	0,007	0,380	0,004	1,934	0,006	0,93327	0,727	0,004	40
2,241	0,007	0,389	0,004	1,934	0,006	0,93327	0,729	0,004	40
1,920	0,006	0,572	0,006	1,934	0,006	0,93327	0,769	0,005	40
1,861	0,006	0,603	0,007	1,934	0,006	0,93327	0,778	0,005	40
1,734	0,005	0,674	0,007	1,934	0,006	0,93327	0,796	0,005	40
1,566	0,005	0,769	0,008	1,934	0,006	0,93327	0,821	0,005	40
1,554	0,005	0,776	0,009	1,934	0,006	0,93327	0,822	0,005	40
1,392	0,004	0,869	0,010	1,934	0,006	0,93327	0,847	0,006	40
1,218	0,004	0,973	0,011	1,934	0,006	0,93327	0,875	0,006	40
1,054	0,003	1,070	0,012	1,934	0,006	0,93327	0,902	0,007	40
0,8736	0,0027	1,178	0,013	1,934	0,006	0,93327	0,934	0,008	40
0,8307	0,0025	1,206	0,013	1,934	0,006	0,93327	0,941	0,008	40
0,7126	0,0022	1,276	0,014	1,934	0,006	0,93327	0,964	0,008	40
0,5402	0,0016	1,381	0,015	1,934	0,006	0,93327	0,997	0,009	40
0,3583	0,0011	1,495	0,016	1,934	0,006	0,93327	1,034	0,011	40
0,1803	0,0005	1,607	0,018	1,934	0,006	0,93327	1,072	0,012	40
2,83	0,03	0,1362	0,0020	2,109	0,019	0,92646	0,714	0,010	60
2,586	0,027	0,281	0,004	2,109	0,019	0,92646	0,739	0,010	60
2,382	0,025	0,402	0,006	2,109	0,019	0,92646	0,762	0,010	60
2,364	0,025	0,399	0,006	2,109	0,019	0,92646	0,767	0,010	60
2,172	0,023	0,527	0,008	2,109	0,019	0,92646	0,785	0,011	60
1,945	0,020	0,666	0,010	2,109	0,019	0,92646	0,812	0,011	60
1,734	0,018	0,792	0,012	2,109	0,019	0,92646	0,839	0,011	60
1,710	0,018	0,798	0,012	2,109	0,019	0,92646	0,845	0,011	60
1,536	0,016	0,916	0,013	2,109	0,019	0,92646	0,865	0,011	60
1,313	0,014	1,059	0,016	2,109	0,019	0,92646	0,894	0,012	60
1,088	0,011	1,198	0,018	2,109	0,019	0,92646	0,927	0,013	60
0,863	0,009	1,333	0,020	2,109	0,019	0,92646	0,965	0,014	60
0,864	0,009	1,320	0,019	2,109	0,019	0,92646	0,971	0,014	60
0,639	0,007	1,469	0,022	2,109	0,019	0,92646	1,006	0,015	60
0,452	0,005	1,587	0,023	2,109	0,019	0,92646	1,040	0,016	60
0,2247	0,0024	1,731	0,025	2,109	0,019	0,92646	1,084	0,018	60
3,009	0,009	0,1582	0,0017	2,327	0,007	0,91869	0,743	0,004	90
2,855	0,009	0,287	0,003	2,327	0,007	0,91869	0,749	0,004	90
2,446	0,008	0,541	0,006	2,327	0,007	0,91869	0,788	0,005	90
2,632	0,008	0,433	0,005	2,327	0,007	0,91869	0,768	0,005	90
2,401	0,008	0,584	0,006	2,327	0,007	0,91869	0,789	0,005	90

m_{KNO_3} [mol/kg]	Δm_{KNO_3} [mol/kg]	m_{KOH} [mol/kg]	Δm_{KOH} [mol/kg]	m_{Ref} [mol/kg]	Δm_{Ref} [mol/kg]	a_w	ϕ	$\Delta\phi$	T [°C]
2,166	0,007	0,747	0,008	2,327	0,007	0,91869	0,808	0,005	90
1,944	0,006	0,893	0,010	2,327	0,007	0,91869	0,830	0,005	90
1,922	0,006	0,891	0,010	2,327	0,007	0,91869	0,837	0,005	90
1,634	0,005	1,020	0,011	2,327	0,007	0,91869	0,887	0,006	90
1,437	0,005	1,185	0,013	2,327	0,007	0,91869	0,898	0,007	90
1,221	0,004	1,338	0,015	2,327	0,007	0,91869	0,920	0,007	90
0,960	0,003	1,502	0,017	2,327	0,007	0,91869	0,956	0,008	90
0,958	0,003	1,478	0,016	2,327	0,007	0,91869	0,966	0,008	90
0,7358	0,0023	1,648	0,018	2,327	0,007	0,91869	0,987	0,009	90
0,4952	0,0016	1,827	0,020	2,327	0,007	0,91869	1,014	0,010	90
0,2442	0,0008	1,987	0,022	2,327	0,007	0,91869	1,055	0,012	90

Tab. A.22 Isopiestic Bestimmung der Wasseraktivitäten im System $\text{KNO}_3\text{-K}_2\text{CO}_3\text{-H}_2\text{O}$

m_{KNO_3} [mol/kg]	Δm_{KNO_3} [mol/kg]	$m_{\text{K}_2\text{CO}_3}$ [mol/kg]	$\Delta m_{\text{K}_2\text{CO}_3}$ [mol/kg]	m_{Ref} [mol/kg]	Δm_{Ref} [mol/kg]	a_w	ϕ	$\Delta\phi$	T [°C]
Referenz NaCl									
2,828	0,009	0,0866	0,0003	1,957	0,006	0,93241	0,657	0,004	40
2,655	0,008	0,1676	0,0005	1,957	0,006	0,93241	0,668	0,004	40
2,468	0,007	0,2558	0,0008	1,957	0,006	0,93241	0,681	0,004	40
2,281	0,007	0,3441	0,0011	1,957	0,006	0,93241	0,694	0,004	40
2,222	0,007	0,3746	0,0011	1,957	0,006	0,93241	0,698	0,004	40
2,091	0,006	0,4373	0,0013	1,957	0,006	0,93241	0,707	0,004	40
1,792	0,005	0,5866	0,0018	1,957	0,006	0,93241	0,727	0,004	40
1,733	0,005	0,6117	0,0019	1,957	0,006	0,93241	0,733	0,004	40
1,554	0,005	0,6998	0,0021	1,957	0,006	0,93241	0,746	0,004	40
1,542	0,005	0,7064	0,0022	1,957	0,006	0,93241	0,747	0,004	40
1,395	0,004	0,7777	0,0024	1,957	0,006	0,93241	0,758	0,004	40
1,224	0,004	0,8667	0,0027	1,957	0,006	0,93241	0,770	0,004	40
1,050	0,003	0,9547	0,0029	1,957	0,006	0,93241	0,783	0,004	40
0,8743	0,0027	1,047	0,003	1,957	0,006	0,93241	0,795	0,004	40
0,8864	0,0027	1,041	0,003	1,957	0,006	0,93241	0,794	0,004	40
0,6998	0,0021	1,139	0,003	1,957	0,006	0,93241	0,807	0,005	40
0,5051	0,0015	1,242	0,004	1,957	0,006	0,93241	0,820	0,005	40
0,3482	0,0011	1,327	0,004	1,957	0,006	0,93241	0,831	0,005	40
0,1770	0,0005	1,422	0,004	1,957	0,006	0,93241	0,841	0,005	40
2,828	0,009	0,1201	0,0004	2,103	0,006	0,92670	0,702	0,004	60
2,613	0,008	0,2280	0,0007	2,103	0,006	0,92670	0,715	0,004	60
2,374	0,007	0,3486	0,0011	2,103	0,006	0,92670	0,729	0,004	60
2,389	0,007	0,3420	0,0011	2,103	0,006	0,92670	0,728	0,004	60
2,174	0,007	0,4521	0,0014	2,103	0,006	0,92670	0,741	0,004	60
1,924	0,006	0,5828	0,0018	2,103	0,006	0,92670	0,755	0,004	60
1,745	0,005	0,6773	0,0021	2,103	0,006	0,92670	0,765	0,004	60
1,739	0,005	0,6804	0,0021	2,103	0,006	0,92670	0,766	0,004	60
1,520	0,005	0,7944	0,0024	2,103	0,006	0,92670	0,779	0,004	60
1,304	0,004	0,9103	0,0028	2,103	0,006	0,92670	0,791	0,004	60
1,092	0,003	1,026	0,003	2,103	0,006	0,92670	0,803	0,004	60
0,8820	0,0027	1,141	0,004	2,103	0,006	0,92670	0,815	0,004	60
0,8715	0,0026	1,147	0,004	2,103	0,006	0,92670	0,815	0,005	60
0,6673	0,0020	1,261	0,004	2,103	0,006	0,92670	0,826	0,005	60
0,4441	0,0013	1,387	0,004	2,103	0,006	0,92670	0,837	0,005	60
0,2274	0,0007	1,508	0,005	2,103	0,006	0,92670	0,849	0,005	60
3,197	0,010	0,1394	0,0004	2,449	0,008	0,91403	0,732	0,004	90
2,929	0,009	0,2786	0,0009	2,449	0,008	0,91403	0,745	0,004	90
2,672	0,008	0,4121	0,0013	2,449	0,008	0,91403	0,758	0,004	90
2,668	0,008	0,4141	0,0013	2,449	0,008	0,91403	0,759	0,004	90
2,426	0,007	0,5430	0,0017	2,449	0,008	0,91403	0,770	0,004	90

m_{KNO_3} [mol/kg]	Δm_{KNO_3} [mol/kg]	$m_{\text{K}_2\text{CO}_3}$ [mol/kg]	$\Delta m_{\text{K}_2\text{CO}_3}$ [mol/kg]	m_{Ref} [mol/kg]	Δm_{Ref} [mol/kg]	a_w	ϕ	$\Delta\phi$	T [°C]
2,170	0,007	0,6766	0,0021	2,449	0,008	0,91403	0,783	0,004	90
1,922	0,006	0,8138	0,0025	2,449	0,008	0,91403	0,794	0,004	90
1,928	0,006	0,8107	0,0025	2,449	0,008	0,91403	0,793	0,004	90
1,703	0,005	0,9362	0,0029	2,449	0,008	0,91403	0,803	0,004	90
1,422	0,004	1,099	0,003	2,449	0,008	0,91403	0,813	0,005	90
1,213	0,004	1,218	0,004	2,449	0,008	0,91403	0,821	0,005	90
0,979	0,003	1,356	0,004	2,449	0,008	0,91403	0,828	0,005	90
0,9680	0,0029	1,364	0,004	2,449	0,008	0,91403	0,828	0,005	90
0,7335	0,0022	1,502	0,005	2,449	0,008	0,91403	0,835	0,005	90
0,5017	0,0015	1,642	0,005	2,449	0,008	0,91403	0,842	0,005	90
0,2472	0,0008	1,791	0,005	2,449	0,008	0,91403	0,850	0,005	90

Tab. A.23 Isopiestic Bestimmung der Wasseraktivitäten im System NaCl-NaClO₄-H₂O

m_{NaClO_4} [mol/kg]	$\Delta m_{\text{NaClO}_4}$ [mol/kg]	m_{NaCl} [mol/kg]	Δm_{NaCl} [mol/kg]	m_{Ref} [mol/kg]	Δm_{Ref} [mol/kg]	a_w	ϕ	$\Delta\phi$	T [°C]
Referenz NaCl									
2,785	0,013	0,1773	0,0016	2,850	0,026	0,89794	1,009	0,011	40
2,610	0,012	0,332	0,003	2,850	0,026	0,89794	1,016	0,011	40
2,452	0,011	0,483	0,004	2,850	0,026	0,89794	1,018	0,011	40
2,266	0,011	0,655	0,006	2,850	0,026	0,89794	1,023	0,011	40
2,272	0,011	0,647	0,006	2,850	0,026	0,89794	1,023	0,011	40
2,093	0,010	0,817	0,007	2,850	0,026	0,89794	1,027	0,011	40
1,919	0,009	0,977	0,009	2,850	0,026	0,89794	1,032	0,011	40
1,738	0,008	1,144	0,010	2,850	0,026	0,89794	1,037	0,011	40
1,589	0,007	1,283	0,012	2,850	0,026	0,89794	1,040	0,011	40
1,572	0,007	1,296	0,012	2,850	0,026	0,89794	1,042	0,011	40
1,401	0,006	1,457	0,013	2,850	0,026	0,89794	1,045	0,012	40
1,227	0,006	1,625	0,015	2,850	0,026	0,89794	1,047	0,012	40
1,057	0,005	1,791	0,016	2,850	0,026	0,89794	1,049	0,012	40
0,894	0,004	1,945	0,018	2,850	0,026	0,89794	1,052	0,012	40
0,884	0,004	1,955	0,018	2,850	0,026	0,89794	1,052	0,012	40
0,708	0,003	2,132	0,019	2,850	0,026	0,89794	1,052	0,013	40
0,5304	0,0025	2,307	0,021	2,850	0,026	0,89794	1,053	0,013	40
0,3463	0,0016	2,488	0,022	2,850	0,026	0,89794	1,054	0,013	40
0,1885	0,0009	2,646	0,024	2,850	0,026	0,89794	1,054	0,014	40
2,850	0,021	0,1695	0,0005	2,919	0,009	0,89487	1,021	0,009	60
2,666	0,020	0,3426	0,0010	2,919	0,009	0,89487	1,025	0,008	60
2,498	0,019	0,5020	0,0015	2,919	0,009	0,89487	1,028	0,008	60
2,318	0,017	0,6712	0,0020	2,919	0,009	0,89487	1,031	0,008	60
2,150	0,016	0,8290	0,0025	2,919	0,009	0,89487	1,035	0,008	60
1,951	0,015	1,016	0,003	2,919	0,009	0,89487	1,039	0,007	60
1,608	0,012	1,335	0,004	2,919	0,009	0,89487	1,047	0,007	60
1,624	0,012	1,318	0,004	2,919	0,009	0,89487	1,048	0,007	60
1,438	0,011	1,503	0,005	2,919	0,009	0,89487	1,048	0,007	60
1,265	0,009	1,669	0,005	2,919	0,009	0,89487	1,051	0,006	60
1,086	0,008	1,843	0,006	2,919	0,009	0,89487	1,052	0,006	60
0,910	0,007	2,014	0,006	2,919	0,009	0,89487	1,054	0,006	60
0,731	0,005	2,190	0,007	2,919	0,009	0,89487	1,055	0,006	60
0,549	0,004	2,370	0,007	2,919	0,009	0,89487	1,056	0,006	60
0,3761	0,0028	2,553	0,008	2,919	0,009	0,89487	1,052	0,006	60
0,1889	0,0014	2,730	0,008	2,919	0,009	0,89487	1,056	0,006	60
2,993	0,015	0,1611	0,0007	3,137	0,013	0,88710	1,054	0,008	90
2,793	0,014	0,3407	0,0014	3,137	0,013	0,88710	1,061	0,008	90
2,602	0,013	0,5230	0,0022	3,137	0,013	0,88710	1,064	0,008	90
2,406	0,012	0,707	0,003	3,137	0,013	0,88710	1,068	0,007	90
2,236	0,012	0,867	0,004	3,137	0,013	0,88710	1,072	0,007	90

m_{NaClO_4} [mol/kg]	$\Delta m_{\text{NaClO}_4}$ [mol/kg]	m_{NaCl} [mol/kg]	Δm_{NaCl} [mol/kg]	m_{Ref} [mol/kg]	Δm_{Ref} [mol/kg]	a_w	ϕ	$\Delta\phi$	T [°C]
2,061	0,011	1,032	0,004	3,137	0,013	0,88710	1,075	0,007	90
1,710	0,009	1,386	0,006	3,137	0,013	0,88710	1,074	0,007	90
1,705	0,009	1,398	0,006	3,137	0,013	0,88710	1,072	0,007	90
1,535	0,008	1,577	0,007	3,137	0,013	0,88710	1,069	0,007	90
1,347	0,007	1,772	0,008	3,137	0,013	0,88710	1,066	0,007	90
1,160	0,006	1,959	0,008	3,137	0,013	0,88710	1,066	0,007	90
0,973	0,005	2,152	0,009	3,137	0,013	0,88710	1,064	0,007	90
0,753	0,004	2,378	0,010	3,137	0,013	0,88710	1,062	0,007	90
0,598	0,003	2,534	0,011	3,137	0,013	0,88710	1,062	0,007	90
0,3960	0,0020	2,736	0,012	3,137	0,013	0,88710	1,061	0,007	90
0,1976	0,0010	2,924	0,012	3,137	0,013	0,88710	1,065	0,007	90

Tab. A.24 Isopiestic Bestimmung der Wasseraktivitäten im System NaClO₄-NaOH-H₂O (kursiv gedruckte Daten wurden bei der Parameterentwicklung nicht berücksichtigt)

m_{NaClO_4} [mol/kg]	$\Delta m_{\text{NaClO}_4}$ [mol/kg]	m_{NaOH} [mol/kg]	Δm_{NaOH} [mol/kg]	m_{Ref} [mol/kg]	Δm_{Ref} [mol/kg]	a_w	ϕ	$\Delta\phi$	T [°C]
Referenz NaCl									
2,733	0,013	0,183	0,004	2,765	0,009	0,90132	0,989	0,007	40
2,668	0,012	0,301	0,006	2,765	0,009	0,90132	0,971	0,007	40
2,489	0,012	0,449	0,010	2,765	0,009	0,90132	0,981	0,007	40
2,293	0,011	0,606	0,013	2,765	0,009	0,90132	0,995	0,008	40
2,305	0,011	0,593	0,013	2,765	0,009	0,90132	0,995	0,008	40
2,127	0,010	0,758	0,016	2,765	0,009	0,90132	1,000	0,008	40
1,961	0,009	0,922	0,020	2,765	0,009	0,90132	1,000	0,009	40
1,787	0,008	1,078	0,023	2,765	0,009	0,90132	1,007	0,010	40
1,624	0,008	1,233	0,027	2,765	0,009	0,90132	1,009	0,011	40
1,602	0,007	1,251	0,027	2,765	0,009	0,90132	1,011	0,011	40
1,447	0,007	1,39	0,03	2,765	0,009	0,90132	1,015	0,012	40
1,261	0,006	1,56	0,03	2,765	0,009	0,90132	1,022	0,013	40
1,104	0,005	1,71	0,04	2,765	0,009	0,90132	1,026	0,014	40
0,920	0,004	1,87	0,04	2,765	0,009	0,90132	1,033	0,016	40
0,913	0,004	1,87	0,04	2,765	0,009	0,90132	1,035	0,016	40
0,5511	0,0026	2,19	0,05	2,765	0,009	0,90132	1,053	0,019	40
0,3682	0,0017	2,34	0,05	2,765	0,009	0,90132	1,064	0,020	40
0,1840	0,0009	2,50	0,05	2,765	0,009	0,90132	1,074	0,022	40
2,830	0,020	0,158	0,003	2,857	0,009	0,89736	1,006	0,008	60
2,691	0,019	0,316	0,007	2,857	0,009	0,89736	1,000	0,008	60
2,516	0,018	0,500	0,011	2,857	0,009	0,89736	0,996	0,008	60
2,372	0,017	0,633	0,014	2,857	0,009	0,89736	1,000	0,009	60
2,012	0,014	0,960	0,021	2,857	0,009	0,89736	1,011	0,010	60
1,670	0,012	1,283	0,028	2,857	0,009	0,89736	1,018	0,011	60
1,674	0,012	1,278	0,028	2,857	0,009	0,89736	1,018	0,011	60
1,485	0,011	1,46	0,03	2,857	0,009	0,89736	1,020	0,013	60
1,313	0,009	1,62	0,03	2,857	0,009	0,89736	1,025	0,014	60
1,122	0,008	1,78	0,04	2,857	0,009	0,89736	1,036	0,015	60
0,934	0,007	1,95	0,04	2,857	0,009	0,89736	1,042	0,016	60
0,750	0,005	2,12	0,05	2,857	0,009	0,89736	1,046	0,018	60
0,533	0,004	2,33	0,05	2,857	0,009	0,89736	1,051	0,019	60
0,3761	0,0027	2,46	0,05	2,857	0,009	0,89736	1,060	0,020	60
0,1929	0,0014	2,61	0,06	2,857	0,009	0,89736	1,073	0,022	60
2,965	0,014	0,165	0,005	3,056	0,009	0,89030	1,030	0,007	90
2,841	0,013	0,345	0,010	3,056	0,009	0,89030	1,012	0,007	90
2,686	0,012	0,509	0,014	3,056	0,009	0,89030	1,009	0,008	90
2,496	0,012	0,702	0,020	3,056	0,009	0,89030	1,008	0,009	90
2,332	0,011	0,862	0,024	3,056	0,009	0,89030	1,010	0,010	90

m_{NaClO_4} [mol/kg]	$\Delta m_{\text{NaClO}_4}$ [mol/kg]	m_{NaOH} [mol/kg]	Δm_{NaOH} [mol/kg]	m_{Ref} [mol/kg]	Δm_{Ref} [mol/kg]	a_w	ϕ	$\Delta\phi$	T [°C]
2,165	0,010	1,054	0,029	3,056	0,009	0,89030	1,002	0,011	90
1,798	0,008	1,41	0,04	3,056	0,009	0,89030	1,005	0,014	90
1,691	0,008	1,48	0,04	3,056	0,009	0,89030	1,018	0,014	90
1,631	0,008	1,62	0,05	3,056	0,009	0,89030	0,991	0,015	90
1,425	0,007	1,81	0,05	3,056	0,009	0,89030	0,998	0,016	90
1,223	0,006	2,00	0,06	3,056	0,009	0,89030	1,001	0,018	90
1,026	0,005	2,18	0,06	3,056	0,009	0,89030	1,007	0,020	90
0,827	0,004	2,38	0,07	3,056	0,009	0,89030	1,005	0,021	90
0,6240	0,0029	2,58	0,07	3,056	0,009	0,89030	1,006	0,023	90
0,4270	0,0020	2,79	0,08	3,056	0,009	0,89030	1,002	0,025	90
0,2227	0,0010	2,89	0,08	3,056	0,009	0,89030	1,036	0,027	90

Tab. A.25 Isopiestic Bestimmung der Wasseraktivitäten im System LiCl-LiClO₄-H₂O

m_{LiClO_4} [mol/kg]	$\Delta m_{\text{LiClO}_4}$ [mol/kg]	m_{LiCl} [mol/kg]	Δm_{LiCl} [mol/kg]	m_{Ref} [mol/kg]	Δm_{Ref} [mol/kg]	a_w	ϕ	$\Delta\phi$	T [°C]
Referenz NaCl									
2,901	0,028	0,1814	0,0025	3,888	0,012	0,85500	1,410	0,015	40
2,747	0,027	0,348	0,005	3,888	0,012	0,85500	1,405	0,014	40
2,564	0,025	0,540	0,007	3,888	0,012	0,85500	1,401	0,014	40
2,406	0,024	0,706	0,010	3,888	0,012	0,85500	1,397	0,013	40
2,393	0,023	0,716	0,010	3,888	0,012	0,85500	1,399	0,013	40
2,244	0,022	0,872	0,012	3,888	0,012	0,85500	1,396	0,013	40
2,052	0,020	1,076	0,015	3,888	0,012	0,85500	1,390	0,013	40
1,874	0,018	1,261	0,017	3,888	0,012	0,85500	1,387	0,013	40
1,697	0,017	1,453	0,020	3,888	0,012	0,85500	1,380	0,013	40
1,700	0,017	1,445	0,020	3,888	0,012	0,85500	1,382	0,013	40
1,523	0,015	1,637	0,022	3,888	0,012	0,85500	1,376	0,013	40
1,339	0,013	1,831	0,025	3,888	0,012	0,85500	1,371	0,014	40
1,158	0,011	2,023	0,027	3,888	0,012	0,85500	1,367	0,014	40
0,982	0,010	2,22	0,03	3,888	0,012	0,85500	1,359	0,015	40
0,972	0,010	2,23	0,03	3,888	0,012	0,85500	1,360	0,015	40
0,790	0,008	2,44	0,03	3,888	0,012	0,85500	1,346	0,016	40
0,598	0,006	2,65	0,04	3,888	0,012	0,85500	1,338	0,016	40
0,393	0,004	2,88	0,04	3,888	0,012	0,85500	1,329	0,017	40
0,2182	0,0021	3,07	0,04	3,888	0,012	0,85500	1,321	0,018	40
2,768	0,027	0,440	0,006	3,952	0,012	0,85217	1,384	0,014	60
2,527	0,025	0,659	0,009	3,952	0,012	0,85217	1,393	0,013	60
2,531	0,025	0,657	0,009	3,952	0,012	0,85217	1,392	0,013	60
2,312	0,023	0,889	0,012	3,952	0,012	0,85217	1,387	0,013	60
2,102	0,021	1,105	0,015	3,952	0,012	0,85217	1,384	0,013	60
1,886	0,019	1,341	0,018	3,952	0,012	0,85217	1,376	0,013	60
1,886	0,019	1,348	0,018	3,952	0,012	0,85217	1,373	0,013	60
1,649	0,016	1,590	0,022	3,952	0,012	0,85217	1,371	0,013	60
1,438	0,014	1,822	0,025	3,952	0,012	0,85217	1,362	0,014	60
1,199	0,012	2,086	0,028	3,952	0,012	0,85217	1,351	0,014	60
0,969	0,010	2,34	0,03	3,952	0,012	0,85217	1,340	0,015	60
0,977	0,010	2,34	0,03	3,952	0,012	0,85217	1,339	0,015	60
0,746	0,007	2,60	0,04	3,952	0,012	0,85217	1,326	0,016	60
0,497	0,005	2,87	0,04	3,952	0,012	0,85217	1,319	0,017	60
0,2535	0,0025	3,15	0,04	3,952	0,012	0,85217	1,304	0,018	60
3,09	0,03	0,2115	0,0029	4,131	0,017	0,84654	1,400	0,015	90
2,857	0,028	0,456	0,006	4,131	0,017	0,84654	1,396	0,014	90
2,640	0,026	0,690	0,009	4,131	0,017	0,84654	1,388	0,014	90
2,601	0,026	0,681	0,009	4,131	0,017	0,84654	1,409	0,014	90
2,423	0,024	0,933	0,013	4,131	0,017	0,84654	1,378	0,013	90
2,201	0,022	1,182	0,016	4,131	0,017	0,84654	1,367	0,013	90

m_{LiClO_4} [mol/kg]	$\Delta m_{\text{LiClO}_4}$ [mol/kg]	m_{LiCl} [mol/kg]	Δm_{LiCl} [mol/kg]	m_{Ref} [mol/kg]	Δm_{Ref} [mol/kg]	a_w	ϕ	$\Delta\phi$	T [°C]
1,981	0,019	1,418	0,019	4,131	0,017	0,84654	1,360	0,013	90
1,983	0,019	1,420	0,019	4,131	0,017	0,84654	1,359	0,013	90
1,767	0,017	1,659	0,022	4,131	0,017	0,84654	1,350	0,013	90
1,515	0,015	1,938	0,026	4,131	0,017	0,84654	1,339	0,014	90
1,297	0,013	2,18	0,03	4,131	0,017	0,84654	1,331	0,014	90
1,031	0,010	2,47	0,03	4,131	0,017	0,84654	1,322	0,015	90
1,028	0,010	2,47	0,03	4,131	0,017	0,84654	1,323	0,015	90
0,778	0,008	2,74	0,04	4,131	0,017	0,84654	1,314	0,016	90
0,527	0,005	3,02	0,04	4,131	0,017	0,84654	1,302	0,017	90
0,2692	0,0026	3,31	0,04	4,131	0,017	0,84654	1,292	0,018	90

Tab. A.26 Isopiestic Bestimmung der Wasseraktivitäten im System LiClO₄-LiOH-H₂O

m_{LiClO_4} [mol/kg]	$\Delta m_{\text{LiClO}_4}$ [mol/kg]	m_{LiOH} [mol/kg]	Δm_{LiOH} [mol/kg]	m_{Ref} [mol/kg]	Δm_{Ref} [mol/kg]	a_w	ϕ	$\Delta\phi$	T [°C]
Referenz NaCl									
2,537	0,025	0,232	0,004	3,363	0,010	0,87711	1,314	0,014	40
2,403	0,024	0,448	0,009	3,363	0,010	0,87711	1,276	0,013	40
2,258	0,022	0,679	0,013	3,363	0,010	0,87711	1,239	0,012	40
2,110	0,021	0,917	0,018	3,363	0,010	0,87711	1,202	0,012	40
2,116	0,021	0,906	0,017	3,363	0,010	0,87711	1,204	0,012	40
1,964	0,019	1,146	0,022	3,363	0,010	0,87711	1,170	0,012	40
1,813	0,018	1,387	0,026	3,363	0,010	0,87711	1,137	0,013	40
1,655	0,016	1,63	0,03	3,363	0,010	0,87711	1,106	0,013	40
1,503	0,015	1,87	0,04	3,363	0,010	0,87711	1,080	0,013	40
1,501	0,015	1,87	0,04	3,363	0,010	0,87711	1,080	0,013	40
1,339	0,013	2,12	0,04	3,363	0,010	0,87711	1,051	0,014	40
1,174	0,012	2,38	0,05	3,363	0,010	0,87711	1,025	0,014	40
1,021	0,010	2,61	0,05	3,363	0,010	0,87711	1,003	0,015	40
0,849	0,008	2,87	0,05	3,363	0,010	0,87711	0,979	0,015	40
0,845	0,008	2,87	0,05	3,363	0,010	0,87711	0,979	0,015	40
0,681	0,007	3,12	0,06	3,363	0,010	0,87711	0,958	0,016	40
0,511	0,005	3,37	0,06	3,363	0,010	0,87711	0,939	0,016	40
0,342	0,003	3,61	0,07	3,363	0,010	0,87711	0,921	0,017	40
0,1692	0,0017	3,86	0,07	3,363	0,010	0,87711	0,903	0,017	40
2,54	0,04	0,282	0,006	3,271	0,021	0,88061	1,252	0,019	60
2,37	0,03	0,567	0,013	3,271	0,021	0,88061	1,201	0,017	60
2,18	0,03	0,859	0,019	3,271	0,021	0,88061	1,162	0,016	60
2,16	0,03	0,853	0,019	3,271	0,021	0,88061	1,171	0,016	60
1,994	0,029	1,153	0,025	3,271	0,021	0,88061	1,121	0,016	60
1,801	0,026	1,44	0,03	3,271	0,021	0,88061	1,088	0,016	60
1,606	0,023	1,74	0,04	3,271	0,021	0,88061	1,055	0,016	60
1,595	0,023	1,73	0,04	3,271	0,021	0,88061	1,061	0,016	60
1,413	0,020	2,04	0,05	3,271	0,021	0,88061	1,022	0,016	60
1,213	0,017	2,35	0,05	3,271	0,021	0,88061	0,991	0,017	60
1,021	0,015	2,65	0,06	3,271	0,021	0,88061	0,961	0,017	60
0,817	0,012	2,95	0,07	3,271	0,021	0,88061	0,937	0,018	60
0,809	0,012	2,92	0,06	3,271	0,021	0,88061	0,947	0,018	60
0,613	0,009	3,25	0,07	3,271	0,021	0,88061	0,914	0,018	60
0,403	0,006	3,55	0,08	3,271	0,021	0,88061	0,893	0,019	60
0,2061	0,0029	3,84	0,08	3,271	0,021	0,88061	0,872	0,019	60
2,484	0,024	0,290	0,009	3,190	0,015	0,88497	1,223	0,014	90
2,300	0,023	0,589	0,018	3,190	0,015	0,88497	1,174	0,014	90
2,066	0,020	1,024	0,031	3,190	0,015	0,88497	1,098	0,015	90
1,936	0,019	1,223	0,038	3,190	0,015	0,88497	1,074	0,016	90
1,774	0,017	1,512	0,046	3,190	0,015	0,88497	1,032	0,017	90

m_{LiClO_4} [mol/kg]	$\Delta m_{\text{LiClO}_4}$ [mol/kg]	m_{LiOH} [mol/kg]	Δm_{LiOH} [mol/kg]	m_{Ref} [mol/kg]	Δm_{Ref} [mol/kg]	a_w	ϕ	$\Delta\phi$	T [°C]
1,587	0,016	1,833	0,056	3,190	0,015	0,88497	0,992	0,018	90
1,582	0,016	1,857	0,057	3,190	0,015	0,88497	0,986	0,018	90
1,423	0,014	2,156	0,066	3,190	0,015	0,88497	0,947	0,019	90
1,197	0,012	2,486	0,076	3,190	0,015	0,88497	0,921	0,020	90
1,007	0,010	2,792	0,086	3,190	0,015	0,88497	0,893	0,021	90
0,814	0,008	3,128	0,096	3,190	0,015	0,88497	0,860	0,022	90
0,812	0,008	3,121	0,096	3,190	0,015	0,88497	0,862	0,022	90
0,615	0,006	3,45	0,11	3,190	0,015	0,88497	0,834	0,022	90
0,414	0,004	3,76	0,12	3,190	0,015	0,88497	0,812	0,023	90
0,2238	0,0022	4,06	0,12	3,190	0,015	0,88497	0,792	0,024	90

A.4 Thermodynamische Parameter aus der Datenbasis THEREDA

Tab. A.27 Pitzer-Ionenwechselwirkungsparameter für das ozeanische System aus der Datenbasis THEREDA⁶

Parameter	Wert
b0 Ca++ Cl-	0,30654497
b0 Ca++ Cl- TF1	523608,186
b0 Ca++ Cl- TF2	2228,558
b0 Ca++ Cl- TF3	-4,19718906
b0 Ca++ Cl- TF4	0,00147522
b0 Ca++ Cl- TF5	-22971638,6
b1 Ca++ Cl-	1,70811169
b1 Ca++ Cl- TF1	0
b1 Ca++ Cl- TF2	0
b1 Ca++ Cl- TF3	-0,01541682
b1 Ca++ Cl- TF4	3,18E-05
b1 Ca++ Cl- TF5	0
b2 Ca++ Cl-	0
b2 Ca++ Cl- TF1	0
b2 Ca++ Cl- TF2	0
b2 Ca++ Cl- TF3	0
b2 Ca++ Cl- TF4	0
b2 Ca++ Cl- TF5	0
Cg Ca++ Cl-	0,00078646
Cg Ca++ Cl- TF1	-17483,2217
Cg Ca++ Cl- TF2	-74,5833795
Cg Ca++ Cl- TF3	0,14073686
Cg Ca++ Cl- TF4	-4,96E-05
Cg Ca++ Cl- TF5	765535,469
b0 Ca++ HSO4-	0,29864096
b0 Ca++ HSO4- TF1	988,074465
b0 Ca++ HSO4- TF2	7,62426657
b0 Ca++ HSO4- TF3	-0,01430607
b0 Ca++ HSO4- TF4	0
b0 Ca++ HSO4- TF5	0
b1 Ca++ HSO4-	2,36358491
b1 Ca++ HSO4- TF1	0
b1 Ca++ HSO4- TF2	-19,0681324
b1 Ca++ HSO4- TF3	0,06420526

⁶ TF steht für Temperaturfunktion. Sie entsprechen den Temperaturtermen in Formel (2.17), wobei gilt: TF1=a₂, TF2=a₃, TF3=a₄, TF4=a₅, TF5=a₆

Parameter	Wert
b1 Ca++ HSO4- TF4	0
b1 Ca++ HSO4- TF5	0
b2 Ca++ HSO4-	0
b2 Ca++ HSO4- TF1	0
b2 Ca++ HSO4- TF2	0
b2 Ca++ HSO4- TF3	0
b2 Ca++ HSO4- TF4	0
b2 Ca++ HSO4- TF5	0
Cg Ca++ HSO4-	0
Cg Ca++ HSO4- TF1	0
Cg Ca++ HSO4- TF2	0
Cg Ca++ HSO4- TF3	0
Cg Ca++ HSO4- TF4	0
Cg Ca++ HSO4- TF5	0
b0 Ca++ OH-	-0,10982597
b0 Ca++ OH- TF1	415,172956
b0 Ca++ OH- TF2	0
b0 Ca++ OH- TF3	0,00026407
b0 Ca++ OH- TF4	0
b0 Ca++ OH- TF5	0
b1 Ca++ OH-	-0,2303
b1 Ca++ OH- TF1	0
b1 Ca++ OH- TF2	0
b1 Ca++ OH- TF3	0
b1 Ca++ OH- TF4	0
b1 Ca++ OH- TF5	0
b2 Ca++ OH-	-5,72
b2 Ca++ OH- TF1	0
b2 Ca++ OH- TF2	0
b2 Ca++ OH- TF3	0
b2 Ca++ OH- TF4	0
b2 Ca++ OH- TF5	0
Cg Ca++ OH-	0
Cg Ca++ OH- TF1	0
Cg Ca++ OH- TF2	0
Cg Ca++ OH- TF3	0
Cg Ca++ OH- TF4	0
Cg Ca++ OH- TF5	0
b0 Ca++ SO4--	0,19974355
b0 Ca++ SO4-- TF1	55277,171
b0 Ca++ SO4-- TF2	457,918413
b0 Ca++ SO4-- TF3	-1,25119301
b0 Ca++ SO4-- TF4	0,00056154
b0 Ca++ SO4-- TF5	0

Parameter	Wert
b1 Ca++ SO4--	3,19739396
b1 Ca++ SO4-- TF1	-80237,6815
b1 Ca++ SO4-- TF2	-665,416215
b1 Ca++ SO4-- TF3	1,8400555
b1 Ca++ SO4-- TF4	-0,00084166
b1 Ca++ SO4-- TF5	0
b2 Ca++ SO4--	-54,5672585
b2 Ca++ SO4-- TF1	0
b2 Ca++ SO4-- TF2	0
b2 Ca++ SO4-- TF3	0,58139662
b2 Ca++ SO4-- TF4	0
b2 Ca++ SO4-- TF5	0
Cg Ca++ SO4--	0
Cg Ca++ SO4-- TF1	0
Cg Ca++ SO4-- TF2	0
Cg Ca++ SO4-- TF3	0
Cg Ca++ SO4-- TF4	0
Cg Ca++ SO4-- TF5	0
b0 H+ Cl-	0,17621967
b0 H+ Cl- TF1	9901,22198
b0 H+ Cl- TF2	50,0672152
b0 H+ Cl- TF3	-0,10902829
b0 H+ Cl- TF4	4,28E-05
b0 H+ Cl- TF5	-351026,154
b1 H+ Cl-	0,2995217
b1 H+ Cl- TF1	189788,671
b1 H+ Cl- TF2	776,484447
b1 H+ Cl- TF3	-1,39639369
b1 H+ Cl- TF4	0,00046718
b1 H+ Cl- TF5	-8599261
b2 H+ Cl-	0
b2 H+ Cl- TF1	0
b2 H+ Cl- TF2	0
b2 H+ Cl- TF3	0
b2 H+ Cl- TF4	0
b2 H+ Cl- TF5	0
Cg H+ Cl-	0
Cg H+ Cl- TF1	0
Cg H+ Cl- TF2	0
Cg H+ Cl- TF3	0
Cg H+ Cl- TF4	0
Cg H+ Cl- TF5	0
b0 H+ HSO4-	0,21041734
b0 H+ HSO4- TF1	-3779,10704

Parameter	Wert
b0 H+ HSO4- TF2	-21,070989
b0 H+ HSO4- TF3	0,05201511
b0 H+ HSO4- TF4	-2,40E-05
b0 H+ HSO4- TF5	134621,037
b1 H+ HSO4-	0,44112969
b1 H+ HSO4- TF1	0
b1 H+ HSO4- TF2	0
b1 H+ HSO4- TF3	0,00160078
b1 H+ HSO4- TF4	-2,68E-06
b1 H+ HSO4- TF5	0
b2 H+ HSO4-	0
b2 H+ HSO4- TF1	0
b2 H+ HSO4- TF2	0
b2 H+ HSO4- TF3	0
b2 H+ HSO4- TF4	0
b2 H+ HSO4- TF5	0
Cg H+ HSO4-	0
Cg H+ HSO4- TF1	0
Cg H+ HSO4- TF2	0
Cg H+ HSO4- TF3	0
Cg H+ HSO4- TF4	0
Cg H+ HSO4- TF5	0
b0 H+ OH-	0
b0 H+ OH- TF1	0
b0 H+ OH- TF2	0
b0 H+ OH- TF3	0
b0 H+ OH- TF4	0
b0 H+ OH- TF5	0
b1 H+ OH-	0
b1 H+ OH- TF1	0
b1 H+ OH- TF2	0
b1 H+ OH- TF3	0
b1 H+ OH- TF4	0
b1 H+ OH- TF5	0
b2 H+ OH-	0
b2 H+ OH- TF1	0
b2 H+ OH- TF2	0
b2 H+ OH- TF3	0
b2 H+ OH- TF4	0
b2 H+ OH- TF5	0
Cg H+ OH-	0
Cg H+ OH- TF1	0
Cg H+ OH- TF2	0
Cg H+ OH- TF3	0

Parameter	Wert
Cg H+ OH- TF4	0
Cg H+ OH- TF5	0
b0 H+ SO4--	0,0910342
b0 H+ SO4-- TF1	18216,3704
b0 H+ SO4-- TF2	101,572108
b0 H+ SO4-- TF3	-0,26342518
b0 H+ SO4-- TF4	0,00013035
b0 H+ SO4-- TF5	-648886,47
b1 H+ SO4--	0
b1 H+ SO4-- TF1	0
b1 H+ SO4-- TF2	0
b1 H+ SO4-- TF3	0
b1 H+ SO4-- TF4	0
b1 H+ SO4-- TF5	0
b2 H+ SO4--	0
b2 H+ SO4-- TF1	0
b2 H+ SO4-- TF2	0
b2 H+ SO4-- TF3	0
b2 H+ SO4-- TF4	0
b2 H+ SO4-- TF5	0
Cg H+ SO4--	0,01952845
Cg H+ SO4-- TF1	4398,80545
Cg H+ SO4-- TF2	24,526363
Cg H+ SO4-- TF3	-0,06032463
Cg H+ SO4-- TF4	2,65E-05
Cg H+ SO4-- TF5	-156695,25
b0 K+ Cl-	0,04807938
b0 K+ Cl- TF1	-758,476331
b0 K+ Cl- TF2	-4,70618515
b0 K+ Cl- TF3	0,01007198
b0 K+ Cl- TF4	-3,76E-06
b0 K+ Cl- TF5	0
b1 K+ Cl-	0,21807682
b1 K+ Cl- TF1	112193,168
b1 K+ Cl- TF2	478,321632
b1 K+ Cl- TF3	-0,90718309
b1 K+ Cl- TF4	0,00032393
b1 K+ Cl- TF5	-4946661,8
b2 K+ Cl-	0
b2 K+ Cl- TF1	0
b2 K+ Cl- TF2	0
b2 K+ Cl- TF3	0
b2 K+ Cl- TF4	0
b2 K+ Cl- TF5	0

Parameter	Wert
Cg K+ Cl-	-0,000394
Cg K+ Cl- TF1	45,6350561
Cg K+ Cl- TF2	0,29322156
Cg K+ Cl- TF3	-0,00064903
Cg K+ Cl- TF4	2,48E-07
Cg K+ Cl- TF5	0
b0 K+ HSO4-	-0,0003
b0 K+ HSO4- TF1	0
b0 K+ HSO4- TF2	0
b0 K+ HSO4- TF3	0
b0 K+ HSO4- TF4	0
b0 K+ HSO4- TF5	0
b1 K+ HSO4-	0,01202718
b1 K+ HSO4- TF1	0
b1 K+ HSO4- TF2	0
b1 K+ HSO4- TF3	0
b1 K+ HSO4- TF4	0
b1 K+ HSO4- TF5	0
b2 K+ HSO4-	0
b2 K+ HSO4- TF1	0
b2 K+ HSO4- TF2	0
b2 K+ HSO4- TF3	0
b2 K+ HSO4- TF4	0
b2 K+ HSO4- TF5	0
Cg K+ HSO4-	0,00026886
Cg K+ HSO4- TF1	3,56278666
Cg K+ HSO4- TF2	0
Cg K+ HSO4- TF3	0,00011433
Cg K+ HSO4- TF4	-9,18E-08
Cg K+ HSO4- TF5	0
b0 K+ OH-	0,13733901
b0 K+ OH- TF1	147,009407
b0 K+ OH- TF2	0
b0 K+ OH- TF3	0,00078788
b0 K+ OH- TF4	0
b0 K+ OH- TF5	0
b1 K+ OH-	0,33487971
b1 K+ OH- TF1	-2151,13077
b1 K+ OH- TF2	0
b1 K+ OH- TF3	-0,01713118
b1 K+ OH- TF4	0
b1 K+ OH- TF5	0
b2 K+ OH-	0
b2 K+ OH- TF1	0

Parameter	Wert
b2 K+ OH- TF2	0
b2 K+ OH- TF3	0
b2 K+ OH- TF4	0
b2 K+ OH- TF5	0
Cg K+ OH-	0,00089433
Cg K+ OH- TF1	-11,1579923
Cg K+ OH- TF2	0
Cg K+ OH- TF3	-0,00010111
Cg K+ OH- TF4	0
Cg K+ OH- TF5	0
b0 K+ SO4--	0,04994939
b0 K+ SO4-- TF1	-14114,5202
b0 K+ SO4-- TF2	-111,056264
b0 K+ SO4-- TF3	0,29099891
b0 K+ SO4-- TF4	-0,0001261
b0 K+ SO4-- TF5	0
b1 K+ SO4--	0,77929063
b1 K+ SO4-- TF1	25616,7919
b1 K+ SO4-- TF2	252,606262
b1 K+ SO4-- TF3	-0,80171327
b1 K+ SO4-- TF4	0,00041862
b1 K+ SO4-- TF5	0
b2 K+ SO4--	0
b2 K+ SO4-- TF1	0
b2 K+ SO4-- TF2	0
b2 K+ SO4-- TF3	0
b2 K+ SO4-- TF4	0
b2 K+ SO4-- TF5	0
Cg K+ SO4--	-1,73E-09
Cg K+ SO4-- TF1	3424,54908
Cg K+ SO4-- TF2	27,2201194
Cg K+ SO4-- TF3	-0,07178125
Cg K+ SO4-- TF4	3,13E-05
Cg K+ SO4-- TF5	0
b0 Mg++ Cl-	0,35234576
b0 Mg++ Cl- TF1	-9,5949076
b0 Mg++ Cl- TF2	0
b0 Mg++ Cl- TF3	-0,00045633
b0 Mg++ Cl- TF4	0
b0 Mg++ Cl- TF5	0
b1 Mg++ Cl-	1,68147977
b1 Mg++ Cl- TF1	1239,28809
b1 Mg++ Cl- TF2	0
b1 Mg++ Cl- TF3	0,01639462

Parameter	Wert
b1 Mg++ Cl- TF4	0
b1 Mg++ Cl- TF5	0
b2 Mg++ Cl-	0
b2 Mg++ Cl- TF1	0
b2 Mg++ Cl- TF2	0
b2 Mg++ Cl- TF3	0
b2 Mg++ Cl- TF4	0
b2 Mg++ Cl- TF5	0
Cg Mg++ Cl-	0,00183492
Cg Mg++ Cl- TF1	4,42939796
Cg Mg++ Cl- TF2	0
Cg Mg++ Cl- TF3	1,01E-05
Cg Mg++ Cl- TF4	0
Cg Mg++ Cl- TF5	0
b0 Mg++ HSO4-	0,51924713
b0 Mg++ HSO4- TF1	-231093,454
b0 Mg++ HSO4- TF2	-654,035129
b0 Mg++ HSO4- TF3	0,61027675
b0 Mg++ HSO4- TF4	0
b0 Mg++ HSO4- TF5	13434138,4
b1 Mg++ HSO4-	1,72897921
b1 Mg++ HSO4- TF1	0
b1 Mg++ HSO4- TF2	0
b1 Mg++ HSO4- TF3	0
b1 Mg++ HSO4- TF4	0
b1 Mg++ HSO4- TF5	0
b2 Mg++ HSO4-	0
b2 Mg++ HSO4- TF1	0
b2 Mg++ HSO4- TF2	0
b2 Mg++ HSO4- TF3	0
b2 Mg++ HSO4- TF4	0
b2 Mg++ HSO4- TF5	0
Cg Mg++ HSO4-	-0,00425302
Cg Mg++ HSO4- TF1	-19796,2018
Cg Mg++ HSO4- TF2	-61,8053691
Cg Mg++ HSO4- TF3	0,06348487
Cg Mg++ HSO4- TF4	0
Cg Mg++ HSO4- TF5	1048273,2
b0 Mg++ OH-	0
b0 Mg++ OH- TF1	0
b0 Mg++ OH- TF2	0
b0 Mg++ OH- TF3	0
b0 Mg++ OH- TF4	0
b0 Mg++ OH- TF5	0

Parameter	Wert
b1 Mg++ OH-	0
b1 Mg++ OH- TF1	0
b1 Mg++ OH- TF2	0
b1 Mg++ OH- TF3	0
b1 Mg++ OH- TF4	0
b1 Mg++ OH- TF5	0
b2 Mg++ OH-	0
b2 Mg++ OH- TF1	0
b2 Mg++ OH- TF2	0
b2 Mg++ OH- TF3	0
b2 Mg++ OH- TF4	0
b2 Mg++ OH- TF5	0
Cg Mg++ OH-	0
Cg Mg++ OH- TF1	0
Cg Mg++ OH- TF2	0
Cg Mg++ OH- TF3	0
Cg Mg++ OH- TF4	0
Cg Mg++ OH- TF5	0
b0 Mg++ SO4--	0,22087967
b0 Mg++ SO4-- TF1	165423,991
b0 Mg++ SO4-- TF2	658,462299
b0 Mg++ SO4-- TF3	-1,15985005
b0 Mg++ SO4-- TF4	0,00038271
b0 Mg++ SO4-- TF5	-7748191,39
b1 Mg++ SO4--	3,34289601
b1 Mg++ SO4-- TF1	55777,546
b1 Mg++ SO4-- TF2	340,942736
b1 Mg++ SO4-- TF3	-0,9229479
b1 Mg++ SO4-- TF4	0,00047035
b1 Mg++ SO4-- TF5	-1819568,2
b2 Mg++ SO4--	-37,2495431
b2 Mg++ SO4-- TF1	0
b2 Mg++ SO4-- TF2	-3193,08951
b2 Mg++ SO4-- TF3	21,9252958
b2 Mg++ SO4-- TF4	-0,01911802
b2 Mg++ SO4-- TF5	0
Cg Mg++ SO4--	0,00625025
Cg Mg++ SO4-- TF1	622,00014
Cg Mg++ SO4-- TF2	3,1763428
Cg Mg++ SO4-- TF3	-0,00606605
Cg Mg++ SO4-- TF4	1,73E-06
Cg Mg++ SO4-- TF5	-16962,9803
b0 Na+ Cl-	0,07527964
b0 Na+ Cl- TF1	-3062,37425

Parameter	Wert
b0 Na+ Cl- TF2	-24,4002015
b0 Na+ Cl- TF3	0,0666322
b0 Na+ Cl- TF4	-3,10E-05
b0 Na+ Cl- TF5	0
b1 Na+ Cl-	0,27692209
b1 Na+ Cl- TF1	-6499,63325
b1 Na+ Cl- TF2	-55,0111434
b1 Na+ Cl- TF3	0,15528613
b1 Na+ Cl- TF4	-7,21E-05
b1 Na+ Cl- TF5	0
b2 Na+ Cl-	0
b2 Na+ Cl- TF1	0
b2 Na+ Cl- TF2	0
b2 Na+ Cl- TF3	0
b2 Na+ Cl- TF4	0
b2 Na+ Cl- TF5	0
Cg Na+ Cl-	0,00070394
Cg Na+ Cl- TF1	-2760,23523
Cg Na+ Cl- TF2	-11,7839588
Cg Na+ Cl- TF3	0,02240322
Cg Na+ Cl- TF4	-7,98E-06
Cg Na+ Cl- TF5	122251,786
b0 Na+ HSO4-	0,10575811
b0 Na+ HSO4- TF1	-447,906777
b0 Na+ HSO4- TF2	-5,00062679
b0 Na+ HSO4- TF3	0,01515697
b0 Na+ HSO4- TF4	-7,12E-06
b0 Na+ HSO4- TF5	-10,641895
b1 Na+ HSO4-	0,02077463
b1 Na+ HSO4- TF1	282,418162
b1 Na+ HSO4- TF2	3,15318652
b1 Na+ HSO4- TF3	0,01874722
b1 Na+ HSO4- TF4	-2,88E-05
b1 Na+ HSO4- TF5	7,2454236
b2 Na+ HSO4-	0
b2 Na+ HSO4- TF1	0
b2 Na+ HSO4- TF2	0
b2 Na+ HSO4- TF3	0
b2 Na+ HSO4- TF4	0
b2 Na+ HSO4- TF5	0
Cg Na+ HSO4-	-0,0029172
Cg Na+ HSO4- TF1	47,4149516
Cg Na+ HSO4- TF2	0,52934332
Cg Na+ HSO4- TF3	-0,00166942

Parameter	Wert
Cg Na+ HSO4- TF4	8,07E-07
Cg Na+ HSO4- TF5	0,9312908
b0 Na+ OH-	0,10436085
b0 Na+ OH- TF1	-98,8884052
b0 Na+ OH- TF2	0
b0 Na+ OH- TF3	-0,00104785
b0 Na+ OH- TF4	0
b0 Na+ OH- TF5	0
b1 Na+ OH-	0,12458197
b1 Na+ OH- TF1	-206,111999
b1 Na+ OH- TF2	0
b1 Na+ OH- TF3	-0,00129581
b1 Na+ OH- TF4	0
b1 Na+ OH- TF5	0
b2 Na+ OH-	0
b2 Na+ OH- TF1	0
b2 Na+ OH- TF2	0
b2 Na+ OH- TF3	0
b2 Na+ OH- TF4	0
b2 Na+ OH- TF5	0
Cg Na+ OH-	0,00107715
Cg Na+ OH- TF1	8,65002815
Cg Na+ OH- TF2	0
Cg Na+ OH- TF3	5,91E-05
Cg Na+ OH- TF4	0
Cg Na+ OH- TF5	0
b0 Na+ SO4--	0,01957989
b0 Na+ SO4-- TF1	1052,04035
b0 Na+ SO4-- TF2	7,85532752
b0 Na+ SO4-- TF3	-0,01296461
b0 Na+ SO4-- TF4	0
b0 Na+ SO4-- TF5	0
b1 Na+ SO4--	1,1129875
b1 Na+ SO4-- TF1	-50431,4634
b1 Na+ SO4-- TF2	-291,106999
b1 Na+ SO4-- TF3	0,42220582
b1 Na+ SO4-- TF4	0
b1 Na+ SO4-- TF5	0
b2 Na+ SO4--	0
b2 Na+ SO4-- TF1	0
b2 Na+ SO4-- TF2	0
b2 Na+ SO4-- TF3	0
b2 Na+ SO4-- TF4	0
b2 Na+ SO4-- TF5	0

Parameter	Wert
Cg Na+ SO4--	0,00175714
Cg Na+ SO4-- TF1	-174,75492
Cg Na+ SO4-- TF2	-1,10318716
Cg Na+ SO4-- TF3	0,00165522
Cg Na+ SO4-- TF4	0
Cg Na+ SO4-- TF5	0
th Ca++ H+	0,09686157
th Ca++ H+ TF1	0
th Ca++ H+ TF2	0
th Ca++ H+ TF3	0
th Ca++ H+ TF4	0
th Ca++ H+ TF5	0
th Cl- HSO4-	0
th Cl- HSO4- TF1	0
th Cl- HSO4- TF2	0
th Cl- HSO4- TF3	0
th Cl- HSO4- TF4	0
th Cl- HSO4- TF5	0
th Cl- SO4--	0,01999976
th Cl- SO4-- TF1	614,522609
th Cl- SO4-- TF2	0
th Cl- SO4-- TF3	0,00662042
th Cl- SO4-- TF4	0
th Cl- SO4-- TF5	0
th K+ Ca++	0,11559861
th K+ Ca++ TF1	0
th K+ Ca++ TF2	0
th K+ Ca++ TF3	0
th K+ Ca++ TF4	0
th K+ Ca++ TF5	0
th K+ H+	0,01537743
th K+ H+ TF1	-55,8753593
th K+ H+ TF2	0
th K+ H+ TF3	0
th K+ H+ TF4	0
th K+ H+ TF5	0
th K+ Mg++	9,64E-10
th K+ Mg++ TF1	-1048,59739
th K+ Mg++ TF2	0
th K+ Mg++ TF3	-0,00792103
th K+ Mg++ TF4	0
th K+ Mg++ TF5	0
th Mg++ Ca++	-0,01803523
th Mg++ Ca++ TF1	-4785,62806

Parameter	Wert
th Mg++ Ca++ TF2	-42,2630614
th Mg++ Ca++ TF3	0,12329172
th Mg++ Ca++ TF4	-5,95E-05
th Mg++ Ca++ TF5	0
th Mg++ H+	0,10115593
th Mg++ H+ TF1	0
th Mg++ H+ TF2	0
th Mg++ H+ TF3	-0,00313097
th Mg++ H+ TF4	5,83E-06
th Mg++ H+ TF5	0
th Na+ Ca++	0,05813319
th Na+ Ca++ TF1	2267,21171
th Na+ Ca++ TF2	14,014772
th Na+ Ca++ TF3	-0,02127352
th Na+ Ca++ TF4	0
th Na+ Ca++ TF5	0
th Na+ H+	0,03453772
th Na+ H+ TF1	-4,05425759
th Na+ H+ TF2	0
th Na+ H+ TF3	0
th Na+ H+ TF4	0
th Na+ H+ TF5	0
th Na+ K+	-0,01199986
th Na+ K+ TF1	0
th Na+ K+ TF2	0
th Na+ K+ TF3	1,48E-07
th Na+ K+ TF4	0
th Na+ K+ TF5	0
th Na+ Mg++	0,06999916
th Na+ Mg++ TF1	0
th Na+ Mg++ TF2	0
th Na+ Mg++ TF3	0,00044723
th Na+ Mg++ TF4	0
th Na+ Mg++ TF5	0
th OH- Cl-	-0,05507306
th OH- Cl- TF1	-49,3613455
th OH- Cl- TF2	0
th OH- Cl- TF3	0
th OH- Cl- TF4	0
th OH- Cl- TF5	0
th OH- SO4--	-0,01162607
th OH- SO4-- TF1	0
th OH- SO4-- TF2	0,14531159
th OH- SO4-- TF3	-0,00227229

Parameter	Wert
th OH- SO4-- TF4	1,95E-06
th OH- SO4-- TF5	0
th SO4-- HSO4-	-0,11850909
th SO4-- HSO4- TF1	121059,81
th SO4-- HSO4- TF2	478,648419
th SO4-- HSO4- TF3	-0,83397701
th SO4-- HSO4- TF4	0,00027043
th SO4-- HSO4- TF5	-5704023,42
Ps Ca++ Cl- HSO4-	-0,00546708
Ps Ca++ Cl- HSO4- TF1	0
Ps Ca++ Cl- HSO4- TF2	-40,7703647
Ps Ca++ Cl- HSO4- TF3	0,24044838
Ps Ca++ Cl- HSO4- TF4	-0,00017295
Ps Ca++ Cl- HSO4- TF5	0
Ps Ca++ Cl- OH-	-0,03784058
Ps Ca++ Cl- OH- TF1	98,1979279
Ps Ca++ Cl- OH- TF2	0
Ps Ca++ Cl- OH- TF3	0,00151968
Ps Ca++ Cl- OH- TF4	0
Ps Ca++ Cl- OH- TF5	0
Ps Ca++ Cl- SO4--	-0,0179205
Ps Ca++ Cl- SO4-- TF1	0
Ps Ca++ Cl- SO4-- TF2	0
Ps Ca++ Cl- SO4-- TF3	0
Ps Ca++ Cl- SO4-- TF4	0
Ps Ca++ Cl- SO4-- TF5	0
Ps Ca++ H+ Cl-	-0,01190973
Ps Ca++ H+ Cl- TF1	19,8164995
Ps Ca++ H+ Cl- TF2	0,01716609
Ps Ca++ H+ Cl- TF3	0,00010808
Ps Ca++ H+ Cl- TF4	0
Ps Ca++ H+ Cl- TF5	0
Ps Ca++ H+ HSO4-	0
Ps Ca++ H+ HSO4- TF1	0
Ps Ca++ H+ HSO4- TF2	0
Ps Ca++ H+ HSO4- TF3	0
Ps Ca++ H+ HSO4- TF4	0
Ps Ca++ H+ HSO4- TF5	0
Ps Ca++ H+ OH-	0
Ps Ca++ H+ OH- TF1	0
Ps Ca++ H+ OH- TF2	0
Ps Ca++ H+ OH- TF3	0
Ps Ca++ H+ OH- TF4	0
Ps Ca++ H+ OH- TF5	0

Parameter	Wert
Ps Ca++ H+ SO4--	0
Ps Ca++ H+ SO4-- TF1	0
Ps Ca++ H+ SO4-- TF2	0
Ps Ca++ H+ SO4-- TF3	0
Ps Ca++ H+ SO4-- TF4	0
Ps Ca++ H+ SO4-- TF5	0
Ps Ca++ SO4-- HSO4-	-0,19432696
Ps Ca++ SO4-- HSO4- TF1	-1756,36873
Ps Ca++ SO4-- HSO4- TF2	-7,284251
Ps Ca++ SO4-- HSO4- TF3	0,00700156
Ps Ca++ SO4-- HSO4- TF4	0,00E+00
Ps Ca++ SO4-- HSO4- TF5	0
Ps K+ Ca++ Cl-	-0,04318846
Ps K+ Ca++ Cl- TF1	-27,076725
Ps K+ Ca++ Cl- TF2	0
Ps K+ Ca++ Cl- TF3	0
Ps K+ Ca++ Cl- TF4	0
Ps K+ Ca++ Cl- TF5	0
Ps K+ Ca++ SO4--	0
Ps K+ Ca++ SO4-- TF1	0
Ps K+ Ca++ SO4-- TF2	0
Ps K+ Ca++ SO4-- TF3	0
Ps K+ Ca++ SO4-- TF4	0
Ps K+ Ca++ SO4-- TF5	0
Ps K+ Cl- OH-	-0,00322702
Ps K+ Cl- OH- TF1	-1,70410062
Ps K+ Cl- OH- TF2	0
Ps K+ Cl- OH- TF3	2,02E-05
Ps K+ Cl- OH- TF4	0
Ps K+ Cl- OH- TF5	0
Ps K+ Cl- SO4--	-6,47E-10
Ps K+ Cl- SO4-- TF1	-206,379618
Ps K+ Cl- SO4-- TF2	0,00E+00
Ps K+ Cl- SO4-- TF3	-0,00199954
Ps K+ Cl- SO4-- TF4	0
Ps K+ Cl- SO4-- TF5	0
Ps K+ H+ Cl-	-0,0131943
Ps K+ H+ Cl- TF1	43,6416345
Ps K+ H+ Cl- TF2	0,1118678
Ps K+ H+ Cl- TF3	2,12E-05
Ps K+ H+ Cl- TF4	0
Ps K+ H+ Cl- TF5	0
Ps K+ H+ HSO4-	-0,02116908
Ps K+ H+ HSO4- TF1	0

Parameter	Wert
Ps K+ H+ HSO4- TF2	8,91181979
Ps K+ H+ HSO4- TF3	-0,05268082
Ps K+ H+ HSO4- TF4	3,90E-05
Ps K+ H+ HSO4- TF5	0
Ps K+ H+ OH-	0
Ps K+ H+ OH- TF1	0
Ps K+ H+ OH- TF2	0
Ps K+ H+ OH- TF3	0
Ps K+ H+ OH- TF4	0
Ps K+ H+ OH- TF5	0
Ps K+ H+ SO4--	-0,00584881
Ps K+ H+ SO4-- TF1	-40,4662041
Ps K+ H+ SO4-- TF2	0
Ps K+ H+ SO4-- TF3	0
Ps K+ H+ SO4-- TF4	0
Ps K+ H+ SO4-- TF5	0
Ps K+ Mg++ Cl-	-0,02199974
Ps K+ Mg++ Cl- TF1	332,111706
Ps K+ Mg++ Cl- TF2	0
Ps K+ Mg++ Cl- TF3	0,00537731
Ps K+ Mg++ Cl- TF4	-3,73E-06
Ps K+ Mg++ Cl- TF5	0
Ps K+ Mg++ SO4--	-0,04801189
Ps K+ Mg++ SO4-- TF1	5156,29695
Ps K+ Mg++ SO4-- TF2	35,7903662
Ps K+ Mg++ SO4-- TF3	-0,07951284
Ps K+ Mg++ SO4-- TF4	2,80E-05
Ps K+ Mg++ SO4-- TF5	0
Ps K+ SO4-- OH-	-0,00973099
Ps K+ SO4-- OH- TF1	-42,0903077
Ps K+ SO4-- OH- TF2	0
Ps K+ SO4-- OH- TF3	0
Ps K+ SO4-- OH- TF4	0
Ps K+ SO4-- OH- TF5	0
Ps Mg++ Ca++ Cl-	-0,01177818
Ps Mg++ Ca++ Cl- TF1	-1,2470933
Ps Mg++ Ca++ Cl- TF2	3,89808314
Ps Mg++ Ca++ Cl- TF3	-0,02566443
Ps Mg++ Ca++ Cl- TF4	2,08E-05
Ps Mg++ Ca++ Cl- TF5	0
Ps Mg++ Ca++ SO4--	-0,01199986
Ps Mg++ Ca++ SO4-- TF1	-2574,06852
Ps Mg++ Ca++ SO4-- TF2	-8,00940788
Ps Mg++ Ca++ SO4-- TF3	0

Parameter	Wert
Ps Mg++ Ca++ SO4-- TF4	0
Ps Mg++ Ca++ SO4-- TF5	0
Ps Mg++ Cl- SO4--	-0,00399995
Ps Mg++ Cl- SO4-- TF1	-669,971942
Ps Mg++ Cl- SO4-- TF2	0
Ps Mg++ Cl- SO4-- TF3	-0,0164742
Ps Mg++ Cl- SO4-- TF4	1,48E-05
Ps Mg++ Cl- SO4-- TF5	0
Ps Mg++ H+ Cl-	-0,00985231
Ps Mg++ H+ Cl- TF1	-1357,29136
Ps Mg++ H+ Cl- TF2	-11,3092315
Ps Mg++ H+ Cl- TF3	0,02927057
Ps Mg++ H+ Cl- TF4	-1,12E-05
Ps Mg++ H+ Cl- TF5	-33,6836639
Ps Mg++ H+ HSO4-	-0,01779979
Ps Mg++ H+ HSO4- TF1	0
Ps Mg++ H+ HSO4- TF2	0
Ps Mg++ H+ HSO4- TF3	0
Ps Mg++ H+ HSO4- TF4	0
Ps Mg++ H+ HSO4- TF5	0
Ps Mg++ H+ OH-	0
Ps Mg++ H+ OH- TF1	0
Ps Mg++ H+ OH- TF2	0
Ps Mg++ H+ OH- TF3	0
Ps Mg++ H+ OH- TF4	0
Ps Mg++ H+ OH- TF5	0
Ps Mg++ H+ SO4--	0
Ps Mg++ H+ SO4-- TF1	0
Ps Mg++ H+ SO4-- TF2	0
Ps Mg++ H+ SO4-- TF3	0
Ps Mg++ H+ SO4-- TF4	0
Ps Mg++ H+ SO4-- TF5	0
Ps Na+ Ca++ Cl-	-0,00109461
Ps Na+ Ca++ Cl- TF1	-6187,98485
Ps Na+ Ca++ Cl- TF2	-57,1617086
Ps Na+ Ca++ Cl- TF3	0,17385291
Ps Na+ Ca++ Cl- TF4	-8,72E-05
Ps Na+ Ca++ Cl- TF5	0
Ps Na+ Ca++ OH-	0,25517013
Ps Na+ Ca++ OH- TF1	0
Ps Na+ Ca++ OH- TF2	-1196,01084
Ps Na+ Ca++ OH- TF3	7,53769004
Ps Na+ Ca++ OH- TF4	-0,00584348
Ps Na+ Ca++ OH- TF5	0

Parameter	Wert
Ps Na+ Ca++ SO4--	-0,02498775
Ps Na+ Ca++ SO4-- TF1	541,223164
Ps Na+ Ca++ SO4-- TF2	5,64553124
Ps Na+ Ca++ SO4-- TF3	-0,01894355
Ps Na+ Ca++ SO4-- TF4	1,02E-05
Ps Na+ Ca++ SO4-- TF5	0
Ps Na+ Cl- OH-	-0,00427364
Ps Na+ Cl- OH- TF1	0
Ps Na+ Cl- OH- TF2	0,82841289
Ps Na+ Cl- OH- TF3	-0,00473163
Ps Na+ Cl- OH- TF4	3,37E-06
Ps Na+ Cl- OH- TF5	0
Ps Na+ Cl- SO4--	0,00139998
Ps Na+ Cl- SO4-- TF1	-128,330057
Ps Na+ Cl- SO4-- TF2	0
Ps Na+ Cl- SO4-- TF3	-0,0014407
Ps Na+ Cl- SO4-- TF4	0
Ps Na+ Cl- SO4-- TF5	0
Ps Na+ H+ Cl-	-0,00251102
Ps Na+ H+ Cl- TF1	3,59304604
Ps Na+ H+ Cl- TF2	0
Ps Na+ H+ Cl- TF3	0
Ps Na+ H+ Cl- TF4	0
Ps Na+ H+ Cl- TF5	0
Ps Na+ H+ HSO4-	-0,01463273
Ps Na+ H+ HSO4- TF1	0
Ps Na+ H+ HSO4- TF2	0
Ps Na+ H+ HSO4- TF3	0
Ps Na+ H+ HSO4- TF4	0
Ps Na+ H+ HSO4- TF5	0
Ps Na+ H+ OH-	0
Ps Na+ H+ OH- TF1	0
Ps Na+ H+ OH- TF2	0
Ps Na+ H+ OH- TF3	0
Ps Na+ H+ OH- TF4	0
Ps Na+ H+ OH- TF5	0
Ps Na+ H+ SO4--	0,01307655
Ps Na+ H+ SO4-- TF1	2,47898831
Ps Na+ H+ SO4-- TF2	0
Ps Na+ H+ SO4-- TF3	0
Ps Na+ H+ SO4-- TF4	0
Ps Na+ H+ SO4-- TF5	0
Ps Na+ HSO4- SO4--	0,005232
Ps Na+ HSO4- SO4-- TF1	19,8971944

Parameter	Wert
Ps Na+ HSO4- SO4-- TF2	0
Ps Na+ HSO4- SO4-- TF3	0,00014045
Ps Na+ HSO4- SO4-- TF4	0
Ps Na+ HSO4- SO4-- TF5	0
Ps Na+ K+ Cl-	-0,00179998
Ps Na+ K+ Cl- TF1	0
Ps Na+ K+ Cl- TF2	0
Ps Na+ K+ Cl- TF3	2,05E-05
Ps Na+ K+ Cl- TF4	0
Ps Na+ K+ Cl- TF5	0
Ps Na+ K+ OH-	-0,00370882
Ps Na+ K+ OH- TF1	-184,024816
Ps Na+ K+ OH- TF2	0
Ps Na+ K+ OH- TF3	-0,0016045
Ps Na+ K+ OH- TF4	0
Ps Na+ K+ OH- TF5	0
Ps Na+ K+ SO4--	-0,00999988
Ps Na+ K+ SO4-- TF1	0
Ps Na+ K+ SO4-- TF2	0
Ps Na+ K+ SO4-- TF3	0,00035398
Ps Na+ K+ SO4-- TF4	0
Ps Na+ K+ SO4-- TF5	0
Ps Na+ Mg++ Cl-	-0,01199986
Ps Na+ Mg++ Cl- TF1	0
Ps Na+ Mg++ Cl- TF2	0,61887316
Ps Na+ Mg++ Cl- TF3	-0,00367854
Ps Na+ Mg++ Cl- TF4	2,64E-06
Ps Na+ Mg++ Cl- TF5	0
Ps Na+ Mg++ SO4--	-0,01499982
Ps Na+ Mg++ SO4-- TF1	-73,6843338
Ps Na+ Mg++ SO4-- TF2	0
Ps Na+ Mg++ SO4-- TF3	-0,00078039
Ps Na+ Mg++ SO4-- TF4	0
Ps Na+ Mg++ SO4-- TF5	0
Ps Na+ SO4-- OH-	-0,01149942
Ps Na+ SO4-- OH- TF1	-2,55446774
Ps Na+ SO4-- OH- TF2	0
Ps Na+ SO4-- OH- TF3	0,00014774
Ps Na+ SO4-- OH- TF4	0
Ps Na+ SO4-- OH- TF5	0
Ps OH- Cl- Mg++	0
Ps OH- Cl- Mg++ TF1	0
Ps OH- Cl- Mg++ TF2	0
Ps OH- Cl- Mg++ TF3	0

Parameter	Wert
Ps OH- Cl- Mg++ TF4	0
Ps OH- Cl- Mg++ TF5	0
Ps OH- SO4-- Ca++	0
Ps OH- SO4-- Ca++ TF1	0
Ps OH- SO4-- Ca++ TF2	0
Ps OH- SO4-- Ca++ TF3	0
Ps OH- SO4-- Ca++ TF4	0
Ps OH- SO4-- Ca++ TF5	0
Ps OH- SO4-- Mg++	0
Ps OH- SO4-- Mg++ TF1	0
Ps OH- SO4-- Mg++ TF2	0
Ps OH- SO4-- Mg++ TF3	0
Ps OH- SO4-- Mg++ TF4	0
Ps OH- SO4-- Mg++ TF5	0
alpha1 und alpha2	
a1 Ca++ Cl-	2
a2 Ca++ Cl-	12
a1 Ca++ HSO4-	2
a2 Ca++ HSO4-	12
a1 Ca++ OH-	2
a2 Ca++ OH-	512
a1 Ca++ SO4--	1,4
a2 Ca++ SO4--	12
a1 H+ Cl-	2
a2 H+ Cl-	12
a1 H+ HSO4-	2
a2 H+ HSO4-	12
a1 H+ OH-	12
a2 H+ OH-	12
a1 H+ SO4--	2
a2 H+ SO4--	12
a1 K+ Cl-	2
a2 K+ Cl-	12
a1 K+ HSO4-	2
a2 K+ HSO4-	12
a1 K+ OH-	2
a2 K+ OH-	12
a1 K+ SO4--	2
a2 K+ SO4--	12
a1 Mg++ Cl-	2
a2 Mg++ Cl-	12
a1 Mg++ HSO4-	2
a2 Mg++ HSO4-	12
a1 Mg++ OH-	12

Parameter	Wert
a2 Mg ⁺⁺ OH ⁻	12
a1 Mg ⁺⁺ SO ₄ ⁻⁻	1,4
a2 Mg ⁺⁺ SO ₄ ⁻⁻	12
a1 Mg(OH) ⁺ Cl ⁻	2
a2 Mg(OH) ⁺ Cl ⁻	12
a1 Na ⁺ Cl ⁻	2
a2 Na ⁺ Cl ⁻	12
a1 Na ⁺ HSO ₄ ⁻	2
a2 Na ⁺ HSO ₄ ⁻	12
a1 Na ⁺ OH ⁻	2
a2 Na ⁺ OH ⁻	12
a1 Na ⁺ SO ₄ ⁻⁻	2
a2 Na ⁺ SO ₄ ⁻⁻	12

Tab. A.28 Ausgewählte Löslichkeitskonstanten für Salze des ozeanischen Systems aus der Datenbasis THEREDA

Phase oder Verbindung	
Typ	Phase
Name	Halit
Formel	NaCl
logK	1,5860939
T1	412401,165
T2	1801,02106
T3	-3,48740413
T4	0,00125753
T5	-17729301,6
Reaktionsgleichung	
Halit	-1
Na ⁺	1
Cl ⁻	1

Phase oder Verbindung	
Typ	Phase
Name	Sylvin
Formel	KCl
logK	0,91485335
T1	-8489,13685
T2	-54,4935439
T3	0,13790318
T4	-6,7749E-05
T5	0
Reaktionsgleichung	
Sylvin	-1
K+	1
Cl-	1

Phase oder Verbindung	
Typ	Phase
Name	Antarcticit
Formel	CaCl ₂ .6H ₂ O
logK	4,23351001
T1	-852742,783
T2	-3658,04887
T3	6,34725756
T4	-0,00166236
T5	35200297,7
Reaktionsgleichung	
Antarcticit	-1
Ca ⁺⁺	1
Cl-	2
H ₂ O	6

Phase oder Verbindung	
Typ	Phase
Name	Bischofit
Formel	MgCl ₂ ·6H ₂ O
logK	4,45536725
T1	213942,227
T2	1922,13024
T3	-5,73024309
T4	0,00282019
T5	0
Reaktionsgleichung	
Bischofit	-1
Mg ⁺⁺	1
Cl ⁻	2
H ₂ O	6

Phase oder Verbindung	
Typ	Phase
Name	Mirabilit
Formel	Na ₂ SO ₄ ·10H ₂ O
logK	-1,22773191
T1	0
T2	0
T3	0,13294434
T4	-0,00014332
T5	0
Reaktionsgleichung	
Mirabilit	-1
Na ⁺	2
SO ₄ ⁻⁻	1
H ₂ O	10

Phase oder Verbindung	
Typ	Phase
Name	Arcanit
Formel	K ₂ SO ₄
logK	-1,77624527
T1	-5636,89408
T2	0
T3	-0,07853653
T4	4,97E-05
T5	0
Reaktionsgleichung	
Arcanit	-1
K ⁺	2
SO ₄ ⁻⁻	1

Phase oder Verbindung	
Typ	Phase
Name	Epsomit
Formel	MgSO ₄ ·7H ₂ O
logK	-1,88112346
T1	0
T2	0
T3	0,03162985
T4	-4,1053E-05
T5	0
Reaktionsgleichung	
Epsomit	-1
Mg ⁺⁺	1
SO ₄ ⁻⁻	1
H ₂ O	7

Phase oder Verbindung	
Typ	Phase
Name	Gips
Formel	CaSO ₄ .2H ₂ O
logK	-4,55585324
T1	-132242,095
T2	-1233,5928
T3	3,84778421
T4	-0,00200814
T5	0
Reaktionsgleichung	
Gips	-1
Ca ⁺⁺	1
SO ₄ ⁻⁻	1
H ₂ O	2

Phase oder Verbindung	
Typ	Phase
Name	Thenardit
Formel	Na ₂ SO ₄
logK	-0,28749916
T1	-3908,97385
T2	-14,191683
T3	0,00203888
T4	0
T5	0
Reaktionsgleichung	
Thenardit	-1
Na ⁺	2
SO ₄ ⁻⁻	1

**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

ISBN 978-3-944161-54-9