



**Gesellschaft für Anlagen-
und Reaktorsicherheit
(GRS) mbH**

**Thermodynamische
Modellierung
hochsalinärer
Lösungen**



**Gesellschaft für Anlagen-
und Reaktorsicherheit
(GRS) mbH**

Thermodynamische Modellierung hochsalinärer Lösungen

Gewinnung von Daten
für Fe(II), Fe(III) und
S(-II) und Entwicklung
eines Programms zur
Modellierung des reaktiven
Stofftransports im Nahfeld
eines Endlagers

Helge C. Moog
Sven Hagemann

Juni 2004

Anmerkung:

Die diesem Bericht zugrundeliegenden Arbeiten wurden mit Mitteln des Bundesministeriums für Wirtschaft und Arbeit (BMWA) unter dem Förderkennzeichen 02 E 91384 gefördert.

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

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

**GRS - 195
ISBN 3-931995-63-1**

Deskriptoren:

Americium, Blei, Datensammlung, Langzeitsicherheit, Modellierung, Neptunium, Parameter, Plutonium, Salz, Stofftransport, Technetium, Thermodynamik, Uran, Zement

Inhaltsverzeichnis

| | | |
|----------|--|-----------|
| 1 | Einleitung | 1 |
| 2 | Experimentelle und numerische Methoden | 3 |
| 2.1 | Isopiestic Messungen | 3 |
| 2.2 | Fehlerberechnung für isopiestic Daten | 9 |
| 2.3 | Löslichkeitsversuche | 10 |
| 2.4 | Bestimmung der H ₂ S-Löslichkeit in Salzlösungen | 11 |
| 2.5 | Berechnung von Pitzer-Parametern für Fe(II) und Fe(III) | 17 |
| 2.6 | Vorbemerkung zu den folgenden Kapiteln | 27 |
| 3 | Vorbemerkungen zur Chemie des Eisens | 29 |
| 4 | Fe(III) | 35 |
| 4.1 | Fe(III)-SO ₄ -H ₂ O | 35 |
| 4.2 | Fe(III)-Cl-H ₂ O | 38 |
| 4.3 | Fe(III)-Na-Cl-H ₂ O und Fe(III)-K-Cl-H ₂ O | 40 |
| 4.4 | Fe(III)-Mg-Cl-H ₂ O und Fe(III)-Ca-Cl-H ₂ O | 42 |
| 5 | Fe(II) | 45 |
| 5.1 | Fe(II)-Cl-H ₂ O | 45 |
| 5.2 | Fe(II)-SO ₄ -H ₂ O | 47 |
| 5.3 | Fe(II)-Na-Cl-H ₂ O und Fe(II)-Na-SO ₄ -H ₂ O | 50 |
| 5.4 | Fe(II)-K-Cl-H ₂ O und Fe(II)-K-SO ₄ -H ₂ O | 53 |
| 5.5 | Anmerkung zum System Fe(II)-Na-K-Cl-H ₂ O | 57 |
| 5.6 | Fe(II)-Mg-Cl-H ₂ O und Fe(II)-Mg-SO ₄ -H ₂ O | 57 |
| 5.7 | Fe(II)-Ca-Cl-H ₂ O und Fe(II)-Ca-SO ₄ -H ₂ O | 60 |
| 5.8 | Fe(II)-Cl-SO ₄ -H ₂ O | 63 |
| 6 | Thermodynamische Eigenschaften von H₂S in Lösungen der ozeanischen Salze | 65 |
| 6.1 | Stabile Oxidationsstufen des Schwefels in wässrigen Lösungen | 65 |
| 6.2 | Frühere Arbeiten | 65 |

| | | |
|-----------|--|------------|
| 6.3 | Experimentelle Untersuchung der Löslichkeit von H ₂ S in Lösungen der ozeanischen Salze | 66 |
| 6.4 | Berechnung von Ionenwechselwirkungskoeffizienten | 68 |
| 7 | Entwicklung eines Schnittstellenmoduls für die Kopplung von EMOS mit thermodyn. Gleichgewichtsrechnungen | 73 |
| 7.1 | Generelle Anmerkungen zur thermodynamischen Modellierung | 78 |
| 7.2 | Erstellung einer Datenbasis für CHEMAPP | 81 |
| 7.3 | NATHAN - ein Programm, basierend auf CHEMAPP, für die thermodynamische Modellierung | 84 |
| 7.4 | Vergleich von CHEMAPP- und EQ3/6-Rechnungen | 85 |
| 7.5 | Das Schnittstellenmodul EQLINK | 89 |
| 7.6 | Das Schnittstellenmodul MOBILEQ - Arbeiten an EMOS | 90 |
| 8 | Modellierung des reaktiven Stofftransports: Zwei Testfälle für die Kopplung von EMOS mit thermo- dynamischen Gleichgewichtsrechnungen | 93 |
| 8.1 | Freisetzung von Blei aus einem Elektrofilterstaub | 93 |
| 8.2 | Freisetzung von Radionukliden aus radioaktiven Abfällen | 101 |
| 9 | Zusammenfassung | 107 |
| 10 | Anhang | 111 |
| 10.1 | Fe(III)-Daten | 111 |
| 10.2 | Fe(II)-Daten | 148 |
| 10.3 | H ₂ S-Daten | 180 |
| 10.4 | Die Datenbasis für CHEMAPP | 183 |
| | Literatur | 211 |
| | Abbildungsverzeichnis | 221 |
| | Tabellenverzeichnis | 223 |

1 Einleitung

Aussagen zur Langzeitsicherheit untertägiger Endlager erfordern eine Abschätzung, in welchem Umfang die Freisetzung gefährlicher Stoffe durch Lösungszutritt zu erwarten ist. Solche Abschätzungen beruhen u. a. auf der thermodynamischen Modellierung der Umsetzung zwischen stofflichen Komponenten des Endlagernahfelds und einer Modellierung des Stofftransports.

Die thermodynamische Modellierung wässriger Lösungen setzt spezifische Daten voraus, die die Berechnung von Löslichkeiten ermöglichen. Von einem theoretischen Standpunkt aus gesehen, ist hierbei zwischen der Modellierung niedrig-salinarer Lösungen (Ionenstärke bis 0,1 M) und hochsalinarer bis gesättigter Lösungen zu unterscheiden. Gesättigte Salzlösungen treten beim Lösungszutritt in Endlagern in Salzformationen auf. Da Endlager in Salzformationen aus verschiedenen Gründen als besonders geeignet für die Aufnahme von gefährlichen Abfällen erscheinen, kommt der Datenaquisition für die thermodynamische Modellierung hochsalinarer bis gesättigter Lösungen besondere Bedeutung zu.

Für die thermodynamische Modellierung hochsalinarer Lösungen entwickelten Pitzer und Mitarbeiter ein Modell, das den Debye-Hückel-Ausdruck für den Ionen-Aktivitätskoeffizienten mit Termen für spezifische Wechselwirkungen zwischen zwei oder drei Ionen erweiterte ([1-4]). Diese Terme enthalten für bestimmte Spezieskombinationen spezifische Parameter („Pitzer-Parameter“), die jeweils separat bestimmt werden müssen. Harvie et al. [5] entwickelten einen Satz von Pitzer-Parametern, der die Modellierung von Löslichkeiten im System der ozeanischen Salze mit hoher Genauigkeit ermöglichte. Dies wurde von Herbert [6] bestätigt, der zeigte, daß sich Langzeit-In-Situ-Experimente zur Auflösung von Salzformationen in gefluteten Kalisalzbergwerken mit der Datenbasis von Harvie et al. thermodynamisch modellieren ließen.

Später setzten Bemühungen ein, die Datenbasis von Harvie et al. um Pitzer-Parameter und Löslichkeitskonstanten für Schwermetalle zu erweitern. Es wurden Pitzer-Parameter für Blei [7], Zink und Cadmium [8] und Quecksilber [9] bestimmt. In der jüngeren Literatur finden sich weitere Beiträge, etwa zu Cu(II), Li oder radiotoxisch relevanten Elementen wie etwa Cs, U(VI), Np(V), Am(III), Cm(III), Pu(III), Tc(IV) oder Tc(VII). Dieses Vorhaben setzt diese Arbeiten für Eisen und reduzierten Schwefel fort.

Die Modellierung des Stofftransports erfolgte in der Vergangenheit aus Gründen unzureichender Rechnerleistung überwiegend ohne explizite Berücksichtigung thermodynamischer Gleichgewichtszustände. Eine Begrenzung der Löslichkeit von Schadstoffen wurde entweder überhaupt nicht oder aber in Form von starren, nicht durch das geochemische Milieu des Nahfelds beeinflussten Löslichkeitsgrenzen berücksichtigt. Das Programmpaket EMOS ging hier schon einen Schritt weiter, indem es für bestimmte Nahfeldsegmente mit unterschiedlichem geochemischen Milieu unterschiedliche, jedoch zeitlich nicht veränderliche Löslichkeitsgrenzen zuließ. Bei diesen Rechnungen wurde aber nicht berücksichtigt, daß sich das geochemische Milieu langfristig durch Transportprozesse ändern kann. Da sich Löslichkeiten in Abhängigkeit vom geochemischen Milieu aber wiederum um Größenordnungen ändern (und damit auch erhöhen) können, ist die Belastbarkeit solcher Rechnungen als problematisch einzustufen. Andererseits kann die auf thermodynamischen Gleichgewichtsrechnungen basierende, zeitabhängige Ermittlung der Sättigungskonzentration bestimmter Schadstoffe aber auch dazu beitragen, Konservativitäten erheblich zu reduzieren.

Daher setzten bereits vor mindestens zehn Jahren Bemühungen ein, Transportmodellierung und die Modellierung thermodynamischer Gleichgewichtszustände miteinander zu koppeln. Man spricht von der Modellierung reaktiven Stofftransports („Reactive Transport Modelling“). Mittlerweile kann man die Modellierung reaktiven Stofftransports in 1-D und 2-D als Stand von Wissenschaft und Technik bezeichnen. Gegenwärtig laufende Bemühungen sowie stetig zunehmende Rechnerleistungen lassen erwarten, daß die dreidimensionale Modellierung reaktiven Stofftransports in spätestens weiteren zehn Jahren „State-of-the-Art“ sein wird.

Für den Stofftransport im Nahfeld von untertägigen Endlagern oder Untertagedeponien kann das Programmpaket EMOS eingesetzt werden. In diesem Projekt wurden erste Schritte getan, um die Transportrechnungen in den Nahfeldmodulen von EMOS mit thermodynamischen Gleichgewichtsrechnungen zu koppeln.

2 Experimentelle und numerische Methoden

Grundsätzlich lassen sich Pitzer-Parameter aus einer Vielzahl von experimentellen Daten ableiten. Für dieses Vorhaben konzentrierten wir uns auf isopiestic Messungen und Bestimmungen von Löslichkeiten. Mit isopiestic Messungen gewinnt man Daten für untersättigte Lösungen, mit Bestimmungen von Löslichkeiten solche für gesättigte Lösungen. Auf diese Weise ist gewährleistet, daß sich der Aussagebereich der angepaßten Pitzer-Parameter auf große Abschnitte der Zustandsgebiete für wässrige Lösungen erstreckt.

Sowohl isopiestic Messungen als auch Löslichkeitsbestimmungen erfolgten bei 298,15 K.

2.1 Isopiestic Messungen

Das Ziel einer isopiestic Messung ist es, die Wasseraktivität $a_{\text{H}_2\text{O}}$ in einer Lösung zu bestimmen. Aus der Wasseraktivität läßt sich für eine gegebene Lösung deren osmotischer Koeffizient ϕ berechnen nach

$$\phi = \frac{-\ln a_{\text{H}_2\text{O}}}{M_{\text{H}_2\text{O}} \sum m_i} \quad (2.1)$$

mit $M_{\text{H}_2\text{O}}$ = Molmasse des Wasser in kg/mol, und m_i = Molalität des i-ten Lösungskontituenten (außer Wasser). In dem Summenausdruck steht letztlich die Anzahl aller gelösten Teilchen in mol/kg H_2O . Über die Abhängigkeit des osmotischen Koeffizienten von der Lösungszusammensetzung lassen sich Pitzer-Parameter bestimmen. Folglich braucht man Wasseraktiväten und die diesen entsprechenden Lösungszusammensetzungen.

Der direkte Weg, die Wasseraktivität zu bestimmen, besteht darin, den Gleichgewichtsdampfdruck des Wassers über der betreffenden Lösung zu messen. Solche Versuche sind experimentell nicht einfach durchzuführen. Die isopiestic Messung stellt eine indirekte Methode zur Bestimmung der Wasseraktivität dar. Die Idee dabei soll kurz erläutert werden.

Man stelle sich zwei Tiegel mit unterschiedlichen Lösungen vor, die über einen gemeinsamen Gasraum miteinander verbunden sind. Die beiden Tiegel, die wir A und B nennen wollen, und der gemeinsame Gasraum mögen ein für den Austausch von Stoffen geschlossenes System sein, das im Folgenden als „Topf“ bezeichnet werden soll. Der einzige Stoff, der über den Gasraum zwischen den beiden Tiegeln ausgetauscht werden kann, möge Wasser sein.

Nach den Regeln der Thermodynamik hat sich ein Gleichgewicht im Inneren des Topfes genau dann eingestellt, wenn die chemischen Potentiale jedes Systemkonstituenten in Tiegel A, Tiegel B und dem Gasraum jeweils gleich sind. Wenn Tiegel A mit dem Gasraum und der Gasraum mit Tiegel B im Gleichgewicht steht, dann bedeutet dies, daß auch ein Gleichgewicht zwischen den beiden Tiegeln besteht.

Die einzige Möglichkeit des Systems, daß chemische Potential des Wassers in den beiden Tiegeln anzugleichen, besteht darin, daß Wasser zwischen den beiden Tiegeln ausgetauscht wird. Die treibende Kraft für diesen Massentransport (wie für die Diffusion allgemein) ist das Gefälle im chemischen Potential, in analoger Weise, wie ein Gefälle im elektrischen Potential zum Transport von elektrischer Ladung führt. Dabei wird Wasser aus dem Tiegel verdampfen, in dem es das höhere chemische Potential hat, und in jenen mit dem niedrigeren chemischen Potential hineinkondensieren.

Im Gleichgewicht hat das Wasser in beiden Tiegeln dasselbe chemische Potential und man kann schreiben

$$\mu_{\text{H}_2\text{O},\text{A}} = \mu_{\text{H}_2\text{O},\text{B}} \quad (2.2)$$

$$\mu_{\text{H}_2\text{O}}^{\ominus} + RT \ln a_{\text{H}_2\text{O},\text{A}} = \mu_{\text{H}_2\text{O}}^{\ominus} + RT \ln a_{\text{H}_2\text{O},\text{B}} \quad (2.3)$$

$\mu_{\text{H}_2\text{O}}$ ist das chemische Potential des Wassers unter den gegebenen Bedingungen für Druck und Temperatur in seinem Standardzustand. Der Standardzustand des Wassers ist reines Wasser bei 1,01325 bar und 298,15 K. Dieser Wert ist für beide Tiegel also gleich und kann daher aus Gleichung 2.3 eliminiert werden. Man erkennt schnell, daß im Gleichgewicht dann gelten muß:

$$a_{\text{H}_2\text{O},\text{A}} = a_{\text{H}_2\text{O},\text{B}} \quad (2.4)$$

Das heißt: wenn man die Wasseraktivität in dem einen Tiegel kennt, kennt man sie auch in dem anderen. Man kann nun einen Schritt weitergehen und stellt in jeden Topf einen (bzw. zweckmäßigerweise mehrere) Tiegel mit der Lösung eines Salzes hinein, für das man den Zusammenhang zwischen Wasseraktivität und Lösungskonzentration bereits kennt. Man spricht von „Referenztiegel“ bzw. „Referenzlösungen“.

Die Aufgabe der Wasseraktivitätsbestimmung reduziert sich dann auf die Bestimmung der Salzkonzentration in jedem Tiegel nach Einstellung des Gleichgewichtes. Da als Voraussetzung angenommen wurde, daß zwischen den Tiegel nur Wasser ausgetauscht werden konnte, reduziert sich diese Konzentrationsbestimmung wiederum auf die exakte Wägung der Tiegel vor und nach der Gleichgewichtseinstellung.

Als Konsequenzen aus dem Gesagten kann zur isopiestic Methode folgendes festgestellt werden.

- 1) Es müssen Stammlösungen, sowohl für die Referenztiegel als auch für jene Salze, für deren Lösungen man letztlich Wasseraktivitäten bestimmen möchte, angesetzt werden, deren Konzentrationen sehr genau bekannt sind (Größenordnung: tausendstel Massenprozent!), da sich Unsicherheiten in der Stammlösungskonzentration über die Einwaagen in den einzelnen Tiegel in Fehlern für die berechneten Gleichgewichtskonzentrationen und damit auch der osmotischen Koeffizienten niederschlagen (vgl. Gleichung 2.1).
- 2) Die stöchiometrische Zusammensetzung der eingesetzten Salzlösungen muß genauestens bekannt sein; dies ist beispielsweise bei der Herstellung von FeCl_3 -Lösung wegen der Ausgasung von HCl nicht trivial.

- 3) Lösungen, zwischen denen neben Wasser noch etwas anderes ausgetauscht werden kann, lassen sich mit der isopiestic Methode nur eingeschränkt oder überhaupt nicht untersuchen. Beispiele hierfür sind stark salzsaure Lösungen (etwa FeCl_3 , Ausgasung von HCl), Lösungen mit Ammonium (Ausgasung von Ammoniak) oder Carbonat (Ausgasung von CO_2).
- 4) Lösungen mit Salzgehalten von weniger als etwa 0,1 M lassen sich mit der isopiestic Methode nicht untersuchen, da sich die unvermeidlichen Unsicherheiten der Stammlösungskonzentrationen dann zu sehr auf die gemessene Wasseraktivität auswirken.
- 5) Die isopiestic Methode ist preisgünstig, da man zu ihrer Anwendung keine teuren Gerätschaften braucht! (Allerdings ist die Methode auch ziemlich unspektakulär.)

Es war ein Ziel dieses Projektes, isopiestic Messungen als Methode in der GRS zu etablieren. Die meisten der in diesem Bericht wiedergegebenen Ergebnisse aus isopiestic Messungen wurden im Rahmen von zwei Unteraufträgen in der Universität St. Petersburg von Herrn Dr. Rumyantsev durchgeführt. Parallel dazu wurde der Aufbau der Methode in der GRS vorangetrieben. Die folgende Abbildung 2.1 zeigt ein Schema eines Topfes.

Topf und Deckel wurden aus je einem Stück Turbinenstahl gedreht. Auf dem Boden des Topfes liegt eine Kupferplatte mit kreisförmigen Vertiefungen, die so bemessen sind, daß in jede ein Tiegel aus korrosionsbeständigem Tantal paßt. Die Vertiefungen geben den Tantaltiegeln einerseits Halt. Andererseits bewirken die hierdurch vergrößerten Kontaktflächen zwischen Kupferplatte und Tiegeln eine optimierte Einstellung des thermischen Gleichgewichtes, denn durch Verdampfung und Kondensation von Wasser wird den Lösungen Wärme entzogen oder hinzugefügt.

Zu Beginn des Versuches werden die Tiegel mit den eingewogenen Lösungen in die Vertiefungen der Kupferplatte gestellt. Anschließend wird der Deckel aufgesetzt und verschraubt. Über das Absperrventil wird der Topf evakuiert, woraufhin sich im Gasraum über den Tiegeln eine reine Wasserdampf-atmosphäre bildet. Schließlich wird der Topf in ein großes Wasserbad auf ein Gestell gestellt, das durch leichte Schaukelbewegungen eine schnellere Durchmischung der Lösungen in den Tiegeln bewirkt. Als Wasserbad ver-

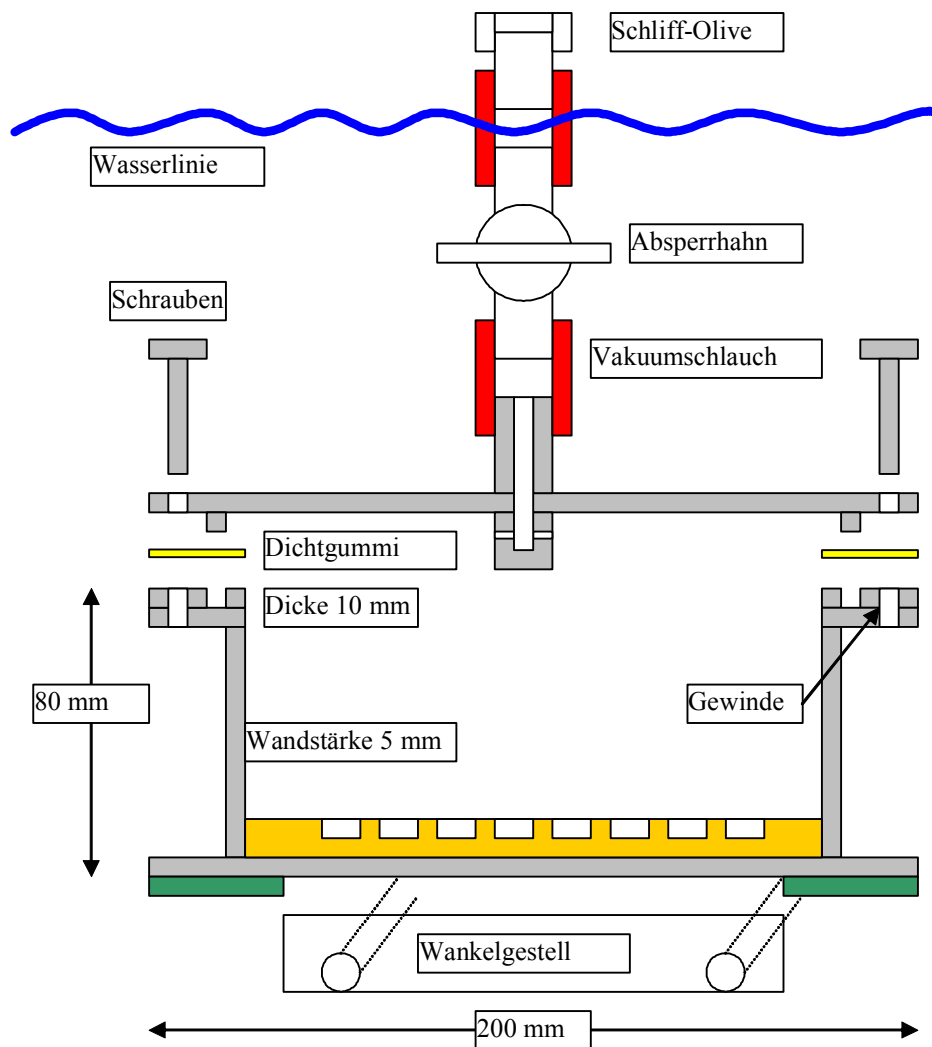


Abb. 2.1 Aufbau eines isopiestischen Topfes

wendet man zweckmäßigerweise ein handelsübliches Aquarium. Das Wasser im Aquarium wird auf exakt 298,15 K eingeregelt. Die gesamte Apparatur ist in Abbildung 2.2 dargestellt.

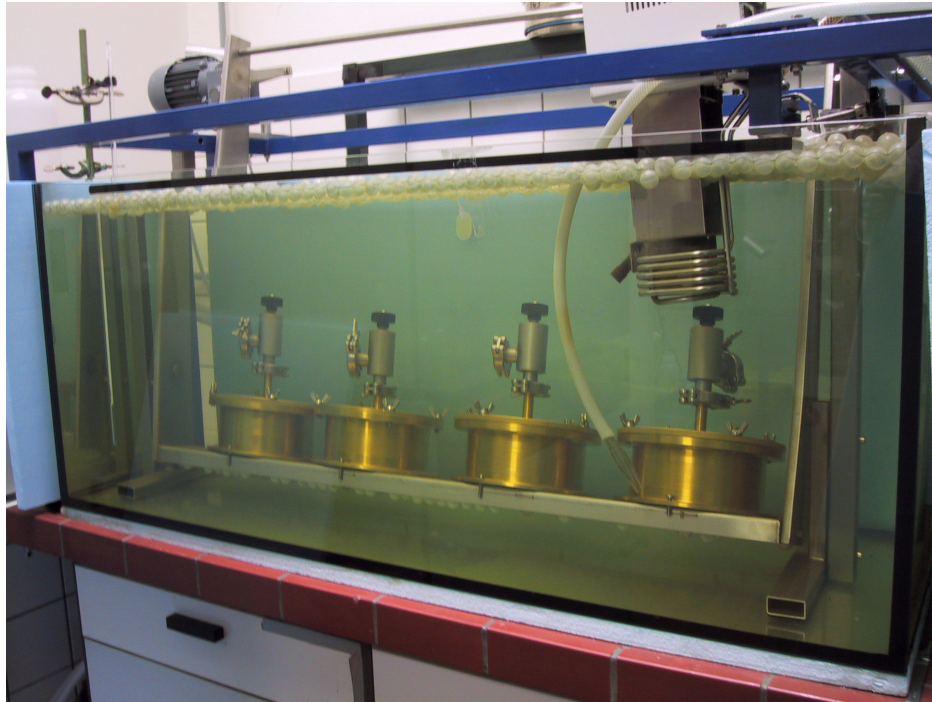


Abb. 2.2 Die isopiestic Apparatur im Einsatz. Man erkennt vier Töpfe (entsprechend vier Isoaktivitätslinien). Rechts oben taucht der Thermostat ein.

Nach Ablauf von ein bis sechs Wochen werden die Töpfe aus dem Aquarium entnommen und die Tiegel erneut gewogen. Aus der Gewichtsänderung im Vergleich zur Einwaage vor dem Versuch können die Salzkonzentrationen in jedem Tiegel ausgerechnet werden.

Für die Referenztiegel werden Materialien gewählt, für die genaue Daten über den Zusammenhang zwischen Konzentration und Wasseraktivität vorhanden sind. Für die verwendeten Referenzmaterialien wurden Veröffentlichungen gewählt, in denen die vorhandenen Daten kritisch zusammengefaßt und Regressionsgleichungen entwickelt wurden (NaCl: [15], KCl: [16], CaCl_2 : [17] und H_2SO_4 : [18 mit Korrekturen aus 19]). Diese Regressionsgleichungen wurden in eine Tabellenkalkulation eingebaut. Vor der Anwendung

auf eigene Daten wurde sichergestellt, daß mit Hilfe der verwendeten Tabelle die in den genannten Literaturstellen publizierten Werte für die Wasseraktivität auf alle signifikanten Stellen genau reproduziert werden konnten.

2.2 Fehlerberechnung für isopiestic Daten

Die Konzentrationsfehler für die Lösungen wurden anhand der bekannten relativen Fehler der Stammlösungen berechnet (berechnet als Quotient aus Standardabweichung und Mittelwert der Einzelanalysen). Da Referenzlösungen üblicherweise doppelt oder dreifach in jedem isopiesticen Topf vorhanden waren (mit idealerweise identischer Zusammensetzung), wurde die Standardabweichung in den Konzentrationen dieser Lösungen als zusätzlicher Fehler mit eingerechnet. Für manche Datenpunkte standen in einem isopiesticen Topf sowohl NaCl- als auch KCl-Referenzlösungen zur Verfügung, so daß sich die Probenzahl für die Berechnung der Wasseraktivität auf insgesamt sechs erhöhte. Für andere Datenpunkte standen nur jeweils drei Referenztiegel zur Verfügung (H_2SO_4 oder CaCl_2). Weitere Details können den Ergebnistabellen im Anhang entnommen werden.

Für jedes Gleichgewicht wurde die Wasseraktivität in den Referenztiegeln drei Mal berechnet: für den Mittelwert der Konzentration der Referenzlösung und jeweils für den Mittelwert plus oder minus der berechneten Ungenauigkeit der Konzentration. Der Mittelwert wurde als endgültiges Datum für die Wasseraktivität übernommen. Als Fehler der Wasseraktivität wurde die Standardabweichung unter den drei Einzelwerten übernommen.

Für die Anpassung von Pitzer-Parametern wurden in diesem Vorhaben zwei-ionige und drei-ionige („binäre“ und „ternäre“) Lösungen angesetzt, deren Zusammensetzungen sich also aus den Konzentrationsangaben für ein oder zwei Salze angeben ließ. Für solche Lösungen kann der osmotische Koeffizient berechnet werden nach

$$\phi = \frac{-1000 \ln a_w}{M_w(v_1 m_1 + v_2 m_2)} \quad (2.5)$$

mit a_w = Wasseraktivität [Einheit = 1], M_w = Molmasse des Wassers [g / mol], v_i = Anzahl der individuellen Spezies, in die das Salz i dissoziiert und m_i = molale Konzentration des Salzes i [mol / kg H₂O]. Der Fehler des osmotischen Koeffizienten wurde gemäß Fehlerfortpflanzungsgesetz berechnet nach folgender allgemeiner Gleichung:

$$\Delta\phi = -\frac{1000}{M_w} \left(\frac{1}{a_w(v_1 m_1 + v_2 m_2)} \Delta a_w + \frac{-v_1 \ln a_w}{(v_1 m_1 + v_2 m_2)^2} \Delta m_1 + \frac{-v_2 \ln a_w}{(v_1 m_1 + v_2 m_2)^2} \Delta m_2 \right) \quad (2.6)$$

wobei $\Delta\dots$ sich auf den berechneten Einzelfehler des jeweiligen Datums bezieht. Die drei Einzelterme in der Klammer zusammen mit dem Vorfaktor repräsentieren die Beiträge der einzelnen Fehler der Wasseraktivität sowie der Konzentration des ersten und des zweiten Salzes. Ganz allgemein kann man sagen, daß die Beiträge des Fehlers der Wasseraktivität einerseits und der kombinierte Fehler in den Konzentrationen der beiden Salze andererseits in den meisten Fällen in der selben Größenordnung liegen (jedoch nicht gleich sind). Sie wurden in den im Anhang befindlichen Ergebnistabellen nicht gesondert aufgeführt, sondern zu einem Gesamtfehler des osmotischen Koeffizienten addiert.

2.3 Löslichkeitsversuche

Das Ziel von Löslichkeitsversuchen in diesem Projekt war es, die Zusammensetzung einer gesättigten Lösung in Beziehung zur Löslichkeitskonstanten einer (oder mehrerer) mit dieser Lösung im Gleichgewicht stehenden Mineralphasen zu bringen. Aus dieser Beziehung lassen sich Pitzer-Parameter für die in Lösung befindlichen Spezies errechnen. Für die Anwendbarkeit von Löslichkeitsversuchen müssen also einige Voraussetzungen erfüllt sein:

- 1) Die Löslichkeitskonstante der gebildeten Phase(n) muß (müssen) bekannt sein.
- 2) Es darf sich nicht um eine unter den gegebenen Bedingungen lediglich metastabile Phase handeln.

- 3) Zwischen Mineralphase und Lösung muß sich ein Gleichgewicht eingestellt haben. Dies kann bei manchen Systemen sehr lange dauern.

Das Ansetzen eines Löslichkeitsversuches besteht darin, daß bestimmte Massen der erforderlichen Salze zusammen mit Wasser in Glasgefäße eingewogen, und diese anschließend verschraubt und in thermostatisierten Wasserbädern unter stetigem Rühren bei 298,25 K gelagert werden¹. Um die Oxidation von Fe(II) zu vermeiden, war es in diesen Löslichkeitsversuchen außerdem erforderlich, das eingesetzte Wasser vorher zu entgasen und die angesetzten Lösungen zusätzlich mit Argon zu spülen, bevor die Glasgefäße verschlossen wurden.

Nach einiger Zeit der Gleichgewichtseinstellung, die zwischen Tagen und Monaten liegen kann, werden Zusammensetzung und Dichte der Lösung bestimmt. Vom Bodenkörper werden Proben entnommen, welche sowohl röntgendiffraktometrisch als auch naßchemisch charakterisiert werden.

2.4 Bestimmung der H₂S-Löslichkeit in Salzlösungen

Das ursprüngliche experimentelle Konzept sah die direkte amperometrische Messung der Schwefelwasserstoffaktivität in einem wässrigen System ohne Gasphase vor. Hierfür wurde eine Durchflußmeßzelle konstruiert, durch die mit Hilfe eines Pumpensystems eine gezielte Mischung einer frisch hergestellten H₂S-Standardlösung und einer Salzlösung geleitet wurde. Als Meßinstrument sollte ein auf amperometrischer Basis arbeitender, im Handel erhältlicher H₂S-Sensor dienen. Im Zuge umfangreicher Tests stellte sich jedoch heraus, daß das Meßsystem entgegen unserer Erwartungen nicht geeignet war. Insbesondere waren keine stabilen Meßsignale zu erhalten, so daß wir uns für ein anderes Meßprinzip entschieden.

¹ Rühren kann im Extremfall durch mechanische Einwirkung zur Bildung kleinerer Kristalle führen, die eine höhere Löslichkeit aufweisen können. Der völlige Verzicht auf Rühren führt andererseits zu noch längeren Zeiten für die Gleichgewichtseinstellung. In diesem Vorhaben wurden die Proben bis etwa zwei Tage vor der Probenahme sehr vorsichtig gerührt und anschließend ruhengelassen. Vor der eigentlichen Probenahme wurde dann noch einmal kurz umgeschüttelt.

In einem weiteren Verfahren wurde versucht, die Aktivitätskoeffizienten von Schwefelwasserstoff aus der H_2S -Sättigungskonzentration einer von H_2S -Gas durchströmten Lösung abzuleiten. Hierfür wurde die Elektrolytlösung in einem im Wasserbad temperierten 100 ml Glas vorgelegt und durch ein Schlauchsystem mit angefeuchtetem H_2S -Gas durchströmt. Es stellte sich hierbei jedoch heraus, daß die Sättigungskonzentration von der Durchflußgeschwindigkeit des H_2S -Gases abhängig war. Dieser Befund findet sich indes auch in der Literatur wieder [10]. Außerdem gab es apparativ bedingt anhaltende Schwierigkeiten mit der Lösungsprobenahme. Verlässliche Ergebnisse ließen sich daher auch mit diesem Verfahren nicht gewinnen. Auf eine detaillierte Darstellung dieses und auch des vorher beschriebenen Verfahrens wird an dieser Stelle verzichtet.

Das letztlich verwendete statische Verfahren beruht auf der Messung des Gleichgewichtsgasdrucks über einer H_2S -gesättigten Lösung. Hierzu wird ein Meßgefäß zunächst mit reinem H_2S -Gas gefüllt. Anschließend wird in das Gefäß eine wäßrige Lösung gespritzt und der sich einstellende Gasdruck über der Lösung gemessen. Der sich unter den gegebenen Bedingungen einstellende Wasserdampfpartialdruck kann in guter Näherung unter Zuhilfenahme vorhandener Pitzer-Parameter berechnet und vom Gesamtdruck subtrahiert werden, wodurch sich der H_2S -Partialdruck ergibt. Aufbauend auf Erfahrungen im parallel laufenden Vorhaben „Gasfreisetzung aus Chemieabfällen“, (Förderkennzeichen 02 C 0689 4) wurde auf die dort vielfach bewährten BSB-Meßsysteme „OxiTop“ der Firma WTW zurückgegriffen. Hierbei handelt es sich um 1l-Schraubdeckelflaschen mit aufsitzendem Druckmeßkopf „OxiTopC“. An der Flasche befinden sich zwei seitliche Ansätze mit jeweils einem Septum. Der Druckmeßkopf mißt die relative Druckänderung im Vergleich zum Startwert. Bis zu 360 Meßdaten werden im Druckmeßkopf zwischengespeichert und können über eine eingebaute Infrarotschnittstelle kabellos mit einem kleinen Handlesegerät („Controller“) ausgelesen werden. Die Daten lassen sich dann über ein serielles Kabel auf einen PC übertragen und als Microsoft Excel-Tabelle exportieren. Der Aufbau ist in Abbildung 2.3 dargestellt. Alle Versuche werden bei $25 \pm 1^\circ\text{C}$ durchgeführt. Hierzu befinden sich die Meßgefäße in einem eigens hierfür vorgesehenen Thermoschrank. Zur Beschleunigung der Gleichgewichtseinstellung wird die Flüssigphase mit Hilfe eines Mehrstellenmagnetrührers ständig in Bewegung gehalten.

Legt man in einem solchen geschlossenen Gefäßes eine reine Schwefelwasserstoffatmosphäre vor und spritzt über das Septum eine wäßrige Lösung ein, so ändert sich der Druck im Gefäß durch das Wechselspiel von Gasverdrängung und -absorption. Bei bekannten Randbedingungen (Gefäßvolumen, Lösungsvolumen, Temperatur, Anfangsdruck) läßt sich aus der Druckdifferenz der verbleibende H_2S -Partialdruck, die absorbierte H_2S -Stoffmenge und hieraus die H_2S -Konzentration in Lösung berechnen. Der besondere Vorteil dieser Methode ist, daß das Versuchssystem zur Feststellung des Gleichgewichtes nicht geöffnet werden muß. Aus diesem Grunde lassen sich mit einem Versuchsansatz Messungen bei mehreren Konzentrationen durchführen, wenn man die ursprünglich konzentrierte Lösung durch Zugabe von Wasser schrittweise verdünnt und die Gleichgewichtseinstellung jeweils abwartet.



Abb. 2.3 Versuchsaufbau zur Bestimmung der H_2S -Löslichkeit in wässrigen Lösungen. Zu sehen ist das WTW-OxiTop-System zur Bestimmung von Gasdruckveränderungen über wässrigen Lösungen: Meßflasche, Druckmeßkopf, Mehrfachrührstelle, Controller, Thermoschrank (Hintergrund)

Eine typische Meßkurve, in dem die schrittweise Druckveränderung nach Lösungs- oder Wasserzugabe sichtbar wird, zeigt Abbildung 2.4.

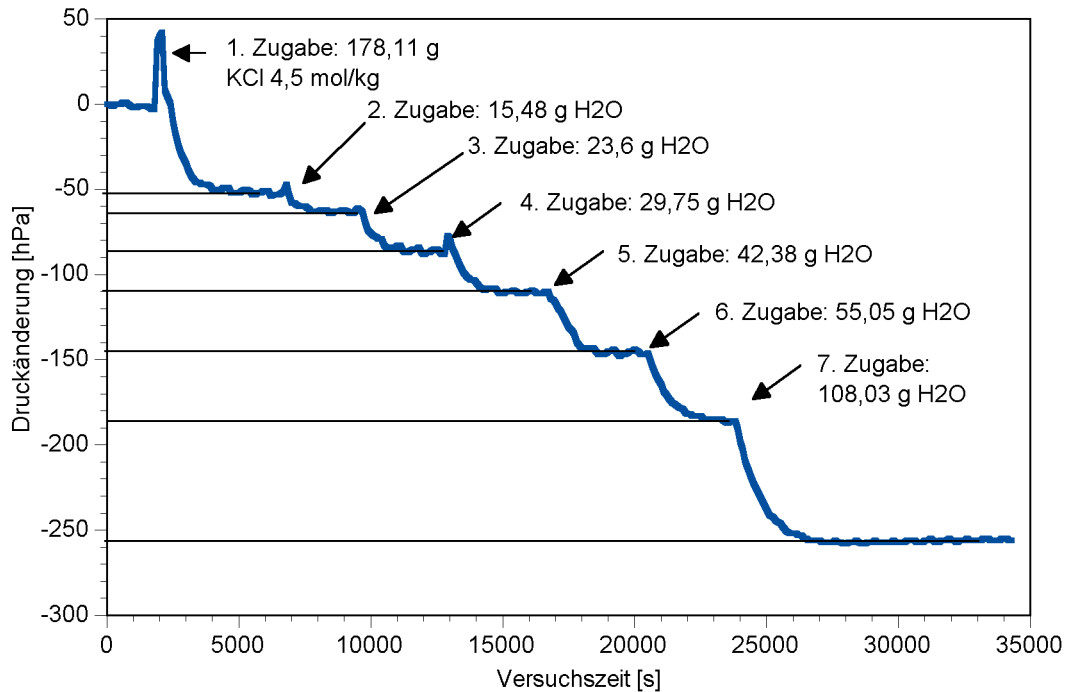


Abb. 2.4 Typische Meßkurve bei der Bestimmung von H₂S-Löslichkeiten

Die experimentellen Untersuchungen liefern als primäre Meßgröße die Druckänderung Δp nach Zugabe einer Lösungsmenge $m_{L\ddot{o}s}$ zu einer bei Versuchsbeginn mit Umgebungsdruck p_0 gefüllten Meßflasche.

Aus dem Flaschenleervolumen V_F (Rührkern berücksichtigt) läßt sich dann über die allgemeine Gasgleichung die in der Flasche vorhandene Stoffmenge H₂S, $n_{H_2S,tot}$ bestimmen:

$$p_0 V_{Flasche} = n_{H_2S,tot} R T \quad (2.7)$$

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

$$V_{\text{Lös}} = \frac{M_{\text{Lös}}}{\rho_{\text{Lös}}} \quad (2.8)$$

Es verbleibt ein Gasvolumen V_{Gas} in Höhe von

$$V_{\text{Gas}} = V_{\text{Flasche}} - V_{\text{Lös}} \quad (2.9)$$

Die im Gasraum verbliebene Stoffmenge $n_{\text{H}_2\text{S, gas}}$ läßt sich wiederum mit Hilfe der Allgemeinen Gasgleichung bestimmen, wenn man den berechenbaren Partialdruck des Wassers über der Lösung p_W berücksichtigt:

$$(p_0 + \Delta p - p_W)V_{\text{Gas}} = n_{\text{H}_2\text{S, Gas}}RT \quad (2.10)$$

$$n_{\text{H}_2\text{S, Gas}} = \frac{RT}{(p_0 + \Delta p - p_W)V_{\text{Gas}}} \quad (2.11)$$

In Lösung muß sich dann folgende Stoffmenge an H_2S befinden ($n_{\text{H}_2\text{S, Lös}}$):

$$n_{\text{H}_2\text{S, Lös}} = n_{\text{H}_2\text{S, tot}} - n_{\text{H}_2\text{S, Gas}} \quad (2.12)$$

Die Masse des in der Flasche vorhandenen Wassers $M_{\text{H}_2\text{O}}$ ist aus der Zusammensetzung der Ausgangslösung und den zugegebenen Wassermengen leicht berechenbar. Dann ist auch die molale Konzentration des gelösten H_2S berechenbar:

$$m_{\text{H}_2\text{S}} = \frac{n_{\text{H}_2\text{S, Lös}}}{M_{\text{H}_2\text{O}}} \text{ mol/kg} \quad (2.13)$$

Wenn wir davon ausgehen, daß das Henry-Gesetz zur Beschreibung von Gas/Gaslösungs-Gleichgewichten folgender Form entspricht:

$$a_{\text{H}_2\text{S, sat}} = K_{\text{H}}(\text{H}_2\text{S}, \text{H}_2\text{O}, 298,15 \text{ K})p_{\text{H}_2\text{S}} \quad (2.14)$$

mit K_H = Henry-Koeffizient und $a_{\text{H}_2\text{S},\text{sat}}$ = Sättigungsaktivität des gelösten H_2S , so lässt sich aus dem beobachteten Verhältnis von Konzentration und Partialdruck der Aktivitätskoeffizient $\gamma_{\text{H}_2\text{S}}$ des gelösten H_2S berechnen:

$$a_{\text{H}_2\text{S},\text{sat}} = m_{\text{H}_2\text{S},\text{sat}} \gamma_{\text{H}_2\text{S}} \quad (2.15)$$

$$\gamma_{\text{H}_2\text{S}} = \frac{K_H p_{\text{H}_2\text{S}}}{m_{\text{H}_2\text{S},\text{sat}}} \quad (2.16)$$

Aus dem Aktivitätskoeffizienten lässt sich die Löslichkeit $m_{\text{H}_2\text{S},\text{sat}}$ beim Standarddruck herleiten, wenn die Löslichkeit in Wasser bei einer Ionenstärke von Null und Standarddruck $m_{\text{H}_2\text{S},\text{sat},0}$ bekannt ist und gleich der Sättigungsaktivität $a_{\text{H}_2\text{S},\text{sat},0}$ gesetzt werden kann. In diesem Fall ergibt sich die Löslichkeit bei einer anderen Ionenstärke aber gleichem H_2S -Partialdruck als Quotient der Sättigungskonzentration bei $I=0$ und dem berechneten Aktivitätskoeffizienten $\gamma_{\text{H}_2\text{S}}$:

$$m_{\text{H}_2\text{S},\text{sat}} = \frac{m_{\text{H}_2\text{S},\text{sat},0}}{\gamma_{\text{H}_2\text{S}}} \text{ mol/kg} \quad (2.17)$$

Aktivitätskoeffizienten für wässrig gelöste Gase lassen sich mit verschiedenen Verfahren modellhaft beschreiben. Schon Setschenow (1899) [11] fand folgenden zur Beschreibung verschiedener Systeme ausreichenden Ausdruck:

$$\ln \frac{m_{\text{sat},0}}{m_{\text{sat}}} = \ln \gamma_N = k_s m_{\text{Hintergrundsatz}} \quad (2.18)$$

Der Index N steht hier für ein beliebiges Neutralteilchen und entspricht im hier interessierenden Zusammenhang dem H_2S . Dieser Ansatz ist formal identisch mit dem von Pitzer und Silvester (1976) [12] vorgeschlagenen Ausdruck für die binären Wechselwirkungen zwischen Ionen und Neutralteilchen:

$$\ln \gamma_N = 2 \sum_a \lambda_{Na} m_a + 2 \sum_c \lambda_{Nc} m_c \quad (2.19)$$

Eine Besonderheit dieses Ausdruckes ist es, daß hier je Elektrolytsystem zwei Pitzer-Parameter vorliegen, λ_{Na} und λ_{Nc} , die nicht unabhängig voneinander bestimmbar sind. Aus diesem Grunde muß mindestens einer von ihnen gesetzt werden. Bei Viel-Ionensystemen bleibt weiterhin ein gesetzter Parameter. Üblicherweise wird λ_{N,Cl^-} oder λ_{N,H^+} auf Null gesetzt. In unserer Untersuchung setzen wir entsprechend $\lambda_{H_2S,Cl^-}=0$

2.5 Berechnung von Pitzer-Parametern für Fe(II) und Fe(III)

Grundsätzlich werden im Rahmen dieser Arbeit zwei verschiedene Datenarten für die Berechnung von Pitzer-Parametern für Fe(II) und Fe(III) verwendet: osmotische Koeffizienten in Verbindung mit den dazu gehörenden Lösungszusammensetzungen und Löslichkeitskonstanten in Verbindung mit Sättigungskonzentrationen aus Löslichkeitsexperimenten. Während sich die Daten aus Löslichkeitsexperimenten also auf gesättigte Lösungen beziehen, liefern Daten aus isopiesticen Experimenten Informationen über ungesättigte Lösungen.

Der Pitzer-Formalismus erweitert die Debye-Hückel Gleichung um Terme für spezifische, binäre und ternäre, ionenstärkeabhängige Parameter zwischen Ionen gleicher und gegensätzlicher Ladung („Pitzer-Parameter“). Die grundlegende Gleichung für osmotische Koeffizienten für den speziellen Fall von zwei Kationen und einem Anion ist nach Pitzer (1991) [13]:

$$\phi - 1 = \frac{2}{m_M + m_C + m_X} \cdot \left[\frac{-A^\phi I \sqrt{I}}{1 + b \sqrt{I}} + m_M m_X (B_{MX}^\phi + ZC_{MX}) + m_C m_X (B_{CX}^\phi + ZC_{CX}) + m_M m_C (\Phi_{MC}^\phi + m_X \Psi_{MCX}) \right] \quad (2.20)$$

mit m_i als relative Molalität der Spezies i mit der Einheit

$$m_i = \frac{m_i' [\text{mol/kg}]}{1 [\text{mol/kg}]} \quad \text{Einheit} = 1 \quad (2.21)$$

m_i' ist die absolute Molalität der Spezies i . Die Indices M, C und X beziehen sich auf erstes und zweites Kation bzw. das Anion. Der erste Term in den eckigen Klammern von Gleichung (2.20) ist der Debye-Hückel-Term, auf den sich der ganze Ausdruck bei niedriger Ionenstärke reduziert. Darin hat b den Wert 1,2. A^ϕ ist der Debye-Hückel-Koeffizient für den osmotischen Koeffizienten, welcher definiert ist als

$$A^\phi = \frac{1}{3} \left(\frac{2\pi N_A \rho_w}{1000} \right)^{1/2} \left(\frac{e^2}{\epsilon k T} \right)^{3/2} \quad (2.22)$$

Der Wert beträgt bei 298,15 K 0,392. N_A ist die Avogadro-Zahl, ρ_w und ϵ sind die Dichte und die Dielektrizitätskonstante von reinem Wasser bei der Temperatur T , k ist die Boltzmann-Konstante und e ist die Elementarladung. Z ist definiert als

$$Z = \sum m_i z_i \quad (2.23)$$

Die B_{ij}^ϕ -Terme in Gleichung (2.20) repräsentieren Wechselwirkungen zwischen jeweils zwei Ionen (i und j) unterschiedlichen Ladungsvorzeichens. Diese sind als explizite Funktionen der Ionenstärke und empirisch zu ermittelnder β -Parameter definiert:

$$B_{ij}^\phi = \beta_{ij}^{(0)} + \beta_{ij}^{(1)} \exp(-\alpha_1 \sqrt{I}) + \beta_{ij}^{(2)} \exp(-\alpha_2 \sqrt{I}) \quad (2.24)$$

Für Elektrolytlösungen, in denen eines oder beide Ionen einwertig sind, wird üblicherweise α_2 auf Null gesetzt und $\alpha_1 = 2.0$. Für jede Wechselwirkung zwischen zwei (gegensätzlich geladenen) zwei- oder höherwertigen Ionen gilt üblicherweise (nicht immer!) $\alpha_1 = 1.4$ und $\alpha_2 = 12.0$. Der empirische Parameter C_{ij} in Gleichung (2.20) berücksichtigt Wechselwirkungen kurzer Reichweite von Ionentriplets und wird erst bei hohen Ionenstärken wichtig.

Φ_{ij}^{ϕ} berücksichtigt Wechselwirkungen zwischen zwei unterschiedlichen Ionen gleichen Ladungsvorzeichens und tritt daher nur in ternären oder höheren System auf. Es gelten folgende Definitionen (wobei die Indices i und j jeweils für zwei Kationen oder zwei Anionen stehen, also M-C oder X-A):

$$\Phi_{ij}^{\phi} = \theta_{ij} + {}^E\theta_{ij} + I^E\theta_{ij}' \quad (2.25)$$

$${}^E\theta_{ij} = \frac{z_i z_j}{4I} \left[J_0(x_{ij}) - \frac{1}{2}J_0(x_{ii}) - \frac{1}{2}J_0(x_{jj}) \right] \quad (2.26)$$

$${}^E\theta_{ij}' = \frac{z_i z_j^2}{8I^2} \left[J_1(x_{ij}) - \frac{1}{2}J_1(x_{ii}) - \frac{1}{2}J_1(x_{jj}) \right] - \frac{{}^E\theta_{ij}}{I} \quad (2.27)$$

$$x_{ij} = 6z_i z_j A^{\phi} \sqrt{I} \quad (2.28)$$

$$J_0(x) = \frac{1}{4}x - 1 + \frac{1}{x} \int_0^{\infty} \left(1 - \exp\left(-\frac{x}{y} e^{-y}\right) \right) y^2 dy \quad (2.29)$$

$$J_1(x) = \frac{1}{4}x - \frac{1}{x} \int_0^{\infty} \left[1 - \left(1 + \frac{x}{y} e^{-y} \right) \exp\left(-\frac{x}{y} e^{-y}\right) \right] y^2 dy \quad (2.30)$$

Die Terme ${}^E\theta_{ij}$ und ${}^E\theta_{ij}'$ werden als elektrostatische Terme höherer Ordnung bezeichnet („higher order electrostatic terms“). Sie treten auf, wenn Ionen gleichen Ladungsvorzeichens aber unterschiedlicher Wertigkeit auftreten (bei gleicher Wertigkeit werden sie auf Null gesetzt). Unsymmetrische Mischungseffekte wurden von Friedman (1962) vorhergesagt [14].

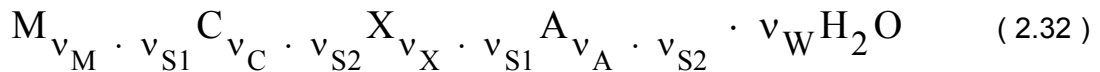
Der empirische Parameter Ψ_{ijk} (Gleichung 2.20) steht für Wechselwirkungen zwischen drei Ionen unterschiedlichen Ladungsvorzeichens (zwei Kationen und ein Anion oder umgekehrt). Für diese Art von Wechselwirkung wird angenommen, daß sie unabhängig von der Ionenstärke ist.

Einsetzen von (2.24) und (2.25) in (2.20) ergibt

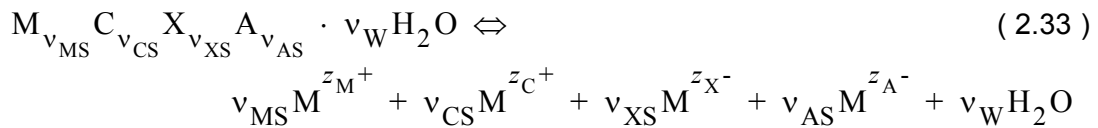
$$\begin{aligned}
 \varphi = & 1 - \frac{2A^\phi I \sqrt{I}}{(m_M + m_C + m_X)(1 + b \sqrt{I})} & (2.31) \\
 & + \frac{2m_M m_C}{(m_M + m_C + m_X)} ({}^E\theta_{MC} + I {}^E\theta'_{MC}) \\
 & + \frac{2m_M m_X}{(m_M + m_C + m_X)} (\beta_{MX}^{(0)} + \beta_{MX}^{(1)} \exp(-\alpha_1^{(MX)} \sqrt{I}) + \beta_{MX}^{(2)} \exp(-\alpha_2^{(MX)} \sqrt{I})) \\
 & + \frac{2m_C m_X}{(m_M + m_C + m_X)} (\beta_{CX}^{(0)} + \beta_{CX}^{(1)} \exp(-\alpha_1^{(CX)} \sqrt{I}) + \beta_{CX}^{(2)} \exp(-\alpha_2^{(CX)} \sqrt{I})) \\
 & + \frac{2m_M m_C}{(m_M + m_C + m_X)} \Theta_{MC} + \frac{2m_M m_C m_X}{(m_M + m_C + m_X)} \Psi_{MCX}
 \end{aligned}$$

Die Ermittlung von Pitzer-Parametern aus Löslichkeitsgleichgewichten erfolgt nach einer anderen Gleichung, die wie folgt entwickelt werden kann.

v_{S1} mol des Salzes 1 mit der Zusammensetzung $M_{v_M} X_{v_X}$, v_{S2} mol des Salzes 2 mit der Zusammensetzung $C_{v_C} A_{v_A}$ und v_W mol Wasser mögen eine Mineralphase bilden mit der allgemeinen Zusammensetzung



Mit den Substitutionen $v_{MS} = v_M \cdot v_{S1}$, $v_{CS} = v_C \cdot v_{S2}$, $v_{XS} = v_X \cdot v_{S1}$, und $v_{AS} = v_A \cdot v_{S2}$ läßt sich die Auflösungsreaktion formulieren als



Wenn sich zwischen Mineralphase und Lösung ein thermodynamisches Gleichgewicht eingestellt hat, muß gelten

$$\ln K = v_{MS} \ln m_M + v_{CS} \ln m_C + v_{XS} \ln m_X + v_{AS} \ln m_A + v_{MS} \ln \gamma_M + v_{CS} \ln \gamma_C + v_{XS} \ln \gamma_X + v_{AS} \ln \gamma_A - v_W \phi M_W (m_M + m_C + m_X + m_A) \quad (2.34)$$

Dabei ist $\ln K$ die Löslichkeitskonstante der betrachteten Mineralphase und γ_i ist der Aktivitätskoeffizient des Konstituenten i .

Diese Gleichung muß nun auf der rechten Seite wieder so umgeformt werden, daß eine Summe aus Produkten entsteht, die jeweils einen Pitzer-Parameter als Vorfaktor enthalten. Für den osmotischen Koeffizienten kann man Gleichung (2.31) einsetzen. Für jeden der vier Aktivitätskoeffizienten schreibt man (am Beispiel für das Kation M):

$$\ln \gamma_M = z_M^2 F + m_X (2B_{MX} + ZC_{MX}) + m_A (2B_{MA} + ZC_{MA}) + m_C (2\Phi_{MC} + m_X \Psi_{MCX} + m_A \Psi_{MCA}) + m_X m_A \Psi_{XAM} + z_M (m_M m_X C_{MX} + m_C m_X C_{CX} + m_M m_A C_{MA} + m_C m_A C_{CA}) \quad (2.35)$$

Zusätzlich zu den für den osmotischen Koeffizienten gegebenen Größen sind hier folgende Definitionen zu nennen:

$$F = -A^\varphi \left[\frac{\sqrt{I}}{1 + b\sqrt{I}} + \frac{2}{b} \ln(1 + b\sqrt{I}) \right] \quad (2.36)$$

$$+ m_M m_X B'_{MX} + m_C m_X B'_{CX} + m_M m_A B'_{MA} + m_C m_A B'_{CA}$$

$$+ m_M m_C \Phi'_{MC} + m_X m_A \Phi'_{XA}$$

$$B'_{ij} = \frac{\beta_{ij}^{(1)} g'(\alpha_1^{(ij)} \sqrt{I}) + \beta_{ij}^{(2)} g'(\alpha_2^{(ij)} \sqrt{I})}{I} \quad (2.37)$$

wobei in der vorstehenden Gleichung die Indices stehen für $i = M$ oder C , $j = X$ oder A .

$$g(x) = \frac{2}{x} [1 - (1 + x)e^{-x}] \quad (2.38)$$

$$g'(x) = -\frac{2}{x^2} \left[1 - \left(1 + x + \frac{x^2}{2} \right) e^{-x} \right] = -g(x) + e^{-x} \quad (2.39)$$

$$\Phi_{ij} = \theta_{ij} + {}^E\theta_{ij} \quad (2.40)$$

$$\Phi'_{ij} = {}^E\theta'_{ij} \quad (2.41)$$

wobei in den letzten beiden Gleichungen (2.40) und (2.41) die Indices wiederum stehen für jeweils zwei verschiedene Kationen M-C oder Anionen X-A.

Gleichung (2.35) kann in analoger Form für alle anderen Ionen des betrachteten Systems hingeschrieben werden. Setzt man diese (für alle Ionen) sowie Gleichung (2.31) in Gleichung (2.34) ein, so entsteht selbst für ein „nur“ ternäres System ein überaus langer Ausdruck, auf dessen Niederschrift hier verzichtet werden soll. Letztlich entsteht aber, wie auch schon für den osmotischen Koeffizienten, eine in Bezug auf die gesuchten Pitzer-Parameter linearer Ausdruck.

Für jeden Datensatz kann entweder Gleichung (2.31) oder (2.34) hingeschrieben werden. Beide Gleichungen haben die allgemeine Form

$$Y_n = A_n + \sum_i B_{n,i} P_i \quad (2.42)$$

mit $Y = \ln K$ (Löslichkeitskonstante) oder φ (osmotischer Koeffizient). A umfaßt alle konstanten Terme im Ausdruck, wie etwa den Debye-Hückel Term oder Terme mit Pitzer-Parametern, die nicht angepaßt sondern auf einen festen Wert gesetzt werden. B_i ist der Vorfaktor zum Pitzer-Parameter P_i . Bei n Datensätzen bedeutet dies, daß man ein lineares Gleichungssystem mit n Gleichungen und i Unbekannten lösen muß. Eine Lösung des Gleichungssystems hat zum Ziel, daß sich die mittels der neuen Pitzer-Parameter rückgerechneten Daten (osmotische Koeffizienten φ oder Löslichkeitskonstanten $\ln K$) möglichst wenig von den experimentellen Werten unterscheiden. Will man die Summe aller absoluten Fehler minimieren, so lautet die Fehlerfunktion

$$E_{\text{abs}} = \sum_n (B_{n,1} P_1 + B_{n,2} P_2 + \dots + B_{n,i} P_i + A_n - Y_n)^2 \quad (2.43)$$

Diese Fehlerfunktion bewirkt, daß Daten mit einem absolut höheren Zahlenwert für den Einzelfehler auch höher gewichtet werden. Sie kann angewendet werden, wenn die angepaßten Daten numerisch wenigstens in derselben Größenordnung liegen.

Im vorliegenden Projekt trat aber der Umstand ein, daß für einige Systeme Daten in unterschiedlichen Größenordnungen vorlagen, nämlich osmotische Koeffizienten und Löslichkeitskonstanten. Eine Anpassung mit Gleichung (2.43) hatte zur Folge, daß die in ungesättigten Lösungen gemessenen, numerisch kleineren osmotischen Koeffizienten relativ schlechter wiedergegeben wurden als die Löslichkeitskonstanten, mithin also die Löslichkeiten in gesättigten Lösungen. In der grafischen Auftragung von Isoaktivitätslinien bemerkt man dies nicht, wohl aber, wenn man die relativen Fehler der rückgerechneten osmotischen Koeffizienten aufträgt:

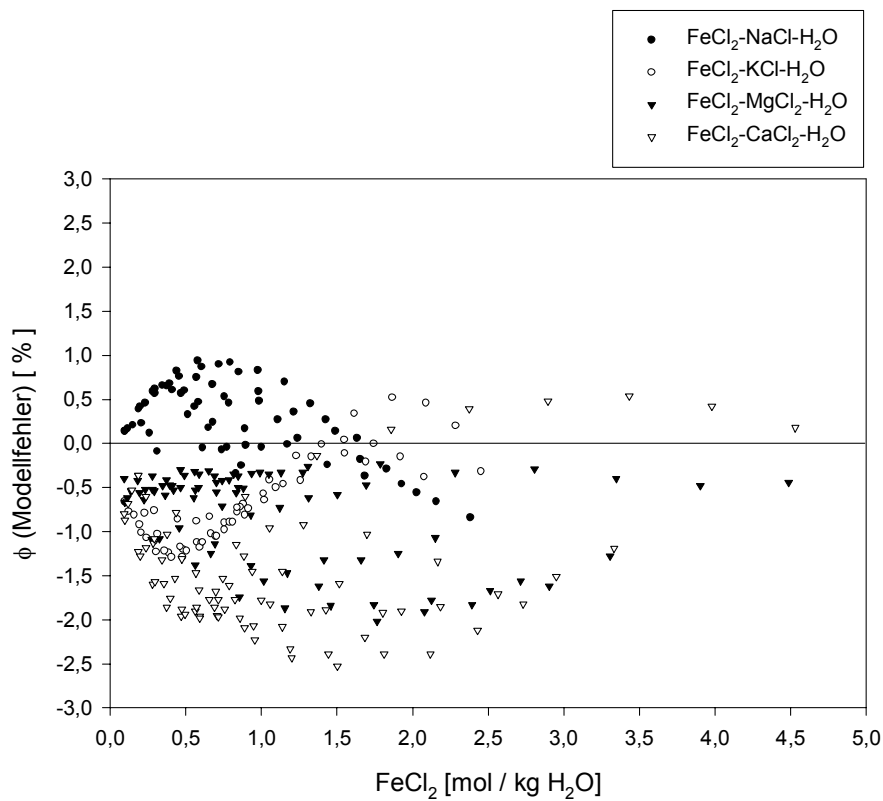


Abb. 2.5 Relativer Fehler osmotischer Koeffizienten, wenn die Anpassung von Pitzer-Parametern nach Gleichung (2.43) durchgeführt wird (Minimierung absoluter Fehler)

Aus Abbildung 2.5 ist ersichtlich, daß sich die relativen Fehler der rückgerechneten osmotischen Koeffizienten zwischen -2,5 und +1 % bewegen. Es ist auch deutlich zu erkennen, daß die Abweichungen nicht gleichmäßig um die Nulllinie verteilt sind.

Um diesen Mißstand entgegenzuwirken, wurde eine Fehlerfunktion verwendet, die die Minimierung der Summe aller relativen Fehler zum Ziel hat:

$$E_{\text{rel}} = \sum_n \left(\frac{B_{n,1}P_1}{Y_n} + \frac{B_{n,2}P_2}{Y_n} + \dots + \frac{B_{n,i}P_i}{Y_n} + \frac{A_n}{Y_n} - 1 \right)^2 \quad (2.44)$$

Wie nicht anders zu erwarten, erhält man mit dieser Fehlerfunktion andere Pitzer-Parameter als nach Gleichung (2.43). Warum wir uns für diese entschieden haben, wird deutlich, wenn man die folgende Abbildung betrachtet.

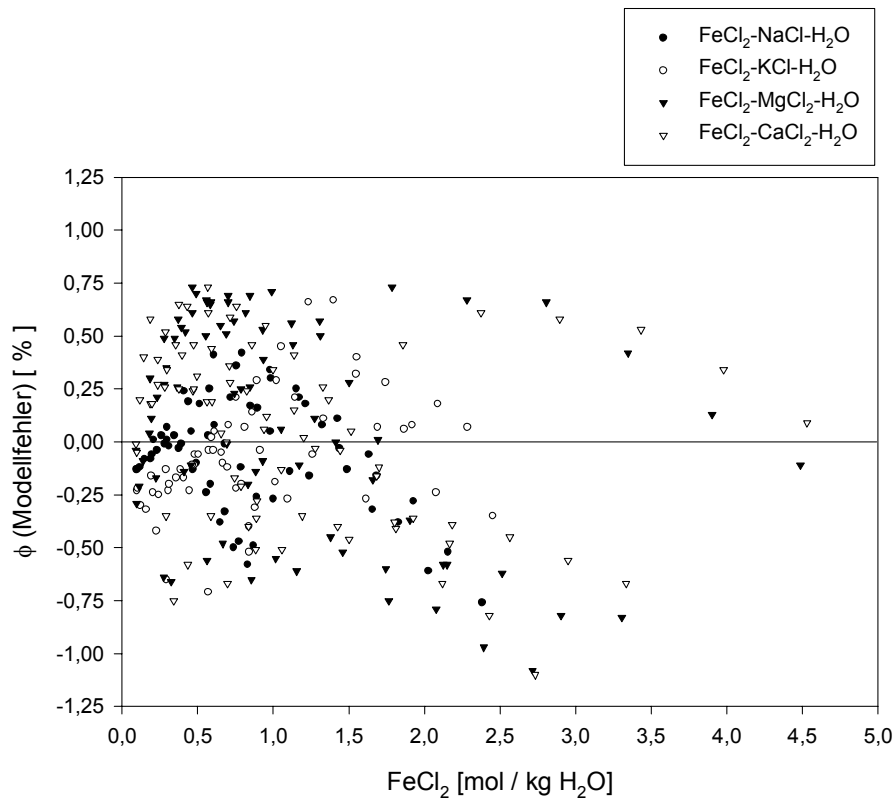


Abb. 2.6 Relativer Fehler osmotischer Koeffizienten, wenn die Anpassung von Pitzer-Parametern nach Gleichung (2.44) durchgeführt wird (Minimierung relativer Fehler)

Die relativen Fehler der rückgerechneten osmotischen Koeffizienten bewegen sich zwischen +0,75 und -1 % und sind gleichmäßiger um die Nulllinie herum verteilt. Die modellierten Löslichkeiten in gesättigten Systemen sind (mit zwei Ausnahmen) innerhalb der experimentellen Fehlergrenzen in beiden Fällen gleich. Weitere Einzelheiten können Kapitel 5 entnommen werden.

Differenzierung von Gleichung 2.44 nach jedem der i Pitzer-Parameter führt zu i Gleichungen mit i Unbekannten (nämlich den Pitzer-Parametern). Nach Gleichsetzen mit Null und Umformung kann man schreiben

$$\begin{bmatrix} \frac{\mathbf{B}_1 \mathbf{B}_1}{Y_1 Y_1} & \frac{\mathbf{B}_1 \mathbf{B}_2}{Y_1 Y_2} & \dots & \frac{\mathbf{B}_1 \mathbf{B}_n}{Y_1 Y_n} \\ \frac{\mathbf{B}_2 \mathbf{B}_1}{Y_2 Y_1} & \dots & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \frac{\mathbf{B}_n \mathbf{B}_1}{Y_n Y_1} & \dots & \dots & \frac{\mathbf{B}_n \mathbf{B}_n}{Y_n Y_n} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} P_1 \\ P_2 \\ \dots \\ P_n \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} Y \cdot \frac{\mathbf{B}_1}{Y_1} \\ Y \cdot \frac{\mathbf{B}_2}{Y_2} \\ \dots \\ Y \cdot \frac{\mathbf{B}_n}{Y_n} \end{bmatrix} \quad (2.45)$$

mit

$$\mathbf{B}_i = \begin{bmatrix} B_{1,i} & B_{2,i} & \dots & B_{n,i} \end{bmatrix} \quad (2.46)$$

$$\mathbf{Y} = \begin{bmatrix} (A_1 - Y_1) & (A_2 - Y_2) & \dots & (A_n - Y_n) \end{bmatrix} \quad (2.47)$$

Inversion der Matrix auf der linken Seite von Gleichung 2.45 und Multiplikation mit der rechten Seite ergibt den gesuchten Vektor der optimalen Pitzer-Parameter.

Zu Beginn wurden die binären Pitzer-Parameter $\beta^{(0)}$, $\beta^{(1)}$, $\beta^{(2)}$ und C^ϕ für die Wechselwirkungen ($\text{Fe}^{2+} - \text{Cl}^-$) und ($\text{Fe}^{2+} - \text{SO}_4^{2-}$) aus isopiesticen Daten angepaßt. Diese wurden in allen nachfolgenden Anpassungsschritten konstant gehalten. Alle ternären Pitzer-Parameter für Fe(II) - und dies gilt analog auch für Fe(III) - gelten also nur in Verbindung mit diesen binären Parametern und dürfen nicht unabhängig von diesen geändert werden. Danach wurden schrittweise ternäre Parameter (Θ_{ij} , Ψ_{ijk}) simultan für solche Subsysteme angepaßt, die zwei gemeinsame Kationen aufweisen. So wurden beispiels-

weise simultan alle isopiestic- und Löslichkeitsdaten für die Systeme Fe(II)-Na-Cl-H₂O und Fe(II)-Na-SO₄-H₂O ausgewertet, da der Parameter $\Theta_{\text{Fe(II),Na}}$ für beide Systeme gelten sollte.

2.6 Vorbemerkung zu den folgenden Kapiteln

Nach einigen Vorbemerkungen zur Chemie des Eisens im folgenden Kapitel folgen Beschreibungen der Ergebnisse zu Fe(III) (Kapitel 4, Seiten 35 ff.), Fe(II) (Kapitel 5, Seiten 45 ff.) und H₂S (Kapitel 6, Seiten 65 ff.). Die teils sehr umfangreichen Tabellen mit den experimentellen Daten sind im Anhang zu finden (Kapitel 10, Seiten 110 ff.).

3 Vorbemerkungen zur Chemie des Eisens

Vor dem Beginn der Ausführungen zu den im Rahmen dieses Vorhabens gewonnenen experimentellen Ergebnisse zum zweiwertigen- und dreiwertigen Eisen bedarf es einer längeren Vorbemerkung. Das Pitzer-Modell erlaubt es, Aktivitätskoeffizienten von gelösten Spezies bzw. Löslichkeiten von Mineralphasen in hochsalinaren Lösungen zu berechnen. Dazu ist es erforderlich, spezifische Wechselwirkungsparameter (sog. „Pitzer-Parameter“) zu bestimmen. Die Erfahrung zeigt, daß es ausreichend ist, Pitzer-Parameter für die Wechselwirkung mit denjenigen Spezies zu ermitteln, die das chemische Milieu der Lösung maßgeblich bestimmen. In Falle gesättigter Salzlösungen, wie sie natürlich in Salzstöcken auftreten können, sind dies Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Cl^- und SO_4^{2-} . Für die Behandlung von Meerwasser kann auch die Berücksichtigung von Carbonat notwendig werden.

Tritt ein Element in Form unterschiedlicher Spezies in Lösung auf, so müßte der Pitzer-Formalismus grundsätzlich auf jede einzelne dieses Spezies angewendet werden. Die Erfahrung zeigt, daß dies manchmal, aber nicht immer notwendig ist. Zwei Beispiele sollen dies verdeutlichen.

Zum einen ist seit langem bekannt, daß Magnesium und Calcium mit Chlorid einwertige Komplexe der Form MCl^+ ($\text{M} = \text{Mg}, \text{Ca}$) bilden. Wie stark ist diese Komplexbildung?

Um eine Vorstellung davon zu bekommen, machen wir eine einfache Abschätzung. Zunächst benötigt man die thermodynamische Stabilitätskonstante für einen Monochlorokomplex. Wir entscheiden uns für die Spezies CaCl^+ und entnehmen [20, 21] ohne zu hinterfragen.

$$\log K_{\text{CaCl}^+} = 0,42 \quad (3.1)$$

Eine Abschätzung ergibt, daß bei einer Chloridkonzentration von 0,0045 mol/l etwa 0,9 % des Gesamtcalciums in komplexierter Form vorliegt. Verzehnfacht man die Werte für Ionenstärke und Chloridkonzentration, so errechnet sich bereits ein Anteil von 5 %. Man läge in diesem Fall aber immer noch zwei Größenordnungen unter den Chloridkonzentrationen, die in gesättigten Lösungen der ozeanischen Salze zu finden sind. Das bedeu-

tet: in gesättigten Lösungen ozeanischer Salze, in denen die Chloridkonzentration Werte bis zu ca. 9 mol / kg Wasser erreichen kann, liegen bedeutende Anteile des Magnesiums und Calciums als Chlorokomplexe vor. Dennoch werden diese Spezies beim Einsatz des Pitzer-Formalismus' in der geochemischen Modellierung in der Regel nicht explizit berücksichtigt. Die Existenz von Monochlorokomplexen bildet sich als „starke Wechselwirkung“ in den verwendeten Pitzer-Parametern für Mg und Ca ab und braucht daher nicht explizit berücksichtigt zu werden, zumindest für die Rechnungen, die in diesem Zusammenhang interessieren. Man nehme allerdings auch zur Kenntnis, daß die Bildung des Monochlorokomplexes nicht zu einer Umladung der beteiligten Kationen führt, d. h., Mg und Ca bleiben kationisch, wenn auch mit einer geringeren Ladung.

Zum anderen ist bekannt, daß bestimmte Schwermetalle sehr stabile Komplexe mit Hydroxid, Chlorid, Sulfat oder Carbonat bilden. In stark chloridhaltigen Lösungen bildet etwa das Blei Chlorokomplexe der Zusammensetzung $PbCl_n^{(2-n)}$. Während einfache Löslichkeitsdiagramme noch mit einem komplexfreien Parametersatz modelliert werden können, können komplizierte Auslaugreaktionen zwischen bleihaltigen Abfällen und hochsalinaren Lösungen nur noch nachvollzogen werden, wenn man den einzelnen Chlorokomplexen des Bleis explizit Pitzer-Parameter zuweist [7]. Man beachte, daß in diesem Fall das Blei durch die Komplexbildung mit Chlorid umgeladen werden kann, das heißt, in Lösungen mit hohem Chloridgehalt liegt es nicht mehr kationisch vor. Dieser Umstand bewirkt, daß für die Betrachtung des Bleis in solchen Lösungen bestimmte Anion-Anion-Wechselwirkungen samt der dazugehörigen Pitzer-Parameter berücksichtigt werden müssen, die bei einem komplexfreien Pitzer-Ansatz überhaupt nicht auftauchen. Möglicherweise ist es auf den Umstand zurückzuführen, daß im Falle des Magnesiums und des Calciums keine Umladung stattfindet, daß die Komplexbildung in den „komplexfreien“ Pitzer-Parametern für Mg und Ca „versteckt“ werden kann.

Folglich kann der Umgang mit Komplexen in Bezug auf die Modellierung mittels des Pitzer-Formalismus' unter den Begriffen „Ignorieren“ und „Implementieren“ zusammengefaßt werden.

Im Falle des zwei- und dreiwertigen Eisens stellt sich die Situation folgendermaßen dar.

Zweiwertiges Eisen ist bezüglich seiner Komplexchemie ähnlich einzustufen wie Magnesium und Calcium. Abbildung 3.1 zeigt das Ergebnis einer einfachen Modellrechnung. Über den gesamten betrachteten Bereich bleibt das freie Eisen-Kation die dominierende Spezies.

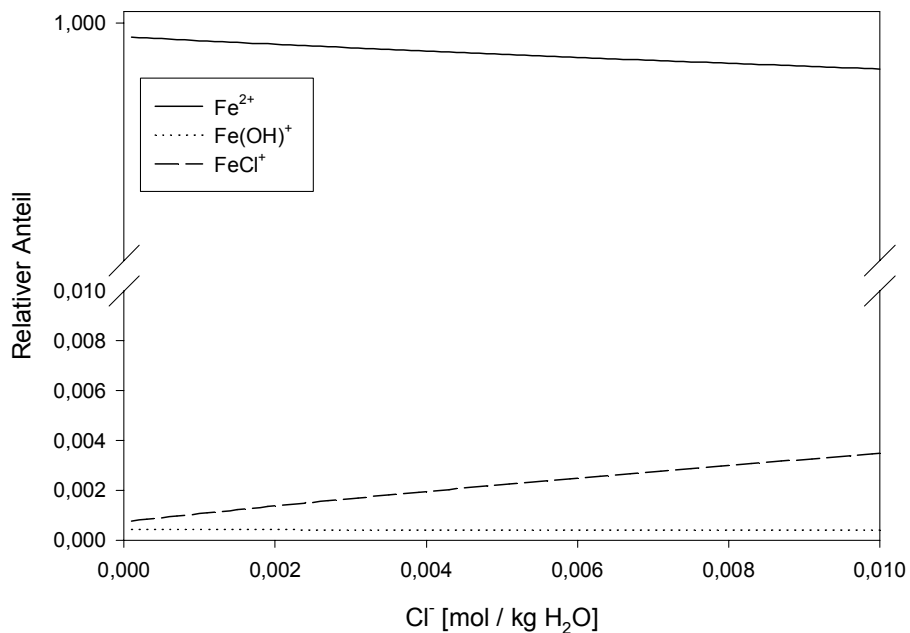


Abb. 3.1 Speziation des zweiwertigen Eisens in NaCl-Lösung. Randbedingungen: $\text{FeCl}_2(\text{Gesamt}) = 0,001 \text{ mol}$, $\text{H}_2\text{O} = 1 \text{ kg}$, $\text{NaCl} = 0 \dots 0,01 \text{ mol}$. Das freie Eisenkation bleibt über den gesamten betrachteten Bereich die dominierende Spezies.

Im Vergleich dazu ist in Abbildung 3.2 die Speziation des dreiwertigen Eisens unter sonst gleichen Randbedingungen dargestellt. Man erkennt, daß das dreiwertige Eisen ganz überwiegend in Form von Hydroxokomplexen vorliegt.

Beide Modellrechnungen geben aufgrund der zugrundegelegten, niedrigen Chloridkonzentrationen nicht exakt die Situation wieder, die in gesättigten Salzlösungen des ozeanischen Systems herrscht. In beiden Fällen wird der Anteil an Chlorokomplexen steigen. Im Falle des dreiwertigen Eisens werden aber selbst bei einer 1 M Chlorid-Lösung die

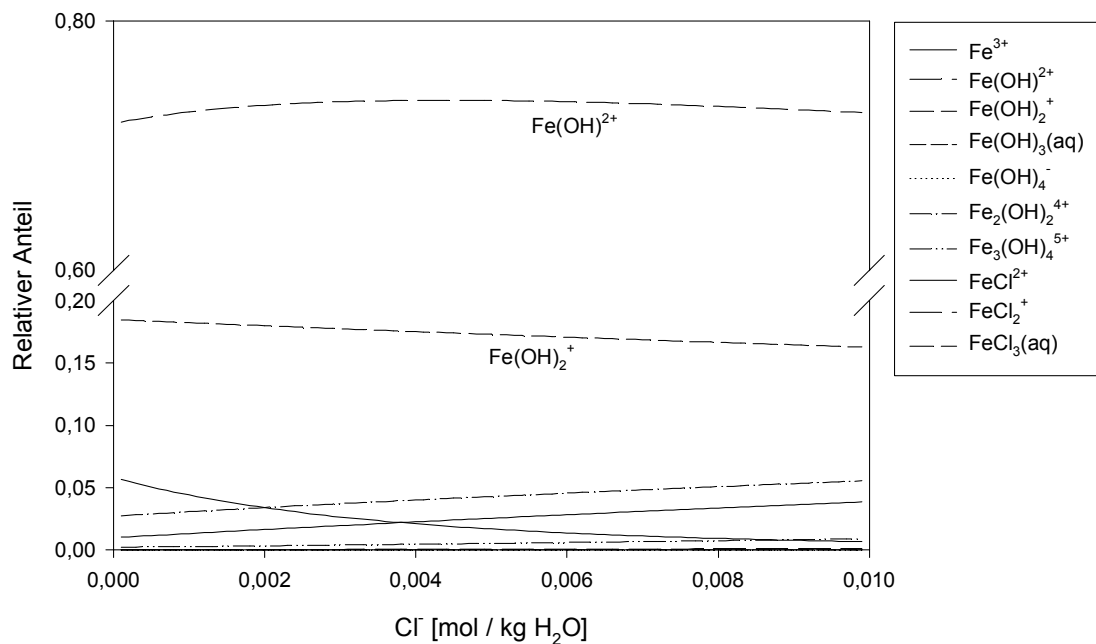


Abb. 3.2 Speziation des dreiwertigen Eisens in NaCl-Lösung. Randbedingungen: $\text{FeCl}_3(\text{Gesamt}) = 0,001 \text{ mol}$, $\text{H}_2\text{O} = 1 \text{ kg}$, $\text{NaCl} = 0 \dots 0,01 \text{ mol}$. Das freie Eisenkation ist nur von untergeordneter Bedeutung. Das dreiwertige Eisen liegt überwiegend in Form von Hydroxokomplexen vor.

Hydroxokomplexe den dominierenden Anteil an Eisen-Spezies stellen. Dazu sollte angemerkt werden, daß die errechneten pH-Werte bei den oben dargestellten Modellrechnungen im Falle des zweiwertigen Eisens ca. 6,5, im Falle des dreiwertigen Eisens ca. 3,0 betragen. Eine andere Abschätzung ergibt, daß bei einem pH von Eins bereits ca. 6 % des dreiwertigen Eisens in komplexierter Form vorliegen. Vereinfachend läßt sich daher sagen, daß die Chemie des dreiwertigen Eisens am ehesten dann mit einem komplex-freien Pitzer-Parametersatz beschrieben werden kann, wenn die interessierenden Lösungen sehr sauer sind.

Im Rahmen dieses Projektes und bei der Berechnung von Pitzer-Parametern wurde das Vorhandensein von Komplexen mit zwei- und dreiwertigem Eisen also „ignoriert“. Im Falle des dreiwertigen Eisens bedeutet dies, daß der entwickelte Parametersatz nicht bei pH-Werten über Zwei angewendet werden kann. Bei der Berechnung von Pitzer-Parametern wurde so getan, als läge das gesamte Eisen als Fe^{3+} vor.

Die Erweiterung des hier entwickelten Parametersatzes für Fe(III) für neutrale und basische Lösungen erfordert ein Vorgehen ähnlich dem von Hagemann bei der Untersuchung des Bleis [7]. Konkret bedeutet dies, daß die Speziation des Eisens in Mischlösungen der ozeanischen Salze durch unabhängige Verfahren gemessen und die so gewonnenen Daten bei der Berechnung eines „komplexen“ Parametersatzes simultan mit allen bisher beschafften Daten ausgewertet werden müssen.

4 Fe(III)

Alle in diesem Kapitel für Systeme mit Fe(III) aufgeführten isopiestic Messungen wurden, soweit nicht anders aufgeführt, im Rahmen eines Unterauftrages am Institut für Chemie der St-Petersburger Universität (USP) durchgeführt.

4.1 Fe(III)-SO₄-H₂O

Reine Fe(III)-Sulfat-Lösungen lassen sich wegen der starken Hydrolyse neigung des dreiwertigen Eisens nur schwer untersuchen bzw. führen unter Umständen zu schwer interpretierbaren Resultaten. Durch das Ansäuern mit Schwefelsäure läßt sich die Bildung von Hydroxokomplexen des Eisens zurückdrängen. Da hierdurch dem Wasser keine weitere flüchtige Komponente zugefügt wird, ist die isopiestic Untersuchung des Systems Fe₂(SO₄)₃ - H₂SO₄ - H₂O möglich.

Insgesamt wurden in diesem System 266 Datenpunkte in 19 Isoaktivitätslinien bestimmt. Theoretisch wäre es möglich, anhand der so gewonnenen Daten, Pitzer-Parameter für die Wechselwirkungen des dreiwertigen Eisens mit H⁺, SO₄²⁻ und HSO₄⁻ zu bestimmen. Allerdings ist dies nicht trivial, da bei der Berechnung für jeden Datenpunkt neben der (gemessenen, also bekannten) Wasseraktivität das Dissoziationsgleichgewicht zwischen Hydrogensulfat und Sulfat mitberücksichtigt werden muß. Da die Bedeutung dieser Wechselwirkungsanteile für relevante Lösungen im Nahbereich von Endlagern als gering einzustufen ist, wurde im Rahmen dieses Projektes jedoch darauf verzichtet, dafür ein iteratives Verfahren zu entwickeln. Es ist jedoch möglich, so ein Verfahren zu entwickeln, und die in Tabelle 10.1 (Seite 110) aufgeführten Daten können dann verwendet werden.

Diese Ergebnisse stimmen nicht mit den publizierten Daten von Majima und Awakura überein [23]. Zwei Gründe bestärken uns in der Ansicht, daß die hier präsentierten Daten besser sind. Zum Einen wurden sowohl für Fe₂(SO₄)₃ als auch für H₂SO₄ je zwei voneinander unabhängige Stammlösungen verwendet (die im Falle des Eisensulfates auch exakt stöchiometrische Zusammensetzung hatten). Zum Anderen liegen die Ergebnisse von Majima und Awakura nur in grafischer Form vor und es liegt die Vermutung nahe,

daß die Achsenskalierungen falsch sind. Mit einem Faktor von Zwei wären die Daten von Majima und Awakura vergleichbar mit den in Tabelle 10.1 aufgelisteten Werten. Eine Beschaffung der publizierten Ergebnisse in numerischer Form war nicht möglich.

Jede der 19 ermittelten Isoaktivitätslinien kann mittels eines Polynoms zweiten Grades in guter Näherung auf einen Schwefelsäuregehalt von Null extrapoliert werden. Das Ergebnis ist in Tabelle 10.2 (Seite 119) dargestellt. Die so gewonnenen Zusammensetzungen entsprechen theoretischen, so nicht realisierbaren Lösungen von nicht-hydrolysiertem, dreiwertigen Eisen in einer neutralen Lösung. Anhand dieser Daten wurden die in Tabelle 4.1 aufgeführten Pitzer-Parameter berechnet.

Tab. 4.1 Pitzer-Parameter für das System Fe(III)-SO₄-H₂O

| | |
|---------------|----------|
| $\beta^{(0)}$ | 0,59625 |
| $\beta^{(1)}$ | 19,67406 |
| $\beta^{(2)}$ | 74,06636 |
| C | -0,00659 |
| C^ϕ | -0,03227 |
| alpha-1 | 1,559 |
| alpha-2 | 5,268 |

Der $\beta^{(1)}$ - Parameter wirkt maßgeblich auf die Lage des Minimums der Modellkurve für den osmotischen Koeffizienten als Funktion der Salzkonzentration bzw. auf Abschnitte davor und dahinter. Da keine Daten für Fe(III)-Konzentrationen kleiner als 0,6 mol / kg vorliegen, erfaßt der durch die Anpassung abgedeckte Konzentrationsbereich nur Werte, die darüber liegen. Es kann keine Aussage darüber gemacht werden, wie gut die dargestellten Parameter osmotische Koeffizienten für kleinere Fe(III)-Konzentrationen abbilden können.

Der $\beta^{(2)}$ - Parameter wirkt sich auf den Abschnitt für Konzentrationen kleiner als 0,1 Mol / kg H₂O aus. Um zu gewährleisten, daß die berechneten osmotischen Koeffizienten für sehr kleine Konzentrationen gegen Eins streben, wurden den experimentellen Daten aus Tabelle 10.2 „künstliche Datenpunkte“ hinzugefügt. Dazu wurde folgendermaßen vorgegangen. Zunächst wurden die Komplexbildungskonstanten für Fe(OH)²⁺,

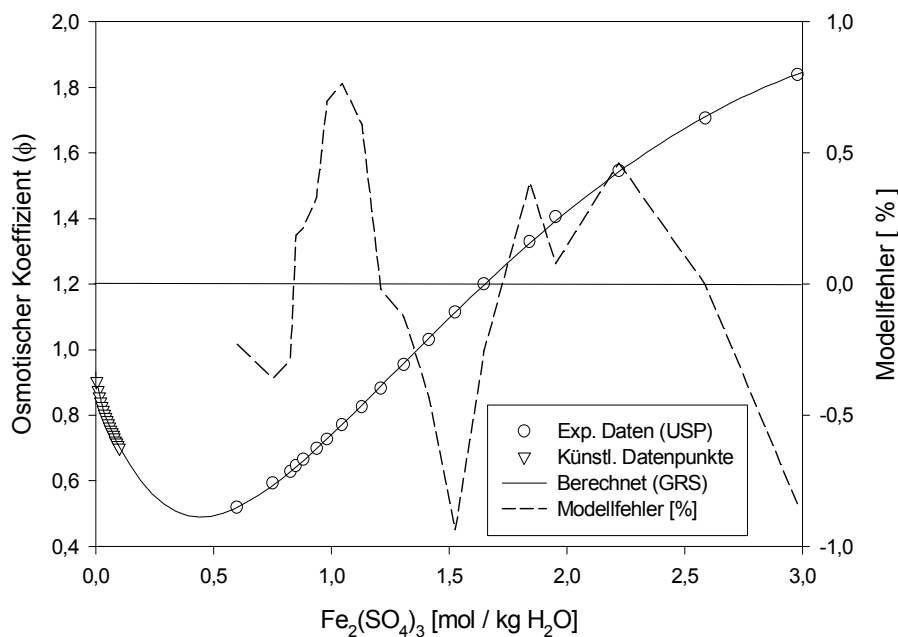


Abb. 4.1 Osmotische Koeffizienten im System Fe(III)-SO₄-H₂O. Die hier dargestellten experimentellen Daten wurden durch Extrapolation auf eine Schwefelsäurekonzentration = Null der Isoaktivitätslinien aus Tabelle 10.1 berechnet.

Fe(OH)₂⁺, Fe(OH)₃(aq), Fe(OH)₄⁻, Fe₂(OH)₂⁴⁺, Fe₃(OH)₄⁵⁺, FeCl²⁺, FeCl₂⁺, FeCl₃(aq), FeSO₄⁺ und Fe(SO₄)₂⁻ der thermodynamischen Datenbasis von NAGRA/PSI entnommen [24], in Freie Gibbs'sche Standardbildungsenthalpien für diese Spezies umgerechnet und in die für dieses Projekt entwickelte Datenbasis für CHEMAPP eingefügt. Dann wurde für ebenso viele Konzentrationen zwischen 0 und 0,1 mol/kg der osmotische Koeffizient berechnet wie experimentelle Daten vorlagen und diesen zugefügt. Die mit dem ermittelten Parametersatz rückgerechneten osmotischen Koeffizienten sind mit in Tabelle 10.2 aufgeführt.

Für eine befriedigende Anpassung war es erforderlich, auch die Parameter α_1 und α_2 zu variieren (vgl. Seite 18). Dies ist zwar ungewöhnlich, war jedoch auch bei der Berechnung von Pitzer-Parametern für die Elemente Blei und Zink notwendig - beides Elemente, die in wässriger Lösung starke Komplexe mit Chlorid und Hydroxid bilden. Eine grafische Darstellung der Anpassung erfolgt in Abbildung 4.1. Es wird ausdrücklich darauf hingewiesen, daß der ermittelte Parametersatz für dieses System dennoch nur für den Konzentrationsbereich exakt gilt, für den experimentelle Daten vorliegen. Aktivitäts- und Spe-

zationsberechnungen bei niedrigeren Konzentrationen, und damit höheren pH-Werten, erfordern weitere Untersuchungen bei kleinen Fe-Konzentrationen unter Hinzunahme von Speziationsbestimmungen.

4.2 Fe(III)-Cl-H₂O

Eine Unterdrückung der Hydrolyse des Eisens ist hier nicht möglich, da eine Zugabe von Salzsäure zur Ausgasung von HCl führen und die isopiestic Messung damit verfälschen würde. Auch ohne Säurezusatz führt der mit zunehmender FeCl₃-Konzentration sinkende pH-Wert zu HCl-Ausgasung. Es stellte sich heraus, daß die kritische FeCl₃-Konzentration, ab der sich die Verflüchtigung von HCl signifikant auswirkt, bei 1,67 mol/kg liegt. Folglich wurden alle Datenpunkte mit höheren FeCl₃-Konzentrationen für die Berechnung von Pitzer-Parametern verworfen.

Für den betrachteten FeCl₃-Konzentrationsbereich ergibt sich eine gute Übereinstimmung mit publizierten Daten von Susarev und Proko'feva [25].

Eine Anpassung von Pitzer-Parametern an die in Tabelle 10.3 (Seite 120) aufgeführten Daten gelang, ohne daß die Parameter α_1 und α_2 in die Anpassung mit einbezogen werden mußten. Künstliche Datenpunkte wurden für dieses System für Eisengesamtkonzentrationen zwischen 0 und 0,001 M erzeugt. Dazu wurde genauso vorgegangen, wie im vorigen Kapitel für das System Fe(III)-SO₄-H₂O beschrieben. Die Werte für die optimierten Pitzer Parameter sind in untenstehender Tabelle 4.2 aufgeführt. Abbildung 4.2 faßt experimentelle Daten und Modellierung zusammen. Auf eine Darstellung der künstlichen Datenpunkte wurde aus skalierungstechnischen Gründen verzichtet.

Tatsächlich darf die im Vergleich zum experimentellen Fehler im osmotischen Koeffizienten gute Anpassung nicht darüber hinwegtäuschen, daß „nackte“ Fe³⁺-Kationen (für die hier Pitzer-Parameter berechnet wurden) in den untersuchten Lösungen keinesfalls vorgelegen haben können. Der niedrige pH-Wert bzw. die bei Durchführung der Experimente beobachtete Verflüchtigung von HCl-Gas bei FeCl₃-Konzentrationen größer als 1,67 M weist auf die Bildung von Hydroxokomplexen hin. Den Einfluß, den die Komplexbildung des dreiwertigen Eisens auf den osmotischen Koeffizienten hat, ist in den angepaßten Koeffizienten „versteckt“.

Tab. 4.2 Pitzer-Parameter für das System Fe(III)-Cl-H₂O

| | |
|---------------|----------|
| $\beta^{(0)}$ | 0,54404 |
| $\beta^{(1)}$ | 6,12666 |
| $\beta^{(2)}$ | 91,13445 |
| C | -0,01814 |
| C^ϕ | -0,06284 |
| alpha-1 | 2 |
| alpha-2 | 12 |

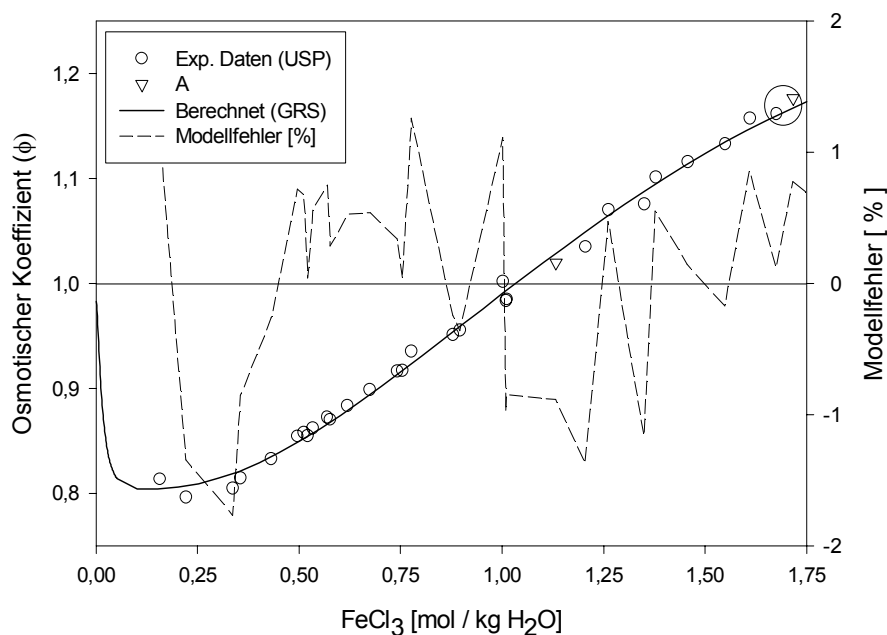


Abb. 4.2 Osmotische Koeffizienten im System Fe(III)-Cl-H₂O. Die eingekreisten Datenpunkte wurden nicht in die Parameteranpassung miteinbezogen. A = [25].

Der Datenpunkt mit der kleinsten Fe-Konzentration (der erste in der Datentabelle) hat auf den Verlauf der Modellkurve (damit auch auf die angepaßten Pitzer-Parameter) in Richtung auf eine Konzentration von Null einen beträchtlichen Einfluß. Deshalb sei an dieser Stelle nochmals, wie schon beim System Fe(III)-SO₄-H₂O, darauf hingewiesen, daß der berechnete Kurvenverlauf für kleine Konzentrationen absolut spekulativ ist und weiterer Experimente bedarf.

4.3 Fe(III)-Na-Cl-H₂O und Fe(III)-K-Cl-H₂O

Für beide Systeme wurden in isopiastischen Versuchen insgesamt je 97 Datenpunkte in je 10 Isoaktivitätslinien bestimmt. Im Falle des Systems mit Na sind die Isoaktivitätslinien fast linear; die größten Abweichungen von der Linearität ergaben sich bei den Messungen mit den höchsten Konzentrationen. Im System mit Kalium wichen die gemessenen Linien hingegen deutlich von der Linearität ab. Vermutlich durch Hydrolyse traten im System mit Na in insgesamt neun Proben, im System mit K in insgesamt acht Proben leichte Trübungen der Lösungen auf. Diese Daten sind in den beiden Tabellen 10.4 (Seite 123) und 10.5 (Seite 130) kursiv dargestellt und wurden nicht für die Parameteranpassung berücksichtigt. Bei der grafischen Auftragung fielen diese Punkte allerdings nicht weiter auf, weswegen auf eine spezielle Markierung in den Abbildungen verzichtet wurde.

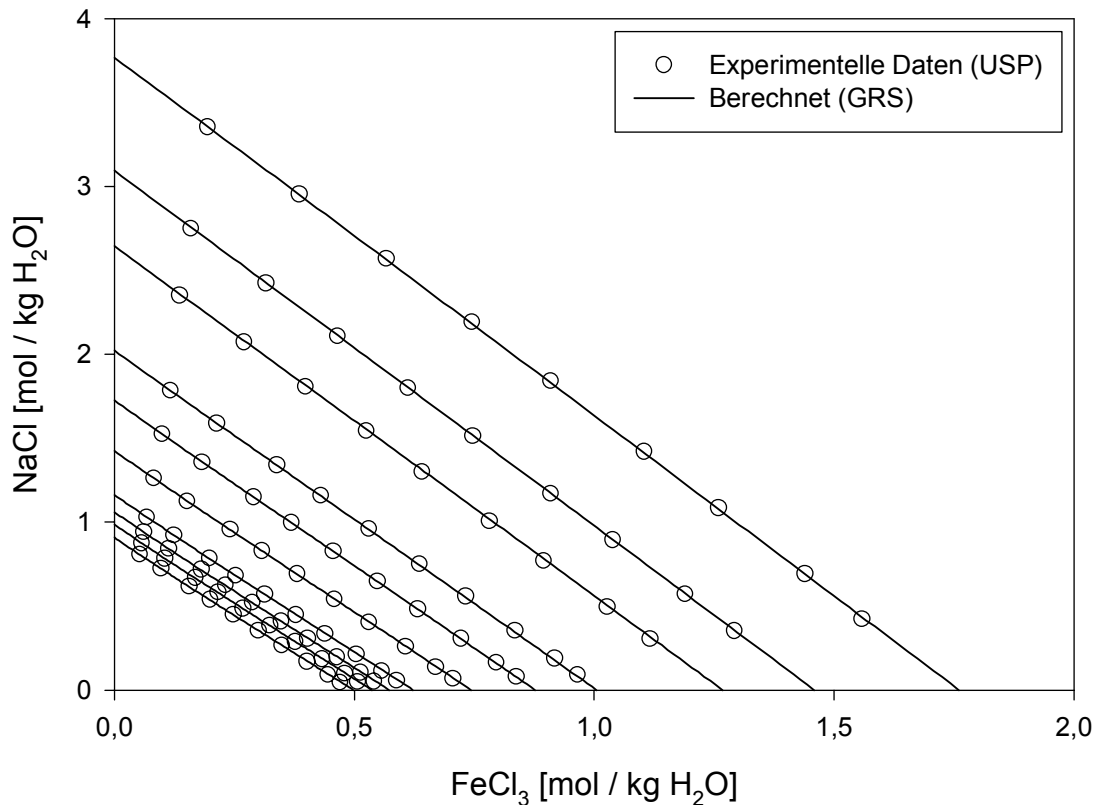


Abb. 4.3 Isoaktivitätslinien im System Fe(III)-Na-Cl-H₂O

Den Abbildungen 4.3 und 4.4 ist zu entnehmen, daß die jeweils isoaktiven Salzkonzentrationen in den Systemen durch die Modellierung gut wiedergegeben werden. Bestehende Abweichungen sind nicht größer als die Meßgenauigkeiten für die Konzentrationen. Tabelle 10.4 und 10.5 ist jedoch zu entnehmen, daß die jeweils berechneten osmotischen Koeffizienten in Bezug auf deren Meßfehler signifikant von den Gemessenen abweichen.

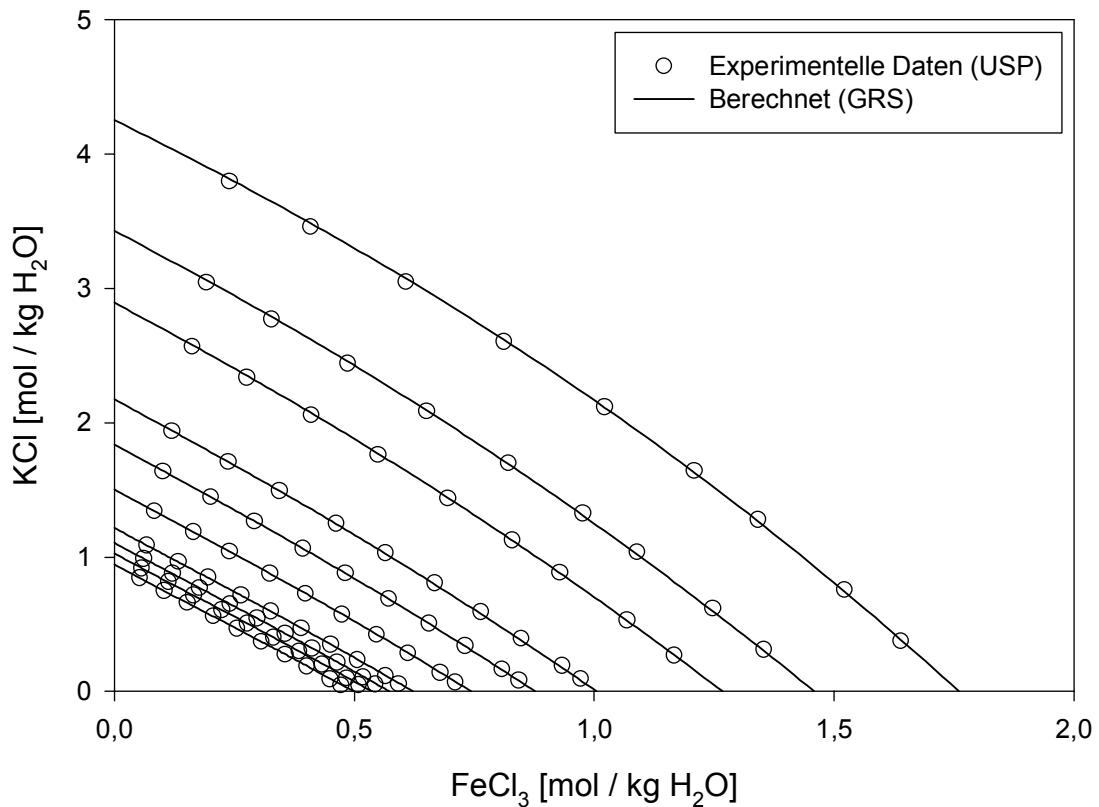


Abb. 4.4 Isoaktivitätslinien im System Fe(III)-K-Cl-H₂O

Unter Zugrundelegung der für das System Fe(III)-Cl-H₂O berechneten binären Pitzer-Parameter aus Tabelle 4.2 wurden für die Systeme Fe(III)-Na-Cl-H₂O und Fe(III)-K-Cl-H₂O die in Tabelle 4.3 folgenden ternären Pitzer-Parameter angepaßt.

Tab. 4.3 Ternäre Pitzer-Parameter für die Systeme Fe(III)-Na-Cl-H₂O und Fe(III)-K-Cl-H₂O

| | |
|-------------------------------|----------|
| $\Theta_{\text{Fe(III)-Na}}$ | 0,24539 |
| $\Psi_{\text{Fe(III)-Na-Cl}}$ | -0,02741 |
| $\Theta_{\text{Fe(III)-K}}$ | 0,14924 |
| $\Psi_{\text{Fe(III)-K-Cl}}$ | -0,03579 |

4.4 Fe(III)-Mg-Cl-H₂O und Fe(III)-Ca-Cl-H₂O

Für die Systeme Fe(III)-Mg-Cl-H₂O und Fe(III)-Ca-Cl-H₂O wurden in isopiesticen Versuchen je insgesamt 77 Datenpunkte in je 7 Isoaktivitätslinien bestimmt. In keinem von beiden Systemen gab es getrübe Lösungen. Die Meßergebnisse sind in den Tabellen 10.6 (Seite 137 ff.) und 10.7 (Seite 142 ff.) zusammengefaßt.

Abbildungen 4.5 und 4.6 ist zu entnehmen, daß die ermittelten Isoaktivitätslinien fast linear sind. Dennoch fällt es auf, daß in beiden Systemen die Meßdaten mehr streuen als in den beiden Systemen mit Na und K. Wie auch in den Systemen mit Na und K, werden die jeweils experimentell bestimmten, isoaktiven Konzentrationen durch die Rechnung gut wiedergegeben, während die berechneten osmotischen Koeffizienten in Bezug auf deren Meßfehler signifikant von den Gemessenen abweichen.

Unter Zugrundelegung der für das System Fe(III)-Cl-H₂O berechneten binären Pitzer-Parameter aus Tabelle 4.2 wurden für die Systeme Fe(III)-Mg-Cl-H₂O und Fe(III)-Ca-Cl-H₂O die in Tabelle 4.4 aufgeführten ternären Pitzer-Parameter angepaßt.

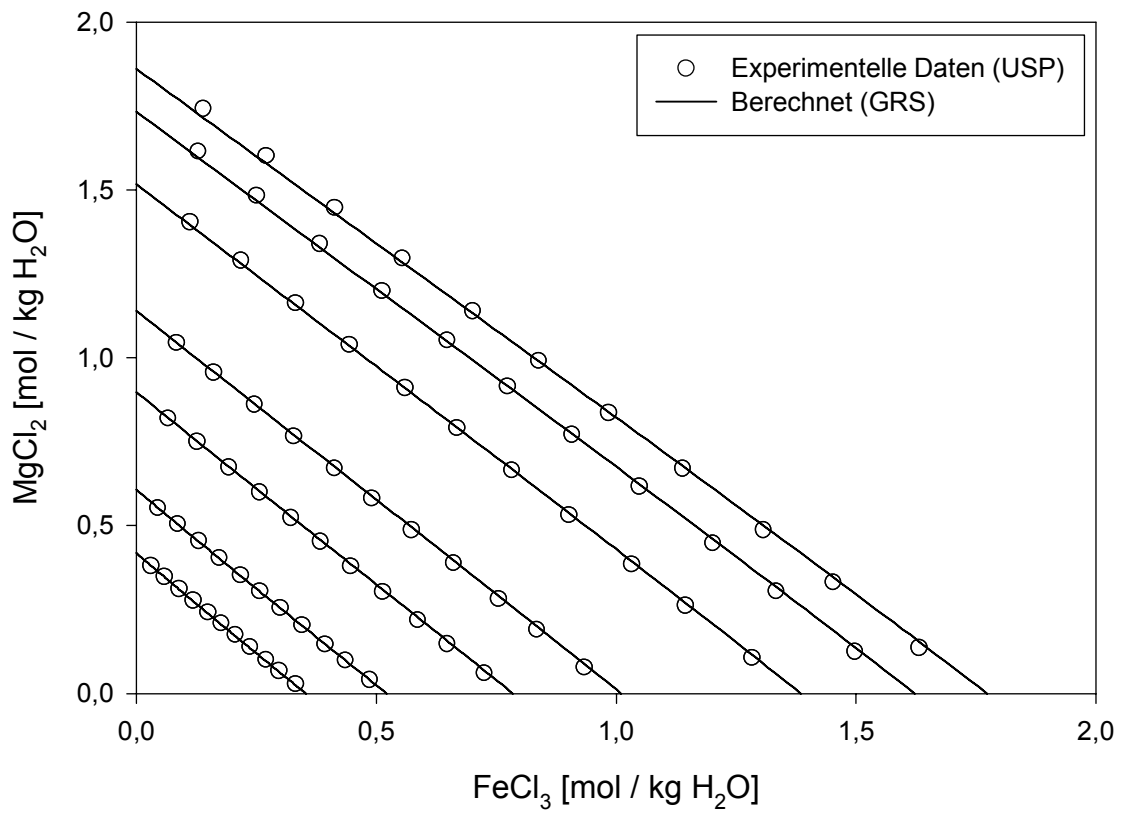


Abb. 4.5 Isoaktivitätslinien im System Fe(III)-Mg-Cl-H₂O

Tab. 4.4 Ternäre Pitzer-Parameter für die Systeme Fe(III)-Mg-Cl-H₂O und Fe(III)-Ca-Cl-H₂O

| | |
|-------------------------------|----------|
| $\Theta_{\text{Fe(III)-Mg}}$ | 0,15380 |
| $\Psi_{\text{Fe(III)-Mg-Cl}}$ | -0,07715 |
| $\Theta_{\text{Fe(III)-Ca}}$ | 0,16291 |
| $\Psi_{\text{Fe(III)-Ca-Cl}}$ | -0,04910 |

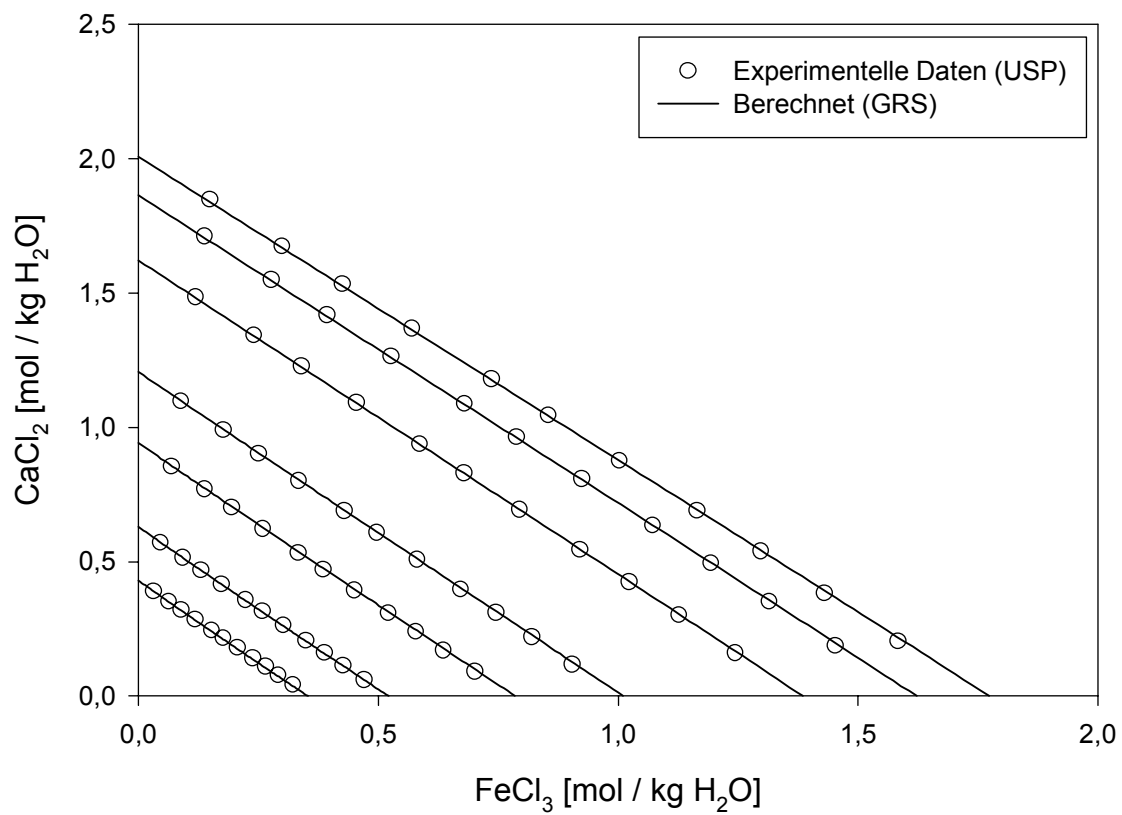


Abb. 4.6 Isoaktivitätslinien im System Fe(III)-Ca-Cl-H₂O

5 Fe(II)

Fast alle in diesem Kapitel für Systeme mit Fe(II) aufgeführten isopiestic Messungen wurden im Rahmen eines Unterauftrages am Institut für Chemie der St-Petersburger Universität (USP) durchgeführt.

5.1 Fe(II)-Cl-H₂O

Ein Teil der isopiestic Daten für das binäre System Fe(II)-Cl-H₂O wurden der Literatur entnommen. Die in Tabelle 10.8 (Seite 147) zusammengefaßten Daten für das binäre System stammen aus Reihen, in denen jeweils ein ternäres System untersucht wurde.

Anmerkungen zu den Daten in Tabelle 10.8: Ein Wertepaar aus [26] ($m = 0,1$ mol FeCl₂ / kg H₂O) sowie alle Daten aus [30] wurden aus der Datenmenge ausgeschlossen. Zwei Wertepaare aus [29] wurden ebenfalls aus der Auswertung ausgeschlossen ($m = 0,172$ und $m = 0,270$). In allen Fällen fielen die betreffenden Datenpunkte extrem aus den letztlich für die Berechnung von Pitzer-Parametern verwendeten Daten heraus. Der Fehler in der Konzentration des Standards bei den Daten aus [26] wurde nach Maßgabe der eigenen Erfahrungen geschätzt.

Für die in Tabelle 10.8 angegebenen Daten ergeben sich folgende Pitzer-Parameter:

Tab. 5.1 Pitzer-Parameter für das System Fe(II)-Cl-H₂O

| | |
|---------------|----------|
| $\beta^{(0)}$ | 0,37324 |
| $\beta^{(1)}$ | 1,13499 |
| C | -0,00761 |
| C^ϕ | -0,02153 |
| alpha-1 | 2,0 |
| alpha-2 | 12,0 |

Abbildung 5.1 stellt die experimentellen Daten und ihre Modellierung zusammen. Gemessen an den Meßfehlern im osmotischen Koeffizienten bestehen signifikante Abweichungen zwischen exp. Daten und Modellierung. Dennoch kann die Übereinstimmung der Modellkurve mit den Meßdaten als befriedigend bezeichnet werden.

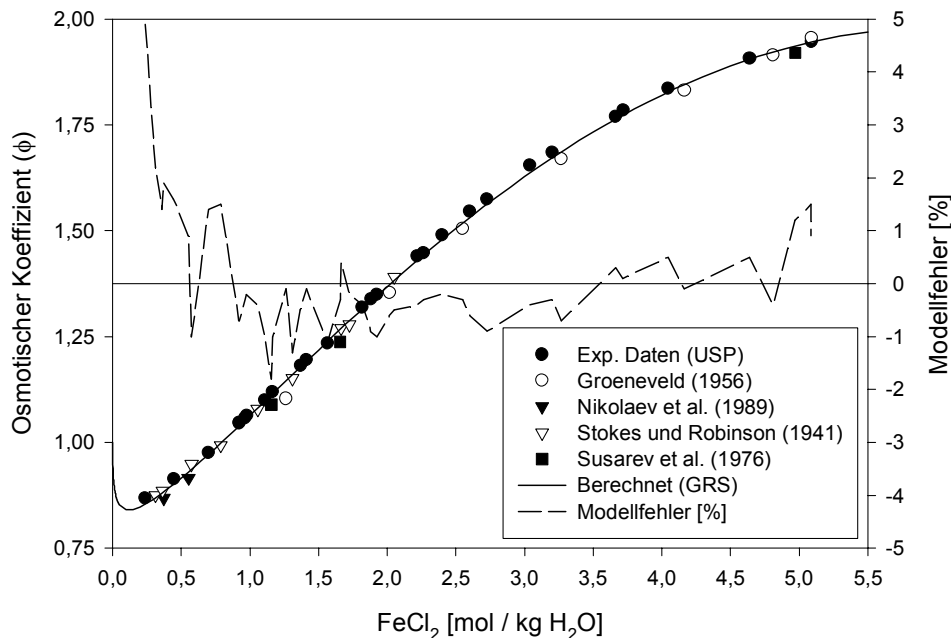


Abb. 5.1 Osmotische Koeffizienten im System $\text{Fe(II)-Cl-H}_2\text{O}$. Groeneveld (1956) = [27], Nikolaev et al. (1989) = [29], Stokes und Robinson (1941) = [26], Susarev et al. (1976) = [28].

In Tabelle 5.2 sind die gesammelten Daten für die Sättigungskonzentration von $\text{FeCl}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ aufgelistet. Für Meßdaten der GRS sind Labornummern angegeben, durch die bei Bedarf Zugriff auf experimentelle Details der jeweiligen Versuche und der durchgeführten Messungen besteht. Die Fehler für die Literaturwerte wurden unter der Annahme abgeschätzt, daß die Meßgenauigkeit einem Zähler der letzten angegebenen Stelle für jene Daten entspricht, aus denen die Konzentration berechnet wurde.

Tab. 5.2 Sättigungskonzentration von $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ in reinem Wasser bei 298,15 K und die daraus berechnete Löslichkeitskonstante

| FeCl_2 [mol / kg H_2O] | Fehler [mol / kg H_2O] | Ref. |
|--|---|-----------|
| 5,087 | 0,002 | [46] |
| 5,175 | 0,003 | [47] |
| 5,044 | 0,002 | [46] |
| 5,175 | 0,002 | [37] |
| 5,15 | 0,04 | GRS 23564 |
| 5,01 | 0,01 | GRS 23615 |
| 5,13 | 0,04 | GRS 23711 |
| Mittelwert: 5,11 | | |
| Standardabweichung: 0,07 | | |
| Berechneter Wert: 5,11 | | |
| $\ln K = 6,9416 \pm 0,06$ | | |

Die Berechnung der Löslichkeitskonstanten erfolgte mit Hilfe der binären Pitzer-Parameter für das System Fe(II)-Cl- H_2O für eine Konzentration von 5,11 mol/kg H_2O . Die Berechnung des Fehlers erfolgte durch Variation der Sättigungskonzentration um die angegebene Schwankungsbreite.

5.2 Fe(II)- SO_4 - H_2O

Bei den Daten in Tabelle 10.9 (Seite 151) handelt es sich um interpolierte Daten (daher die „runden“ Werte für die Konzentrationen aus [30]). Es gelang nicht, die primären Meßdaten zu beschaffen. Daher liegen auch keine isopiestic Konzentrationen des verwendeten Standards vor. Der osmotische Koeffizient für $m = 1$ wurde nicht in die Auswertung aufgenommen. Ein Datenpunkt aus [32] für eine gesättigte Lösung von FeSO_4 wurde übernommen, ein weiterer, ebenfalls für eine gesättigte Lösung, jedoch deutlich abweichend, wurde von der Auswertung ausgenommen [33]. Für Daten aus der GRS sind Prüffakten- und Teilversuchsnummer angegeben. Von der Auswertung ausgeschlossen wurden Daten aus [29]. Die Fehler für die Literaturwerte wurden unter der Annahme abgeschätzt, daß die Meßgenauigkeit einem Zähler der letzten angegebenen Stelle für jene Daten entspricht, aus denen die Konzentration berechnet wurde (Nach eigenen Erfah-

rungen zu urteilen, dürfte der tatsächliche Fehler größer sein). Für Konzentrationen kleiner als 0,1 M ist der $\beta^{(2)}$ - Parameter wichtig. Für diesen Konzentrationsbereich liegen keine Daten vor. Eine Anpassung von $\beta^{(2)}$ ist daher nicht möglich bzw. führt zu unsinnigen Werten (bei niedrigen Konzentrationen oszillatorische Annäherung der Modellkurve an den Wert Eins). In Anlehnung an [32] und [34] wurde ein Wert von -42 gesetzt. Für die in Tabelle 10.9 angegebenen Daten ergeben sich damit für die anderen Pitzer-Parameter die in Tabelle 5.3 aufgeführten Werte:

Tab. 5.3 Pitzer-Parameter für das System Fe(II)-SO₄-H₂O

| | |
|---------------|---------------|
| $\beta^{(0)}$ | 0,28863 |
| $\beta^{(1)}$ | 2,70661 |
| $\beta^{(2)}$ | -42 (gesetzt) |
| C | 0,00187 |
| C^ϕ | 0,00748 |
| alpha-1 | 1,4 |
| alpha-2 | 12,0 |

Die folgende Abbildung 5.2 stellt die experimentellen Daten und ihre Modellierung zusammen. Es ist zu ersehen, daß die Anpassung der Pitzer-Parameter an die experimentellen Daten nicht zu befriedigenden Resultaten führt. Zu der Literaturstelle [32] ist anzumerken, daß dort nicht die primären Labordaten, sondern auf „runde“ Konzentrationen interpolierte Werte für den osmotischen Koeffizienten angegeben wurden. Zu den experimentellen Details finden sich in dieser Quelle keine Angaben.

In Tabelle 5.4 sind die gesammelten Daten für die Sättigungskonzentration von FeSO₄ · 7 H₂O (Melanterit) aufgelistet. Für Meßdaten der GRS sind die Labornummern angegeben. Die Fehler für die Literaturwerte wurden unter der Annahme abgeschätzt, daß die Meßgenauigkeit einem Zähler der letzten angegebenen Stelle für jene Daten entspricht, aus denen die Konzentration berechnet wurde. Die Berechnung des Fehlers der Löslichkeitskonstanten erfolgte durch Variation der Sättigungskonzentration um die angegebene Schwankungsbreite

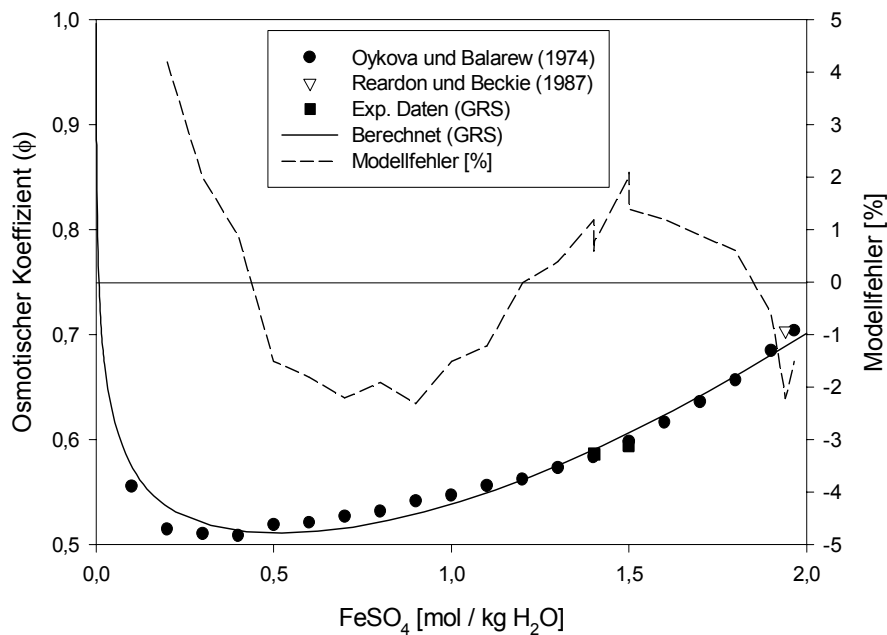


Abb. 5.2 Osmotische Koeffizienten im System Fe(II)-SO₄-H₂O. Referenzen: Oykova und Balarew (1974) = [31], Reardon und Beckie (1987) = [32]

Manche Systeme neigen aus bisher nicht bekannten Gründen dazu, nur sehr langsam in ein Gleichgewicht zu gelangen. Das folgende Zitat mag hierfür als Beispiel dienen: .

"We note that there are a few aqueous electrolytes that seem to be inherently more sluggish than others in their approach to equilibrium at low molalities. For example, Robinson et al. reported that they were unable to get good equilibrations for aqueous Ba(ClO₄)₂ below 1 m, and Rard reported that at about 0.1 m solutions of Lu₂(SO₄)₃ did not equilibrate well even when 3-month equilibrations were used." [35]

Versuche an der Universität St. Petersburg, isopiestic Gleichgewichte im System Fe(II)-Cu(II)-SO₄-H₂O herzustellen, schlugen ebenfalls fehl (persönliche Mitteilung). Dies deckt sich mit Erfahrungen, die an der GRS bei Versuchen gemacht wurden, isopiestic Gleichgewichtskonzentrationen in den Systemen Fe(II)-Na,K,Mg-SO₄-H₂O zu messen. Von sehr wenigen Ausnahmen abgesehen gelang es nicht, ein Gleichgewicht zu erreichen. Aus diesem Grund wurden ternäre Pitzer-Parameter mit Sulfat (Ψ -Para-

meter) nur mit Hilfe der Daten aus Löslichkeitsversuchen ermittelt. Auch dort mußten viele Datenpunkte aus der Auswertung ausgeschlossen werden, weil selbst nach zwei Monaten offensichtlich kein Gleichgewicht erreicht wurde.

Tab. 5.4 Sättigungskonzentration von $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ in reinem Wasser bei 298,15 K und die daraus berechnete Löslichkeitskonstante. Für Daten aus der GRS sind die Labornummern angegeben.

| FeSO_4 [mol / kg H_2O] | Fehler [mol / kg H_2O] | Ref. |
|--|---|-----------|
| 1,9427 | 0,0001 | [36] |
| 1,972 | 0,002 | [37] |
| 2,015 | 0,002 | [38] |
| 1,964 | 0,001 | [32] |
| 1,95 | 0,02 | GRS 23860 |
| 1,99 | 0,02 | GRS 24479 |
| 1,97 | 0,02 | GRS 24000 |
| Mittelwert: 1,97 | | |
| Standardabweichung: 0,02 | | |
| Berechneter Wert: 1,97 | | |
| $\ln K = -5,1716 \pm 0,02$ | | |

5.3 Fe(II)-Na-Cl-H₂O und Fe(II)-Na-SO₄-H₂O

Die Berechnung der Pitzer-Parameter $\Theta_{\text{Fe(II),Na}}$, $\Psi_{\text{Fe(II),Na,Cl}}$ und $\Psi_{\text{Fe(II),Na,SO}_4}$ erfolgte durch simultane Anpassung aller Daten für die Systeme Fe(II)-Na-Cl-H₂O und Fe(II)-Na-SO₄-H₂O.

Anmerkungen zu den Daten in Tabelle 10.11 (Seite 156 ff.) und 10.12 (Seite 157 ff.): die $\ln K$ -Werte für NaCl und Na₂SO₄·10 H₂O wurden aus Daten in der Datenbasis „data0.hmw“ für das thermodynamische Rechenprogramm EQ36 berechnet. Die angegebene Genauigkeit von vier Stellen wurde übernommen, um eine größtmögliche Konsistenz zu Rechnungen mit EQ36 zu erzielen. Sie hat vermutlich keine experimentelle Rechtfertigung. Die $\ln K$ -Werte für die Eisenphasen stammen aus Tabellen 5.2 und 5.4.

Eine in wässriger Lösung erfolgende Bildung eines Douglasit-analogen Doppelsalzes (Douglasit = $\text{FeCl}_2 \cdot 2\text{KCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) kann bis 80 °C ausgeschlossen werden [39].

Bei der weiteren Auswertung wurden die Datenpunkte für das Doppelsalz $\text{FeNa}_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ zunächst ausgeschlossen. Die damit für die Lösungen, in denen dieses Doppelsalz vorlag, errechneten theoretischen $\ln K$ -Werte wurden gemittelt und als „gemessener“ Wert festgelegt. In einem zweiten Durchgang wurden bei der Berechnung der Pitzer-Parameter diese Daten dann mitberücksichtigt. Der $\ln K$ -Wert für das Doppelsalz wurde iterativ weiter variiert, bis sich eine optimale Anpassung ergab. Dies bedeutet im Umkehrschluß, daß die in Tabelle 5.5 angegebene Löslichkeitskonstante für das Doppelsalz nur in Verbindung mit den in diesem Bericht angegebenen Pitzer-Parametern gilt. Unter Zugrundelegung der in den Tabellen 5.1 und 5.3 aufgeführten Pitzer-Parameter für die binären Systeme $\text{Fe(II)-Cl-H}_2\text{O}$ und $\text{Fe(II)-SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ ergeben sich mit den in Tabellen 10.10, 10.11 und 10.12 gegebenen Daten die in Tabelle 5.5 aufgeführten Pitzer-Parameter.

Tab. 5.5 Ternäre Pitzer-Parameter für die Systeme $\text{Fe(II)-Na-Cl-H}_2\text{O}$ und $\text{Fe(II)-Na-SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ und die Löslichkeitskonstante für $\text{FeNa}_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

| | |
|--|----------------|
| $\Theta_{\text{Fe(II),Na}}$ | 0,12956 |
| $\Psi_{\text{Fe(II),Na,Cl}}$ | -0,02119 |
| $\Psi_{\text{Fe(II),Na,SO}_4}$ | -0,06550 |
| $\ln K (\text{FeNa}_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}) =$ | -7,6699 ± 0,06 |

In den folgenden beiden Abbildungen sind die Löslichkeitsdiagramme für die Systeme $\text{Fe(II)-Na-Cl-H}_2\text{O}$ und $\text{Fe(II)-Na-SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ sowie die dazugehörigen Modellprognosen dargestellt.

Die Löslichkeitsäste im System $\text{Fe(II)-Na-Cl-H}_2\text{O}$ können mit Hilfe der ermittelten Pitzer-Parameter befriedigend wiedergegeben werden. Im System $\text{Fe(II)-Na-SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ hingegen wird die Sättigungskonzentration im Stabilitätsbereich des Mirabilits ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) systematisch zu niedrig errechnet.

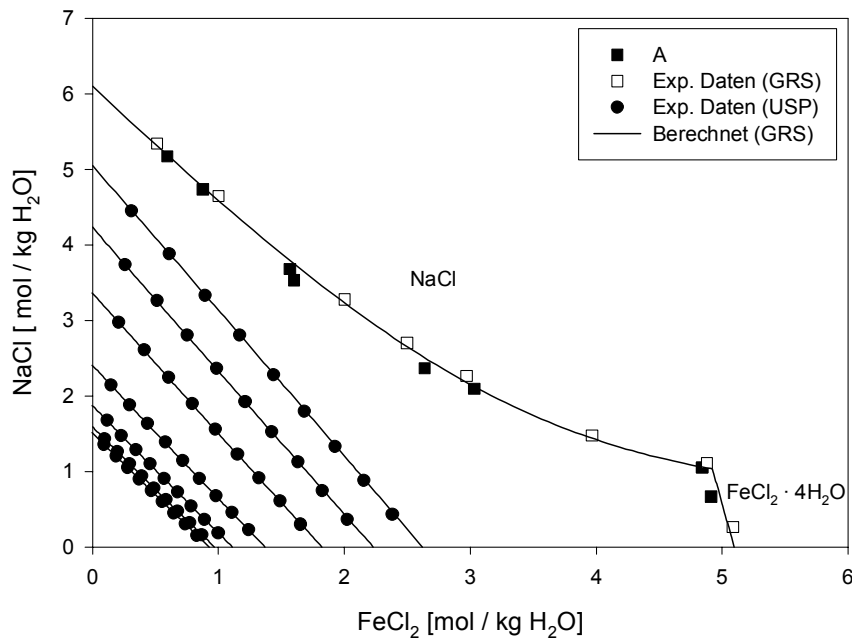


Abb. 5.3 Löslichkeitsdiagramm des Systems Fe(II)-Na-Cl-H₂O. Referenzen: A = [46]. Im untersättigten Bereich sind die ermittelten Isoaktivitätslinien dargestellt. Alle zu einer Linie gehörenden Zustandspunkte stellen Lösungen dar, die untereinander gleiche Wasseraktivität aufweisen.

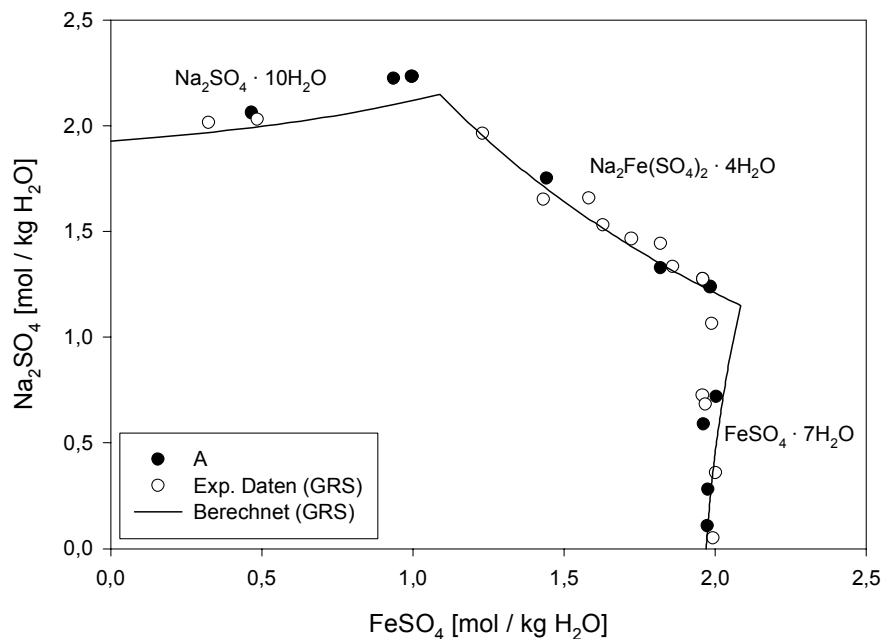


Abb. 5.4 Löslichkeitsdiagramm des Systems Fe(II)-Na-SO₄-H₂O. Referenzen: A = [37]

5.4 Fe(II)-K-Cl-H₂O und Fe(II)-K-SO₄-H₂O

In Tabelle 10.13 (Seite 158 ff.) sind alle Daten aus isopiestic Messungen aufgeführt. Ein Datenpunkt ($m(\text{FeCl}_2) = 1,3744$ und $m(\text{KCl}) = 3,4055$ mol/kg H₂O) wurde von der Auswertung ausgeschlossen, da nach Vergleich mit den Löslichkeitsdaten der Schluß gezogen werden mußte, daß es sich wahrscheinlich um eine übersättigte Lösung gehandelt hat.

Für das System Fe(II)-K-Cl-H₂O lagen keine Löslichkeitsdaten aus der Literatur vor. Die in Tabelle 10.14 (Seite 162) aufgelisteten Werte stammen ausschließlich aus Untersuchungen in der GRS.

Für dieses System wird über das Auftreten eines Doppelsalzes FeCl₂·2KCl·2H₂O namens Douglasit berichtet [39]. Es wird ausgeführt, daß die Bildung dieses Doppelsalzes in Lösung erst bei Temperaturen oberhalb 38,5 °C möglich ist. Dies deckt sich mit eigenen experimentellen Ergebnissen, in denen ein Doppelsalz nicht aufgefunden wurde. In der vorgenannten Literaturstelle wird indes darauf verwiesen, daß sich Douglasit als Eindampfrückstand aus bestimmten Lösungen bilden kann, was sein mutmaßliches Vorkommen in Kalisalzlagerstätten erklärlich macht.

Im System Fe(II)-K-SO₄-H₂O konnten kaum belastbare Daten gewonnen werden. In Verbindung mit Kalium und Sulfat ließ sich die Bildung von Jarositen in den meisten Abschnitten des Phasendiagramms nicht verhindern. Unter Jarositen versteht man basische Fe(III)-Sulfate der allgemeinen Zusammensetzung $M^+(\text{SO}_4)_2[\text{Fe}(\text{OH})_2]_3$. Als Kation sind möglich H₃O⁺, K⁺, Na⁺ oder NH₄⁺. Zwischen den genannten Endgliedern sind jedoch auch Mischformen möglich. Die Hydroniumform ist leichter löslich als die Kaliumform. Das blaß-gelbe K-Jarosit bildet sich bei pH-Werten zwischen 1,6 und 3,4. Bei pH-Werten zwischen 3,6 und 5,0 bildet sich Fe₄SO₄(OH)₁₀ (Glockerit). Dieses ist jedoch nur metastabil und bildet nach langen Zeiten Goethit.

Die Oxidation von Fe(II) und die nachfolgende Bildung von Jarosit ließ sich auch durch die Absenkung des pH-Wertes mittels Schwefelsäure auf Werte von Eins oder darunter nicht immer unterdrücken. Die Auswertung solcher Daten für die Gewinnung von Pitzer-Parametern ist jedoch ohnedies problematisch, da bei solch niedrigen pH-Werten neben Sulfat auch Hydrogensulfat vorliegen würde. Man müßte also zusätzlich alle Wechselwir-

kungen mit Hydrogensulfat (HSO_4^-) berücksichtigen, was nur möglich wäre, wenn neben der Gesamtkonzentration für Sulfat (die man aus der Analyse erhält) zusätzlich eine quantitative Information zur Speziation des Sulfats in den betrachteten Lösungen vorläge.

Letztlich ist die Jarositbildung die Folge der außerordentlich starken Neigung des dreiwertigen Eisens zur Hydrolyse. Letzteres befand sich anscheinend stets in Spuren in dem verwendeten Fe(II)-Salz. Vielleicht könnte die Jarositbildung dadurch unterdrückt werden, daß man in die Lösung Platinmohr gibt und kontinuierlich Wasserstoff durchleitet. Löslichkeitsversuche in diesem System sind in der Literatur indes nicht unbekannt, wurden jedoch leider bei anderen Temperaturen als 25°C durchgeführt. In diesem System existiert auch ein schönit-analoges Doppelsalz $\text{Fe(II)K(SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ [40]. In der vorgeannten Literaturstelle wurde berichtet, daß das für die Versuche eingesetzte Eisensulfat vor der Verwendung von Fe(III)-Verunreinigungen befreit wurde. Dazu wurde so vorgegangen, daß einer heißen, gesättigten Lösung aus Fe(II)-Sulfat Eisengrieß und Schwefelsäure zugefügt wurden. In der Lösung vorhandenes Fe(III) wurde durch naszierenden Wasserstoff reduziert. Die Lösung wurde anschließend heiß filtriert und unter einem Argon-Strom auf Raumtemperatur abgekühlt. Das dabei ausfallende Fe(II)-Sulfat wurde für die anschließenden Versuche verwendet.

Im Rahmen der hier vorgestellten Arbeiten wurde dazu übergegangen, sich bei den Löslichkeitsversuchen in diesem System auf den Arkanit-Ast des Phasendiagramms zu konzentrieren. Die dadurch gewonnen, wenigen Löslichkeitsdaten sind in Tabelle 10.15 (Seite 162) zusammengefaßt.

Die Berechnung der Pitzer-Parameter $\Theta_{\text{Fe(II),K}}$, $\Psi_{\text{Fe(II),K,Cl}}$ und $\Psi_{\text{Fe(II),K,SO}_4}$ erfolgte durch simultane Anpassung aller Daten für die System Fe(II)-K-Cl- H_2O und Fe(II)-K- SO_4 - H_2O (Tabellen 10.13, 10.14 und 10.15). Dabei stellte sich heraus, daß alle im System Fe(II)-K-Cl- H_2O gefundenen Lösungen mit $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ als Bodenkörper mit hoher Wahrscheinlichkeit übersättigt gewesen sind. Solche Daten aus Tabelle 10.14 wurden daher von der Auswertung ausgenommen.

In den folgenden beiden Abbildungen sind die Löslichkeitsdiagramme für die Systeme Fe(II)-K-Cl- H_2O und Fe(II)-K- SO_4 - H_2O sowie die dazugehörigen Modellprognosen dargestellt. Das System Fe(II)-K-Cl- H_2O stellt einen der beiden Fälle dar, in denen der Wech-

sel von der Minimierung absoluter Fehler zur Minimierung relativer Fehler bei der Anpassung von Pitzer-Parametern zu signifikant anderen Modellergebnissen führte (siehe die Ausführungen auf Seite 23 ff.). Mit dem in diesem Bericht publizierten Satz von Pitzer-

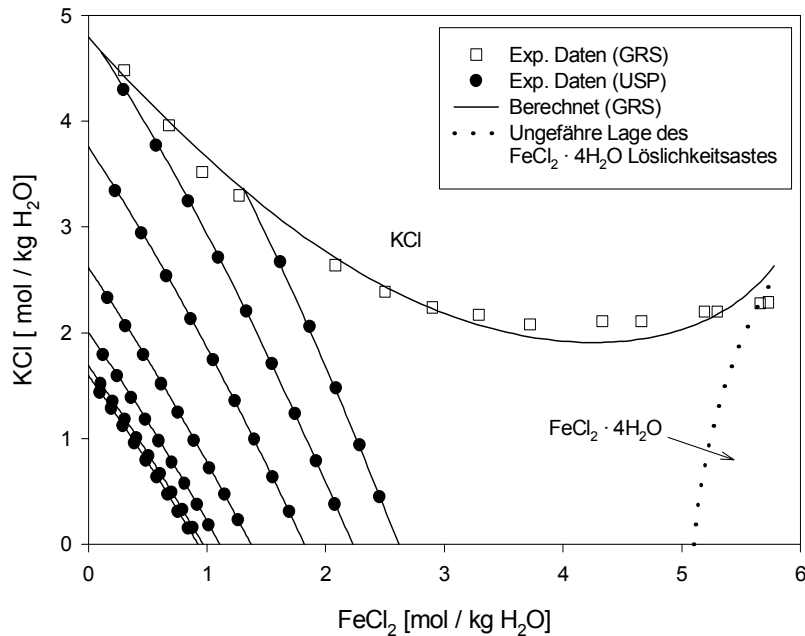


Abb. 5.5 Löslichkeitsdiagramm des Systems Fe(II)-K-Cl-H₂O. Im untersättigten Bereich sind die ermittelten Isoaktivitätslinien dargestellt. Alle zu einer Linie gehörenden Zustandspunkte stellen Lösungen dar, die untereinander gleiche Wasseraktivität aufweisen.

Parametern für das System Fe(II)-K-Cl,SO₄-H₂O gelingt es nicht, den Koexistenzpunkt der Mineralphasen KCl und FeCl₂·4H₂O zu finden ! Die modellierten Löslichkeitsäste streichen aneinander vorbei ohne sich zu berühren und führen zu (mathematisch) unendlichen Löslichkeiten. Diesem Mißstand kann vermutlich erst abgeholfen werden, wenn für den Löslichkeitsast des FeCl₂·4H₂O verlässliche Gleichgewichtsdaten vorliegen. Eine andere Möglichkeit bestünde darin, für das System Fe(II)-K-Cl,SO₄-H₂O zur Minimierung absoluter Fehler bei der Anpassung der Pitzer-Parameter zurückzukehren. Dies führte aber im Bereich der unter geogenen Verhältnisse realistischeren Systemkompositionen

(niedrige K- und Fe(II)-Konzentrationen) zu schlechteren Anpassungsergebnissen der osmotischen Koeffizienten, weswegen wir uns bewusst gegen diese Option entschieden haben.

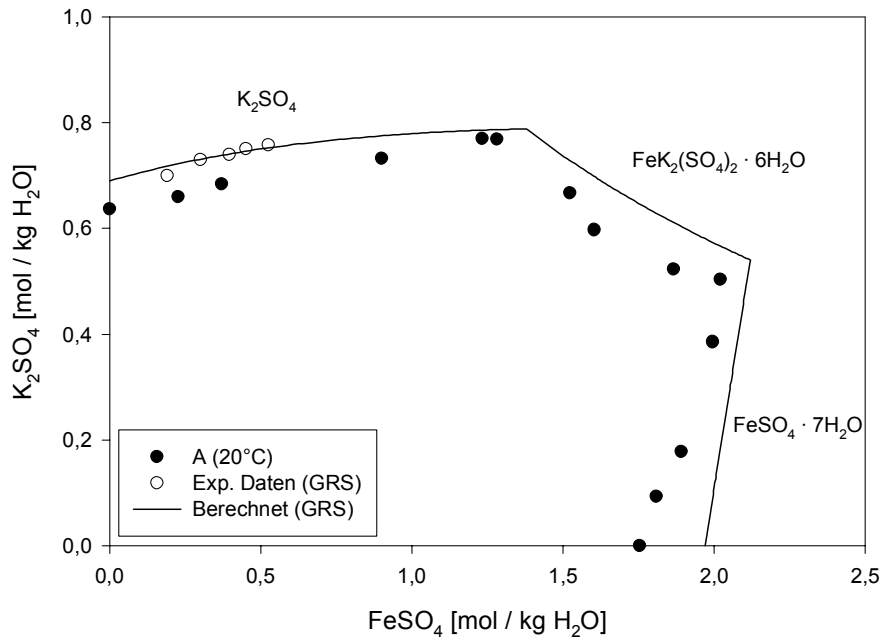


Abb. 5.6 Löslichkeitsdiagramm des Systems Fe(II)-K-SO₄-H₂O. Referenzen: A = [40]

In Abbildung 5.6 für das System Fe(II)-K-SO₄-H₂O sind zur Orientierung die Daten von Legrand und Paris [40] eingetragen. Diese Daten wurden bei 20°C ermittelt und wurden nicht für die Berechnung der Pitzer-Parameter verwendet. Zum Zwecke der Modellierung wurde für das Doppelsalz die Löslichkeitskonstante für 25°C des analogen Schönits (auch genannt Picromerit, Zusammensetzung: $MgK_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$) verwendet. Der verwendete Wert wurde mit der dort angegebenen Genauigkeit der EQ36-Datenbasis data0.hmw entnommen. Erwartungsgemäß werden für die im Vergleich zu den Arbeiten von Legrand und Paris etwas höhere Temperatur auch höhere Gleichgewichtskonzentrationen errechnet. Bemerkenswert ist indes die gute Übereinstimmung der Koexistenzpunkte im Diagramm.

Mit den in den Tabellen 10.13, 10.14 (Punkte mit $FeCl_2 \cdot 4H_2O$ als Bodenkörper wurden nicht berücksichtigt) und 10.15 gegebenen Daten wurden folgende Pitzer-Parameter berechnet.

Tab. 5.6 Ternäre Pitzer-Parameter für die Systeme Fe(II)-K-Cl-H₂O und Fe(II)-K-SO₄-H₂O

| | |
|-------------------------------|----------|
| $\Theta_{\text{Fe(II),K}}$ | -0,02846 |
| $\Psi_{\text{Fe(II),K,Cl}}$ | -0,01405 |
| $\Psi_{\text{Fe(II),K,SO}_4}$ | -0,02598 |

5.5 Anmerkung zum System Fe(II)-Na-K-Cl-H₂O

Dilatometrische Untersuchungen zeigen bei 26,4 °C die Bildung eines Tripelsalzes FeCl₂·3KCl·NaCl namens Rinneit an [39]. Unterhalb dieser Temperatur zerfällt es in seine Einzelsalze. Atbir et al. fanden diese Phase bei Untersuchungen des genannten quaternären Systems bei 30°C und 40°C [41]. Die für diesen Bericht durchgeführten Untersuchungen beschränken sich jedoch auf die Temperatur 25,0 °C, bei der Rinneit nicht berücksichtigt zu werden braucht.

5.6 Fe(II)-Mg-Cl-H₂O und Fe(II)-Mg-SO₄-H₂O

Tabelle 10.16 (Seite 163) zeigt die Ergebnisse aus isopiestic Messungen im System Fe(II)-Mg-Cl-H₂O. Für dieses System wird in der Literatur für die Bildung eines Doppelsalzes FeCl₂·MgCl₂·8H₂O als untere Temperaturgrenze 22,8 °C angegeben [42]. Kristalle dieses „Ferromagnesiumchlorids“ scheideten sich aus wässrigen Lösungen ab und konnten charakterisiert werden [eben da]. Die geringe Temperaturdifferenz zu 25 °C läßt vermuten, daß bei 25 °C der Löslichkeitsast des Doppelsalzes nur sehr kurz sein wird.

In einer Arbeit von Balarev und Spasov wird die Existenz des Doppelsalzes bestätigt und auch Werte für das Röntgendiffraktogramm angegeben [43]. Der Teil der Lösungsdaten, der sich auf das Doppelsalz bezieht, stammt jedoch mit hoher Wahrscheinlichkeit aus übersättigten Lösungen und wird daher hier auch nicht weiter ausgeführt. Die in anderen Arbeiten aufgefundenen, festen Lösungen in diesem System konnten von Balarev und Spasov nicht bestätigt werden [44, 45], und auch die in der GRS durchgeführten Experimente endeten stets mit Eisen- oder Magnesiumchlorid als Bodenkörper.

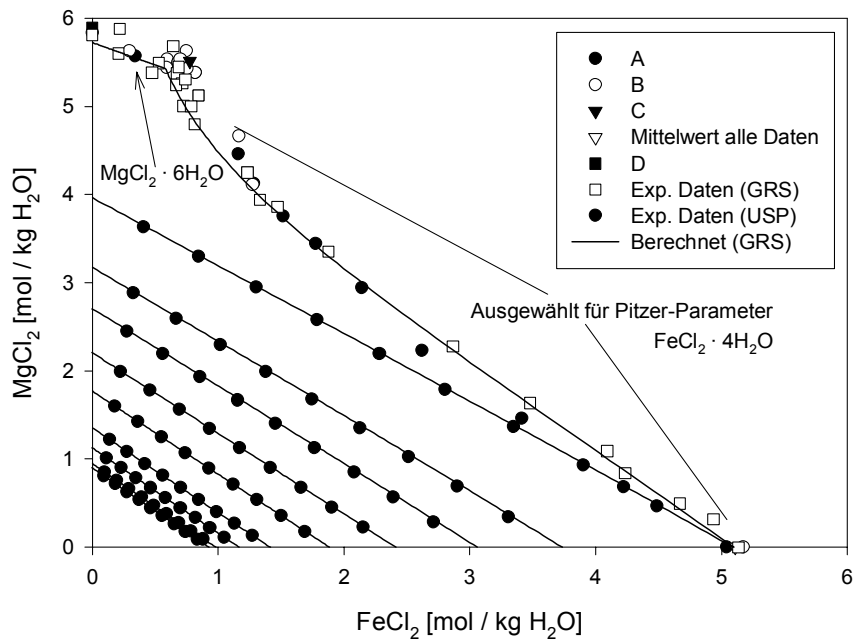


Abb. 5.7 Löslichkeitsdiagramm des Systems Fe(II)-Mg-Cl-H₂O. A = [46], B = [47], C = [42] (bei 22,8 °C !), D = [48]. Im untersättigten Bereich sind die ermittelten Isoaktivitätslinien dargestellt. Alle zu einer Linie gehörenden Zustandspunkte stellen Lösungen dar, die untereinander gleiche Wasseraktivität aufweisen.

Im System Fe(II)-Mg-Cl-H₂O durchgeführte Löslichkeitsversuche erfordern generell lange Äquilibrierungszeiten (ab 6 Wochen). Selbst dann schwankten die Ergebnisse beträchtlich, sowohl die in der GRS erzielten als auch jene aus der Literatur. Wie langsam sich die Gleichgewichte in diesem System einstellen, zeigt sich auch daran, daß bis weit in den Bereich des Eisenchloridastes hinein im Röntgendiffraktogramm Bischoffit zu erkennen war. Im Bereich des Eisenchlorid-Löslichkeitsastes zeigen sich auch systematische Unterschiede aller Löslichkeitsdaten aus [43] und [45]. Im Bereich des Übergangs von Eisen- auf Magnesiumchlorid streuen die Ergebnisse stark. Projiziert man die von Boeke bei 22,8 °C aufgefundene Gleichgewichtslösung mit dem Doppelsalz FeCl₂·MgCl₂·8H₂O in das Löslichkeitsdiagramm, so findet man diesen Punkt genau in diesem Übergangsbereich. Erkundet man in diesem Bereich die aufgefundenen Mineralphasen, sowohl jene der GRS als auch jene aus der Literatur, so ist keine schlüssige Reihenfolge erkennbar.

Für die Auswertung von Pitzerparametern wurde daher nur auf den „relativ sicheren“ Eisenchloridast zurückgegriffen. Die verwendeten Konzentrationsdaten sind in Tabelle 10.17 (Seite 168) zusammengestellt. Abbildung 5.7 gibt einen Überblick über alle Daten in diesem System.

Für das System Fe(II)-Mg-SO₄-H₂O wurden drei Literaturstellen gefunden. Zdanovskij et al. [37] und Oykova und Balarev [32] beobachteten die Ausbildung einer festen Lösung zwischen FeSO₄ und MgSO₄. Aufgrund der gleichen Ionenradien von Mg²⁺ und Fe²⁺ (beide 78 pm) erschien dieses zunächst auch nicht unplausibel (wie es ja generell eine Reihe von Ähnlichkeiten in der Chemie des Magnesiums und des zweiwertigen Eisens gibt). Kononova und Redzhepov [38] indes untersuchten dasselbe System und fanden heraus, daß sich eine feste Lösungen erst ab einer Temperatur zwischen 30 und 40°C zu bilden beginnt. Bei Temperaturen darunter fanden sie, wie sich auch in Experimenten der GRS bestätigten ließ, daß sich das Löslichkeitsdiagramm in zwei diskrete Phasen aufteilt.

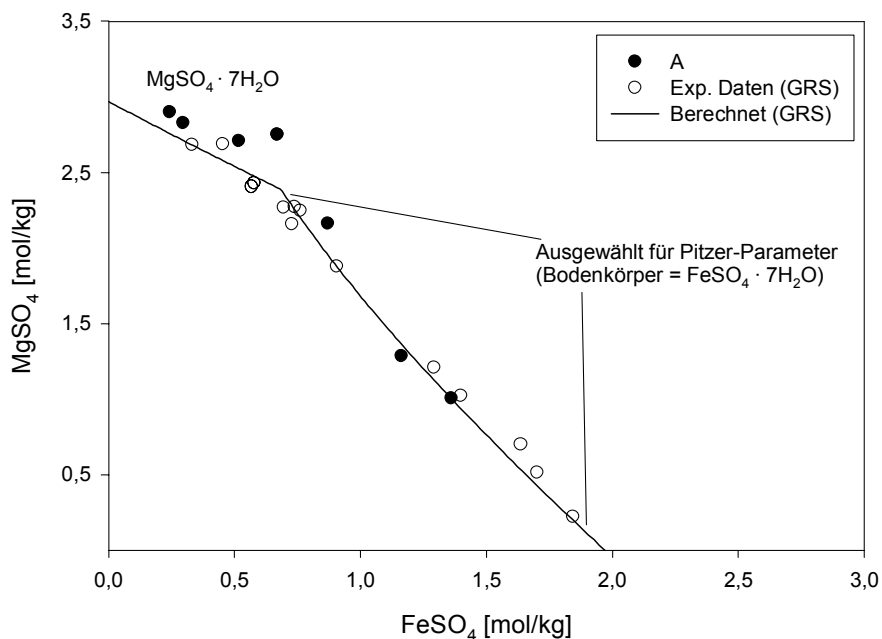


Abb. 5.8 Löslichkeitsdiagramm des Systems Fe(II)-Mg-SO₄-H₂O. A = [38]

Abbildung 5.8 faßt die Ergebnisse von GRS und Kononova zusammen. Im Bereich des Löslichkeitsastes von Epsomit (MgSO₄·7H₂O) streuen die Ergebnisse stark, und es muß bezweifelt werden, daß bei diesen Experimenten wirklich ein Gleichgewicht erreicht wur-

de. Daher wurden für die Anpassung von Pitzer-Parametern nur Daten aus jenen Lösungen verwendet, die mit Melanterit ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) im Gleichgewicht standen. Tabelle 10.18 (Seite 169) faßt die verwendeten Daten zusammen. Unter Zugrundelegung der in Tabellen 10.16, 10.17 und 10.18 aufgelisteten Daten und der in Tabellen 5.1 und 5.3 angegebenen, binären Parameter für die Systeme $\text{Fe(II)-Cl,SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ können die in folgender Tabelle 5.7 angegebenen ternären Pitzer-Parameter angepaßt werden.

Tab. 5.7 Ternäre Pitzer-Parameter für die Systeme $\text{Fe(II)-Mg-Cl-H}_2\text{O}$ und $\text{Fe(II)-Mg-SO}_4\text{-H}_2\text{O}$

| | |
|--------------------------------|----------|
| $\Theta_{\text{Fe(II),Mg}}$ | 0,10934 |
| $\Psi_{\text{Fe(II),Mg,Cl}}$ | -0,03012 |
| $\Psi_{\text{Fe(II),Mg,SO}_4}$ | 0,02517 |

Mit den für beide Teilsysteme simultan angepaßten Pitzer-Parametern können die jeweiligen Löslichkeitsdaten und Isoaktivitätslinien befriedigend wiedergegeben werden.

5.7 $\text{Fe(II)-Ca-Cl-H}_2\text{O}$ und $\text{Fe(II)-Ca-SO}_4\text{-H}_2\text{O}$

Für dieses System lagen keinerlei Erfahrungen aus der Literatur vor. Aus isopiestic Messungen stehen für das System $\text{Fe(II)-Ca-Cl-H}_2\text{O}$ 81 Datenpunkte auf insgesamt 9 Isoaktivitätslinien zur Verfügung. Diese Ergebnisse sind in Tabelle 10.19 (Seite 170 ff.) zusammengestellt.

Bei den Untersuchungen der Löslichkeiten in diesem System ergaben sich ähnliche Schwierigkeiten wie im System $\text{Fe(II)-Mg-Cl-H}_2\text{O}$. Während der FeCl_2 -Löslichkeitsast in mehreren Ansätzen relativ gut lokalisiert werden konnte, streuten die Ergebnisse im Bereich des CaCl_2 -Löslichkeitsastes stark. Ein Lösungsgleichgewicht mit Antarcticit ($=\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) herzustellen, gelang auch in mehrmonatigen Ansätzen mit reinen CaCl_2 -Lösungen kaum. Analog zum gleichen System mit Mg wurden daher für die Anpassung von Pitzer-Parametern nur jene Konzentrationsdaten verwendet, die aus Lösungen im Gleichgewicht mit $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ stammten. Tabelle 10.20 (Seite 176 f.) stellt die verwendeten experimentellen Resultate zusammen.

Die folgende Abbildung stellt alle Ergebnisse für das System Fe(II)-Ca-Cl-H₂O nebst der Modellierung zusammen. Die nach D'Ans [48] berechnete Löslichkeit von CaCl₂·6H₂O wird durch die Modellierung genau reproduziert.

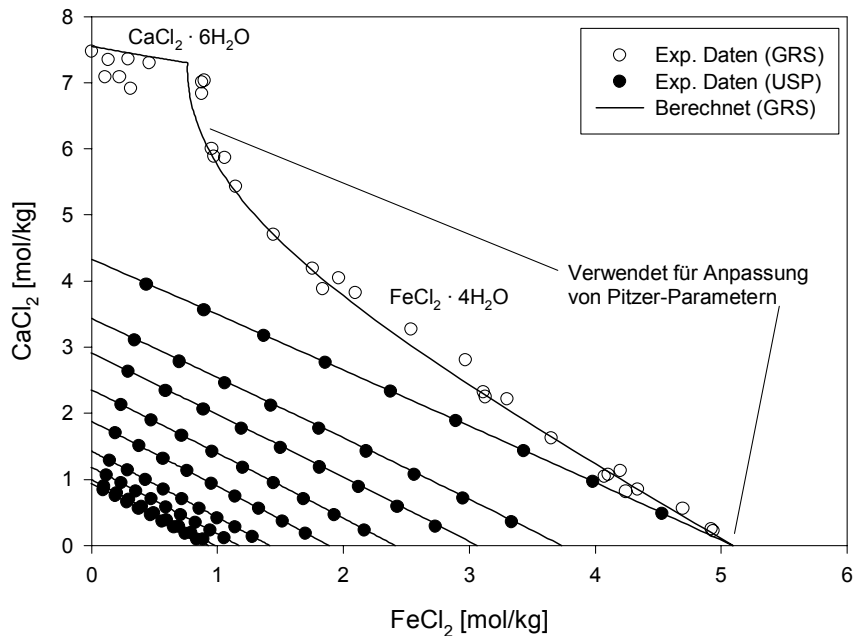


Abb. 5.9 Löslichkeitsdiagramm des Systems Fe(II)-Ca-Cl-H₂O. Im untersättigten Bereich sind die ermittelten Isoaktivitätslinien dargestellt. Alle zu einer Linie gehörenden Zustandspunkte stellen Lösungen dar, die untereinander gleiche Wasseraktivität aufweisen.

Die im Vergleich zwischen den Systemen Fe(II)-Mg-Cl-H₂O und Fe(II)-Ca-Cl-H₂O beobachteten Ähnlichkeiten bestehen zwischen den beiden sulfatanalogen Systemen, Fe(II)-Mg-SO₄-H₂O und Fe(II)-Ca-SO₄-H₂O nicht. Letzteres System ist durch die sehr geringe Löslichkeit von Gips (CaSO₄·2H₂O) geprägt. Abbildung 5.10 gibt einen Überblick.

Gleichgewichte mit Gips als Bodenkörper stellen sich langsam ein. Gleichwohl belegen naßchemische Bodenkörperanalysen sowie röntgendiffraktometrische Untersuchungen für alle dargestellten Punkte die Anwesenheit von Gips. Am Punkt mit der höchsten Eisenkonzentration tritt vermutlich Melanterit als (zusätzlicher ?) Bodenkörper auf, doch konnte der Nachweis hierüber nicht erbracht werden. Der durch ein Minimum verlaufende Löslichkeitsast des Gipses mutet zunächst seltsam an; man muß hier aber die insgesamt

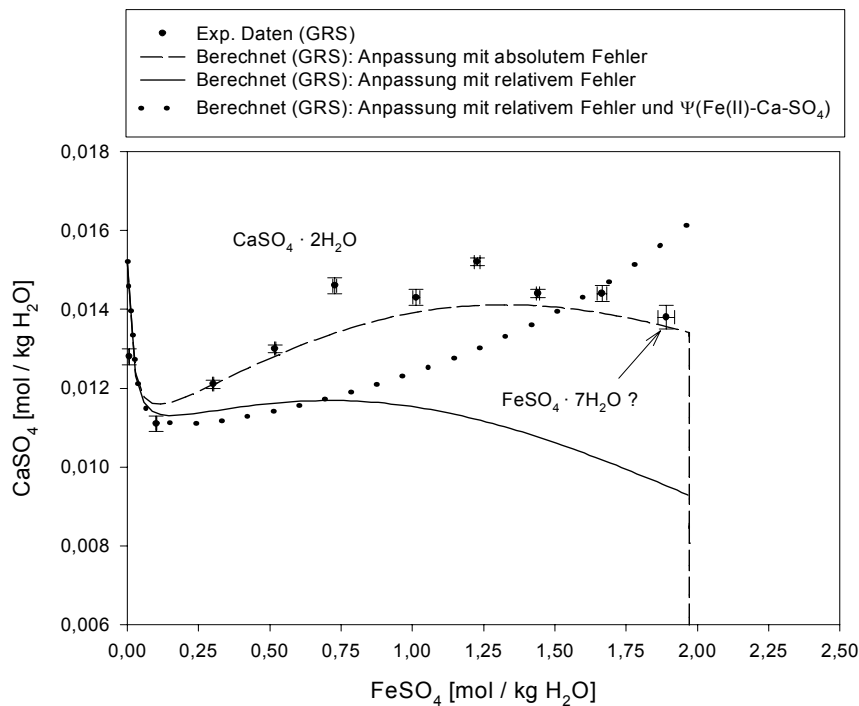


Abb. 5.10 Löslichkeitsdiagramm des Systems Fe(II)-Ca-SO₄-H₂O.

recht niedrigen CaSO₄-Konzentrationen beachten (solche Konzentrationen werden in anderen Löslichkeitsdiagrammen mit anderen Auflösungen auf der y-Achse ev. nicht mehr wahrgenommen). Ein sehr ähnlicher Kurvenverlauf wurde im System Zn-Ca-SO₄-H₂O beobachtet [8].

Der berechnete Kurvenverlauf in Abbildung 5.10 stammt (wie alle Modellierungen in diesem Bericht) aus einer thermodynamischen Gleichgewichtsmodellierung. Das Ergebnis dieser Modellierung bestätigte den experimentellen Befund, daß Gips, und nicht Anhydrit als feste Phase stabil war. Herbert und Mönig gelang eine Anpassung von Pitzer-Parametern an das System Zn-Ca-SO₄-H₂O unter Annahme, daß in dem betrachteten System Anhydrit, und nicht Gips, als Bodenkörper vorläge [8]. Allerdings wurde ein positiver Nachweis von Anhydrit als stabiler Phase in der in [8] ausgewerteten Literatur nicht erbracht.

Gleichwohl ist die Anpassung an die beobachteten Meßdaten nicht befriedigend. Dies hat sicherlich zum Teil damit zu tun, daß die Modellierung mit Pitzer-Parametern erfolgte, die simultan für die Systeme Fe(II)-Ca-Cl-H₂O und Fe(II)-Ca-SO₄-H₂O angepaßt wurden,

wobei für ersteres System wesentlich mehr Daten zur Verfügung standen. Es ist nicht ausgeschlossen, daß durch die effektiv höhere Gewichtung von Daten für das Chlorid-System eben jenes besser angepaßt wurde als das System mit Sulfat. Auch muß betont werden, daß die modellierte Löslichkeitskurve für Melanterit ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) letztlich spekulativ ist, da hierfür keine Meßdaten vorliegen. Tabelle 10.21 (Seite 177) faßt die verwendeten Löslichkeitsdaten zusammen.

Bei diesem Löslichkeitssystem handelt es sich um den zweiten Fall, bei dem ein Wechsel von der Minimierung absoluter Fehler zur Minimierung relativer Fehler bei der Anpassung von Pitzer-Parametern zu sichtbaren Unterschieden führte (siehe Anmerkungen zur Anpassung von Pitzer-Parametern auf Seite 23 f.). Abbildung 5.10 ist zu entnehmen, daß bei der Anpassung relativer Fehler die Gips-Sättigungskonzentrationen etwas schlechter reproduziert werden. Wird der für dieses System spezifische ternäre Parameter $\Psi_{\text{Fe(II),Ca,SO}_4}$ mit angepaßt, so werden die experimentell ermittelten Löslichkeiten zwar numerisch genauer reproduziert. Der errechnete Verlauf der Löslichkeitskurve weist aber nicht mehr die für dieses System typische Charakteristik auf.

Unter Zugrundelegung der in Tabellen 10.19, 10.20 und 10.21 zusammengefaßten Daten und der in Tabellen 5.1 und 5.3 angegebenen, binären Parameter für die Systeme Fe(II)-Cl,SO₄-H₂O können die in folgender Tabelle angegebenen ternären Pitzer-Parameter berechnet werden.

Tab. 5.8 Ternäre Pitzer-Parameter für die Systeme Fe(II)-Ca-Cl-H₂O und Fe(II)-Ca-SO₄-H₂O

| | |
|--------------------------------|-------------|
| $\Theta_{\text{Fe(II),Ca}}$ | -0,00764 |
| $\Psi_{\text{Fe(II),Ca,Cl}}$ | -0,00909 |
| $\Psi_{\text{Fe(II),Ca,SO}_4}$ | 0 (gesetzt) |

5.8 Fe(II)-Cl-SO₄-H₂O

Nikolaev et al. [29] führten in diesem System isopiestic Untersuchungen durch und bestimmten einige Punkte auf insgesamt vier Isoaktivitätslinien. Während für FeCl₂ diese Linien zu zwei verwertbaren Daten für binäre FeCl₂-Lösungen führten (siehe Tabelle

10.8, Seite 147 ff.), konnten für FeSO_4 keinerlei Daten übernommen werden, da sie sehr stark von allen anderen Daten abwichen (siehe Kapitel 5.2). Auf die Verwendung der ternären Daten aus dieser Veröffentlichung wurde daher verzichtet.

Untersuchungen zu Löslichkeiten in diesem System wurden bereits von Zdanovski et al. durchgeführt [37]. Ergänzend wurden in der GRS weitere Löslichkeitsversuche für dieses System durchgeführt. Die Ergebnisse stimmen gut miteinander überein. Tabelle 10.22 (Seite 177) faßt die verwendeten Löslichkeitsdaten zusammen. Anhand der in Tabelle 10.22 zusammengefaßten Daten und den Löslichkeitskonstanten aus den Tabellen 5.2 und 5.4 läßt sich der letzte verbleibende Pitzer-Parameter für die Wechselwirkung zwischen Fe(II) , Cl^- und SO_4^{2-} berechnen:

Tab. 5.9 Ternärer Pitzer-Parameter für das System $\text{Fe(II)-Cl-SO}_4\text{-H}_2\text{O}$

| | |
|--------------------------------|---------|
| $\Psi_{\text{Fe(II),Cl,SO}_4}$ | 0,01291 |
|--------------------------------|---------|

Der folgenden Abbildung 5.11 läßt sich entnehmen, daß die Löslichkeiten in diesem System befriedigend wiedergegeben werden können. Der experimentell ermittelte Koexistenzpunkt der beiden Phasen $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ und $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ wird indes verfehlt.

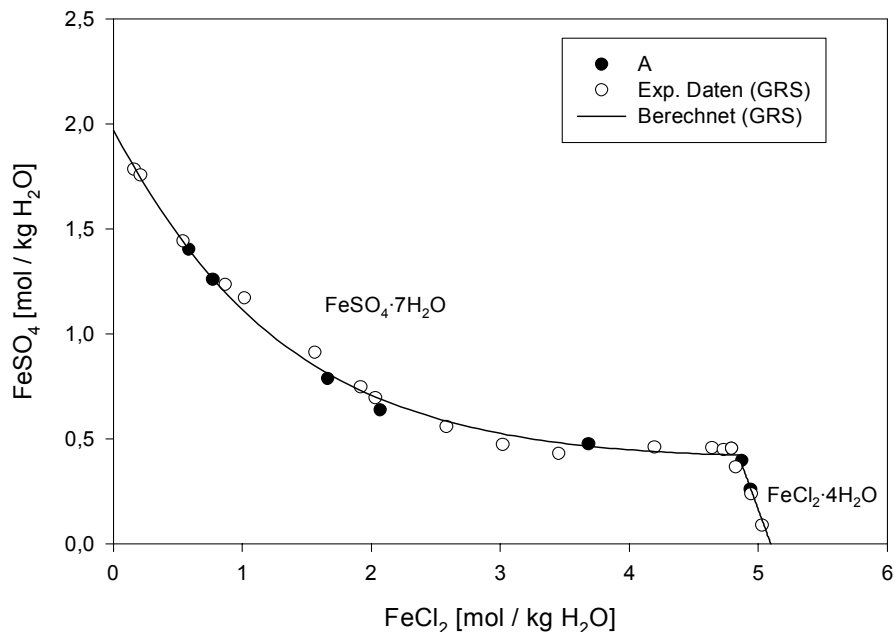


Abb. 5.11 Löslichkeitsdiagramm des Systems $\text{Fe(II)-Cl-SO}_4\text{-H}_2\text{O}$. A = [37].

6 Thermodynamische Eigenschaften von H_2S in Lösungen der ozeanischen Salze

6.1 Stabile Oxidationsstufen des Schwefels in wäßrigen Lösungen

In wäßrigen Lösungen kann Schwefel je nach Redoxbedingungen in den Oxidationsstufen (+VI) oder (-II) vorliegen. Dazwischenliegende Oxidationsstufen (0,+II,+IV) werden in aquatischen natürlichen Systemen zwar beobachtet, sie stellen jedoch thermodynamisch instabile Zwischenstufen dar, die sich langfristig in +VI oder -II umwandeln [49].

Die Oxidationsstufe (-II) wird in wässrigen Lösungen durch gelösten Schwefelwasserstoff H_2S (aq) und die dissoziierten Form HS^- (Hydrosulfid) repräsentiert. Für die erste Dissoziationskonstante wird bei 25°C ein Wert von $\text{p}K_1 = 7,01 \pm 0,02$ angenommen (Almgren et al., 1976 [50]), so daß oberhalb von $\text{pH}=7$ vornehmlich Hydrosulfid vorliegt. Die Existenz eines gelösten Sulfidions S^{2-} wurde in der Vergangenheit stets angenommen und durch Messungen auch vermeintlich bestätigt. Neuere Untersuchungen zeigen aber, daß eine Dissoziation von Hydrosulfid, wenn überhaupt, nur in Alkalihydroxid-Hydratschmelzen beobachtet werden kann (Licht und Manassen, 1987 [51]). In natürlichen, alkalischen Systemen dominiert daher bis hin zu $\text{pH}=14$ allein das Hydrosulfid. Ein thermodynamisches Modell für Schwefelspezies der Oxidationsstufe (-II) kann sich also auf die Beschreibung der Eigenschaften gelösten Schwefelwasserstoffs H_2S und von Hydrosulfid HS^- beschränken.

Ziel der in diesem Kapitel beschriebenen Untersuchungen ist es, die Aktivitätskoeffizienten für diese Schwefelspezies in Lösungen der ozeanischen Salze zu bestimmen und daraus Pitzer-Parameter abzuleiten. Hierbei ist als besondere Herausforderung zu beachten, daß H_2S ein flüchtiges Gas ist und bei Anwesenheit einer Gasphase auch das Gleichgewicht zwischen gasförmigem und gelöstem H_2S beachtet werden muß.

6.2 Frühere Arbeiten

Veröffentlichungen zur Löslichkeit des Schwefelwasserstoffs in wäßrigen Lösungen liegen seit der Mitte des 19. Jahrhunderts in großer Zahl vor. Wie verzichten hier auf eine nähere Aufzählung und verweisen stattdessen auf die IUPAC-Monographie „Hydrogen

sulfide, deuterium sulfide and hydrogen selenide“ (Fogg et al., 1988 [52]), in der viele dieser Arbeiten einer kritischen Bewertung unterzogen wurden. Zur Löslichkeit von H_2S in Lösungen der ozeanischen Salz ist hingegen nur eine begrenzte Menge an Informationen verfügbar (Tabelle 6.1). In vier Arbeiten werden für vier Systeme insgesamt 22 Meßpunkte präsentiert, von denen 16 allein aus dem System H_2S -NaCl- H_2O stammen. Eine weitere Arbeit von Dede und Becker (1926) [53] bei 20°C weist im Vergleich mit allen anderen experimentellen Daten so große Abweichungen auf, daß wir sie nicht weiter berücksichtigen. Offenbar fand eine Kontrolle der Gleichgewichtseinstellung nicht statt. Die von den Autoren angewandten 15 Minuten Versuchszeit erscheinen als zu kurz.

Tab. 6.1 Frühere Arbeiten zur Löslichkeit von H_2S in Elektrolytlösungen bei 298 K

| Quelle | Untersuchtes System | Anzahl der Meßpunkte |
|--|------------------------------|----------------------|
| McLauchlan (1903) [54] | H_2S -NaCl- H_2O | 2 |
| | H_2S -KCl- H_2O | 1 |
| | H_2S - Na_2SO_4 - H_2O | 2 |
| | H_2S - K_2SO_4 - H_2O | 2 |
| Irk (1912), zit. in Kapustinsky und Anvaer (1941) [55] | H_2S -NaCl- H_2O | 1 |
| | H_2S -KCl- H_2O | 1 |
| Gamsjäger und Schindler (1969) [57] | H_2S -NaCl- H_2O | 6 |
| Barrett et al. (1988) [56] | H_2S -NaCl- H_2O | 7 |

Eine nähere Untersuchung der Systeme war also aufgrund der unzureichenden Daten unabdingbar.

6.3 Experimentelle Untersuchung der Löslichkeit von H_2S in Lösungen der ozeanischen Salze

Im Zuge der hier vorgestellten Arbeiten wurden Gas/Flüssig-Gleichgewichte von H_2S in Lösungen folgender Salze untersucht: NaCl, KCl, Na_2SO_4 , $MgCl_2$, $MgSO_4$.

Die aus unseren Messungen abgeleiteten Löslichkeitsdaten werden in den Tabellen 10.23 - 10.25 (Seite 179 ff.) aufgeführt. Eine Übersicht über die erhaltenen Meßdaten gibt Abbildung 6.1. Wie bei unpolaren Gasen zu erwarten, führen erhöhte Salzkonzen-

trationen zu niedrigeren Löslichkeiten. Während sowohl bei NaCl- wie auch bei KCl-Lösungen nur ein schwacher Aussalzeffekt zu beobachten ist, wird schon bei kleineren Magnesium- oder Natriumsulfatkonzentrationen eine erhebliche Abnahme der Löslichkeit von H₂S beobachtet. Dies schlägt sich in gleicher Weise bei den berechneten Aktivitätskoeffizienten nieder. Ein ähnlicher Effekt wurde bereits für andere unpolare Gase gefunden (Long und McDevit ,1952 [60]). Er dürfte auf die Anwesenheit mehrwertiger Ionen wie SO₄²⁻ oder Mg²⁺ zurückzuführen sein, welche die Wassermoleküle stärker binden und damit die Wechselwirkungen zwischen nichtpolaren gelösten Stoffen und dem Wasser schwächen.

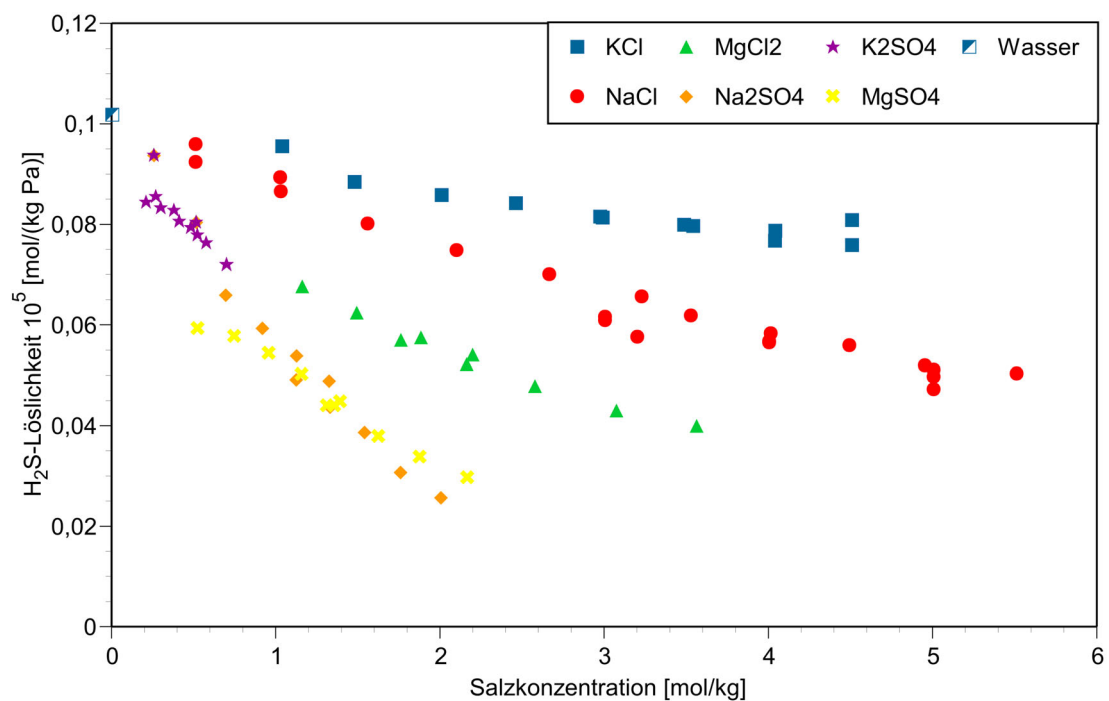


Abb. 6.1 Experimentell bestimmte H₂S-Löslichkeiten in Elektrolytlösungen.

Die Meßwerte lassen einige weitere wichtige Aussagen über die Eignung des Meßverfahrens zu: zum Einen macht der nahtlose Anschluß der experimentellen Daten im System H₂S-NaCl-H₂O zu den bei kleineren Konzentrationen vorgenommenen Messungen von Gamsjäger und Schindler (1969) [57] deutlich, daß sich die systematischen Fehler des Verfahrens offensichtlich in engen Grenzen halten. Die zwei getrennt vorgenomme-

nen Meßreihen im System $\text{H}_2\text{S-KCl-H}_2\text{O}$ zeigen zudem, daß die Wiederholungsunsicherheit unterhalb von ca 5% liegt, ein Wert, der für unsere Zwecke vollkommen ausreichend ist.

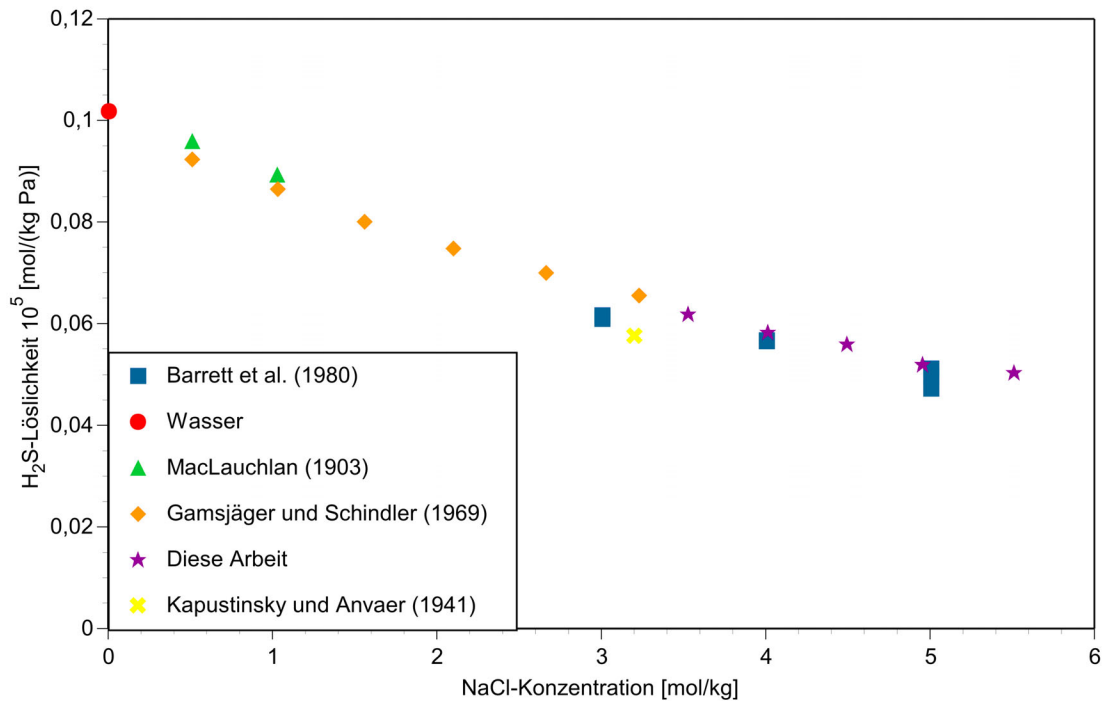


Abb. 6.2 Experimentell bestimmte H_2S -Löslichkeiten in NaCl -Lösungen.

6.4 Berechnung von Ionenwechselwirkungskoeffizienten

Die Berechnung von Ionenwechselwirkungskoeffizienten für $\text{H}_2\text{S}(\text{aq})$ stützten sich auf insgesamt 77 experimentelle Löslichkeitsdaten, von denen 55 aus eigenen Messungen stammen. Die Wechselwirkungen zwischen Neutralteilchen und Ionen lassen sich durch die Pitzer-Parameter λ_{Na^+} , λ_{Cl^-} , ζ_{NaCl} und η_{NaCl} sowie η_{Na^+} beschreiben. Gemäß Setschenow (1899) [11] reicht im Regelfall die Bestimmung eines Wechselwirkungskoeffizienten λ_{Na^+} oder λ_{Cl^-} zur Beschreibung der Konzentrationsabhängigkeit der Löslichkeit eines nicht dissoziierenden Gases aus. Beim System $\text{H}_2\text{S-KCl-H}_2\text{O}$ zeigte sich jedoch, daß ein zusätzlich eingeführter quadratischer Term mit $\zeta_{\text{H}_2\text{S},\text{KCl}}$ notwendig ist. Alle Sie sind in Tabelle 6.2 zusammengefaßt.

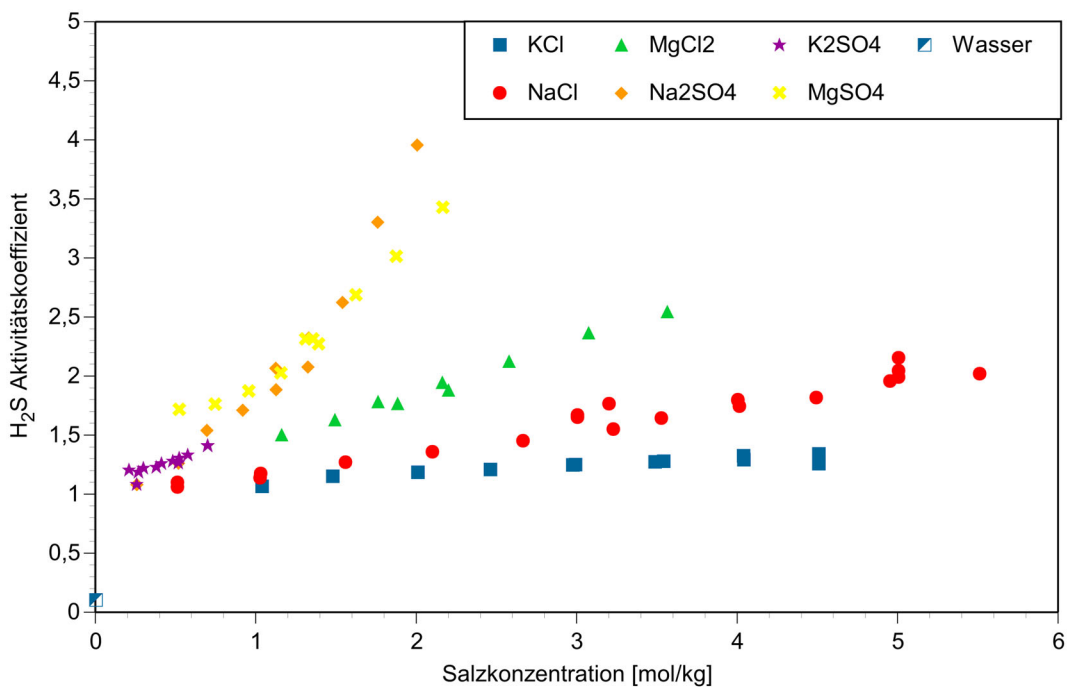


Abb. 6.3 Experimentell bestimmte H_2S -Aktivitätskoeffizienten in Elektrolytlösungen.

Tab. 6.2 Pitzer-Parameter für H_2S in Lösungen der ozeanischen Salze bei 298,15 K

| Koeffizient | Wert | Vergleichswerte (Hershey et al., 1986 [58]; Millero, 2000 [59]) |
|-----------------------|-----------|---|
| $\lambda_{H_2S,Na}$ | 0,07360 | 0,0777 |
| $\lambda_{H_2S,K}$ | 0,05151 | 0,049 |
| $\lambda_{H_2S,Mg}$ | 0,14281 | 0,09 |
| λ_{H_2S,SO_4} | 0,16387 | 0,052 |
| $\zeta_{H_2S,K.Cl}$ | -0,009463 | - |

Lediglich von Hershey et al. (1988) [58] sowie Millero (2000) [59] liegen einzelne Vergleichswerte vor. Sie beruhen nicht auf der Auswertung experimenteller Daten, sondern auf der Umrechnung von Aussalz-Koeffizienten aus Long und McDevit (1952) [60]. Weil hierbei auch andere Lösungssysteme berücksichtigt wurden (z.B. $H_2S-HCl-H_2O$), ist die Parameterkombination von Millero (2000) [59] mit dem in diesem Vorhaben allein für das ozeanische System entwickelten Parametersatz nicht direkt vergleichbar. Lediglich für

NaCl-Lösungen haben Hershey et al. (1986) [58] auf die Löslichkeitsdaten von Gamsjäger und Schindler (1969) [57] zurückgegriffen. Hier stimmt der dort genannte Parameterwert mit dem von GRS Bestimmten gut überein.

Abbildungen 6.4 und 6.5 zeigen, daß die experimentell gefundenen Löslichkeitsdaten gut mit den berechneten H_2S -Löslichkeiten übereinstimmen. Für den unteren Konzentrationsbereich würden jedoch noch weitere Daten hilfreich sein, um den neuen Pitzer-Parametersatz zu verbessern.

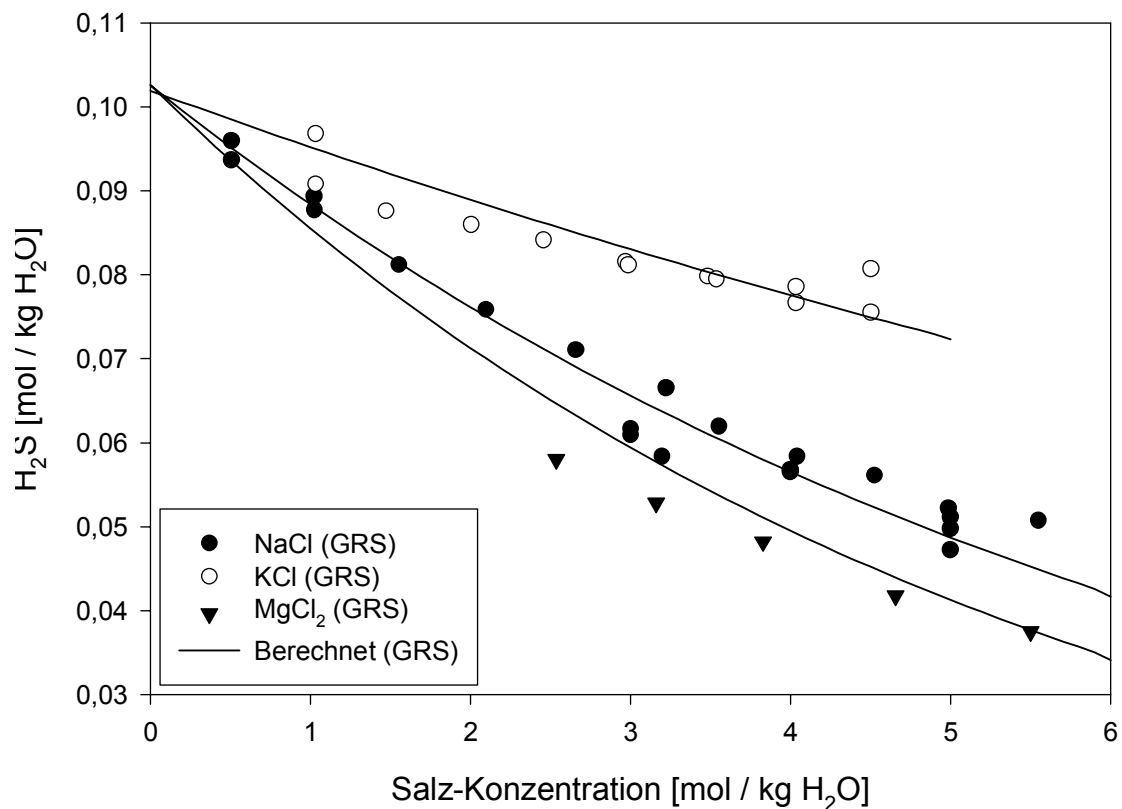


Abb. 6.4 H_2S -Löslichkeit in Lösungen mit NaCl, KCl und $MgCl_2$

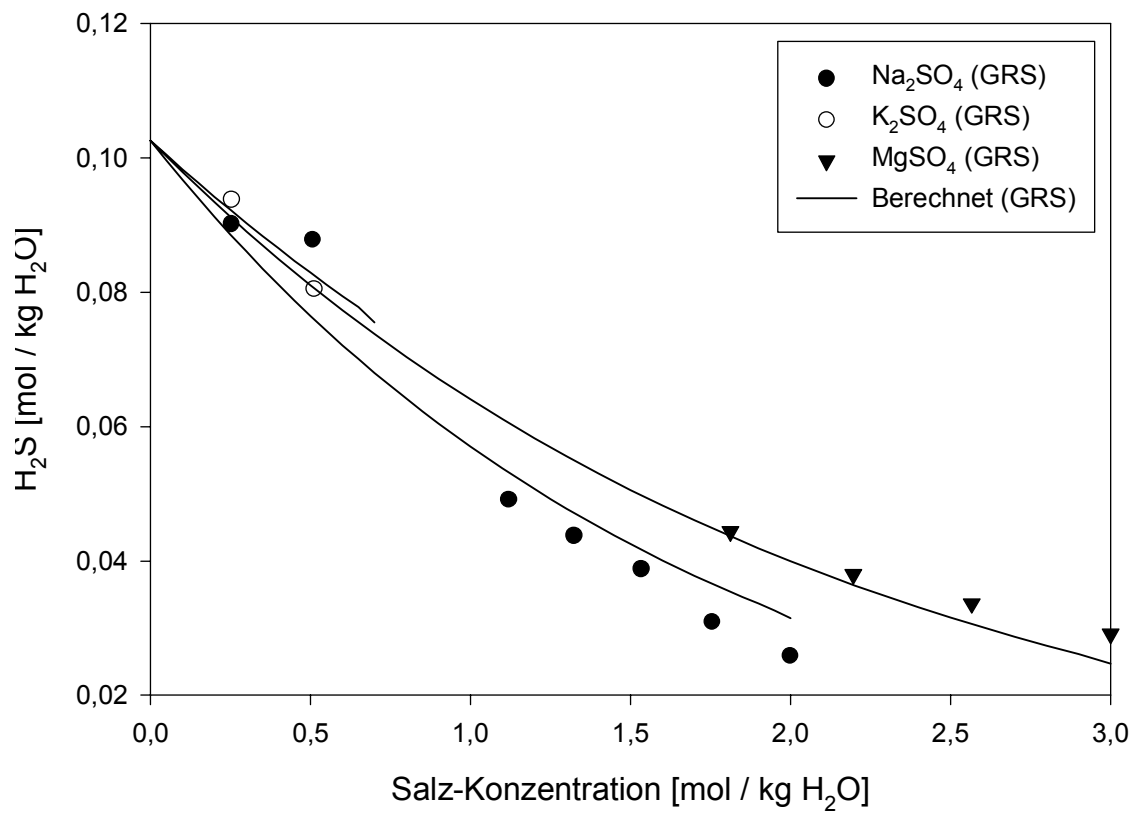


Abb. 6.5 H₂S-Löslichkeit in Lösungen mit Na₂SO₄, K₂SO₄ und MgSO₄

7 Entwicklung eines Schnittstellenmoduls für die Kopplung von EMOS mit thermodyn. Gleichgewichtsrechnungen

Zur Bewertung der Langzeitsicherheit eines Endlagers wird in der GRS das Programmpaket EMOS eingesetzt. Ziel der hier vorgestellten Arbeiten war es, ein Modul von EMOS mit thermodynamischen Gleichgewichtsrechnungen zu koppeln. Hierzu mußten einerseits Änderungen im Code von EMOS selbst durchgeführt werden. Hierauf wird in Kapitel 7.6 (Seite 90 ff.) eingegangen. Andererseits mußte zu Beginn die strategische Entscheidung gefällt werden, ob zum Zwecke der thermodynamischen Modellierung ein eigenes Programm zu erstellen oder, alternativ, auf einen bereits existierenden Code zurückzugreifen sei.

Die Entwicklung eines eigenen Programms zur thermodynamischen Modellierung hätte einen immensen Arbeitsaufwand bedeutet, an dessen Ende die GRS bestenfalls genauso weit hätte kommen können, wie man bei Verwendung eines bereits existierenden Programms von Anfang an gewesen wäre. Dabei darf nicht übersehen werden, daß die Schaffung eines schnellen und effektiven Codes zur thermodynamischen Modellierung nicht allein eine Sache der Thermodynamik, sondern auch der numerischen Mathematik ist. Es darf nicht unterschätzt werden, wieviele Jahre - oder wohl eher Jahrzehnte - Erfahrung in existierenden Algorithmen stecken. Andererseits hätte die Erzeugung eines GRS-eigenen Programms auch die Frage der langfristigen Pflege des Quellcodes aufgeworfen, kontinuierlicher Verbesserungen usw.

Daher wurde zu Beginn dieses Projektes der Entschluß gefaßt, die eigene Arbeit auf die Schaffung verlässlicher Datenbasen zu konzentrieren, und die Entwicklung und die Pflege effektiver Codes für die thermodynamische Modellierung „auszulagern“, sprich: zuzukaufen.

Bei der Suche nach geeigneten, existierenden Codes mußte weiter zwischen eigenständigen Programmen und Codefragmenten, die in eigene Programme eingebaut werden können, unterschieden werden. Mit „eigenständigen Programmen“ sind hier Programme gemeint, die über den eigentlichen Rechenkern für die Ermittlung des thermodynamischen Gleichgewichts hinaus dem Anwender die Möglichkeit bieten, das in Frage stehende Problem zu definieren, beispielsweise über Eingaben auf der Kommandozeile oder

die Erstellung von Eingabedateien, die eingelesen werden müssen. Solche Programme geben die Ergebnisse der Modellierung in spezifischer Weise an den Anwender zurück, sei es über eine grafische Benutzeroberfläche oder in Form von Ausgabedateien.

In diese Kategorie gehören Programme wie EQ3/6, PHREEQC/PHRQPITZ oder das frühere CHEMSAGE (heute: FACTSAGE). Rein theoretisch besteht die Möglichkeit, Programme wie EQ3/6 oder PHREEQC für die reaktive Transportmodellierung zu verwenden. Da beide Programme ihre Eingabedaten aber jeweils aus Dateien einlesen, hätte dies konkret bedeutet, daß das aufrufende Programm (hier: der Schnittstellenmanager, der von einer Unterroutine von EMOS aufgerufen wird) in jedem Zeitschritt ASCII-Dateien hätte erzeugen müssen. Die oben genannten Programme hätten dann über einen entsprechenden Befehl an das Betriebssystem angestartet werden müssen. Nach Beendigung der Rechnung (und nicht früher !) hätte das aufrufende Programm dann die eben erzeugte, komplizierte und je nach Rechenergebnis anders aufgebaute Ergebnisdatei einlesen und das Ergebnis an EMOS zurückliefern müssen.

Diese Möglichkeit wurde als zu fehlerträchtig und langsam verworfen.

Es wurde daher der Beschluß gefaßt, daß der zu verwendende Code als Quelltext vorzuliegen und lediglich die für die Berechnung eines thermodynamischen Gleichgewichtes notwendigen Algorithmen zu enthalten habe.

EQ3/6 wird zwar als Quellcode vertrieben. Es stellte sich jedoch heraus, daß ein „Umbau“ in eine reine Unterroutine, die ihre Eingabedaten quasi elektronisch beim Aufruf in Form einer Parameterliste zur Verfügung gestellt bekommt, sehr aufwendig gewesen wäre. Von PHREEQC und PHRQPITZ (eine modifizierte Version von PHREEQC, die mit Pitzer-Gleichungen arbeitet) wurden andernorts, aus ähnlicher Motivation heraus, bereits Unterroutinen erstellt. Allerdings ergibt sich mit beiden Programmen das Problem, daß für Wasserstoff und Sauerstoff keine Massenbilanz erzeugt wird, was bei der Modellierung von Reaktionen mit Wasserverbrauch schnell zum Problem werden kann. Bei PHRQPITZ wird vor der Rechnung von Redoxreaktionen gewarnt.

Das oben erwähnte CHEMSAGE ist ein in Deutschland entwickeltes, kommerzielles Programm, dessen Windows-kompatible Version FACTSAGE weltweit vertrieben wird. Seine Ursprünge reichen auf den Gibbs-Energie Minimierer SOLGASMIX zurück, der vor fast 30 Jahren von Dr. Gunnar Eriksson entwickelt wurde. CHEMSAGE selbst wurde erstmals 1987 in Deutschland verkauft. Die Funktionen, mit denen in CHEMSAGE thermodynamische Gleichgewichte berechnet werden, sind in einer Programmbibliothek namens „CHEMAPP“ gekapselt. Diese ist in kompilierter Form separat käuflich zu erwerben und bietet Programmierern die Möglichkeit, thermodynamische Rechnungen über Funktionsaufrufe „maßgeschneidert“ in eigene Programme einzubauen.

Es waren mehrere Gründe, die GRS letztlich bewogen haben, sich für CHEMAPP zu entscheiden. Ein wichtiger Grund, der für CHEMAPP sprach, war die außerordentliche Flexibilität in Bezug auf mögliche Anwendungsgebiete. Die folgende Tabelle gibt einen Überblick, den wir direkt dem Internet entnommen haben.

Tab. 7.1 Liste der Anwendungsgebiete für CHEMAPP

| | |
|--------------------------|----------------------------|
| Sintering | Aluminium electrolysis |
| Roasting | Silver alloys with SiC |
| Purification of metals | Casting processes |
| Waste treatment | Incineration |
| Heat treatment cycles | Electron beam melting |
| Alloy research studies | Ore reduction |
| Precipitation studies | Corrosion |
| Dispersion strengthening | Castings |
| Hard metal compounds | Extraction |
| Combustion | Electronic materials |
| Nitrates in water | High T_C superconductors |
| Steels | Ceramics |
| Tungsten halogenides | Slags |
| Cement manufacture | Molten salts |
| Dioxine | Organics |
| Glasses | Geochemistry/planetology |
| Silicides | |

Ein anderer Gesichtspunkt ist eine gewisse Sicherheit dafür, daß der verwendete Code grundsätzlich funktioniert. Eine Qualitätskontrolle im weitesten Sinn erfolgt am ehesten dadurch, daß sehr viele Anwender mit einem Programm arbeiten und damit zufrieden sind. Dies war jedenfalls für viele Jahre einer der wichtigsten Gründe für die Verwendung von EQ3/6 in Fragen der thermodynamischen Modellierung. Die Anzahl der Anwender von CHEMSAGE/CHEMAPP geht weltweit in die Tausende. Die folgende Tabelle gibt eine Auswahl, in der sich übrigens auch die GRS wiederfindet (CHEMAPP wurde bereits vor Beginn des Projektes, über das hier berichtet wird, in der GRS verwendet).

Tab. 7.2 Liste einer Auswahl von kommerziellen Anwendern und akademischen Institutionen, die CHEMAPP verwenden

| | |
|---|---|
| Åbo Akademi | Philips GmbH |
| ACCESS e.V. | Pohang University of Science and Technology (POSTECH) |
| AEA Technology | RWTH Aachen |
| Aspen Technology | Ruhr-Universität Bochum |
| Betriebsforschungsinstitut (VDEh-Institut für angewandte Forschung) | SINTEF Materials Technology |
| Brandenburgische Technische Universität Cottbus | Samsung Heavy Industries Co. |
| Cerro Matoso S.A. | Siemens AG |
| Chubu University | SMS Demag AG |
| Corus Group | St.Petersburg State Technical University |
| DLR (German Aerospace Center) | TU Bergakademie Freiberg |
| Forschungszentrum Jülich | Technische Universität Chemnitz |
| Fraunhofer Institut für Produktionstechnologie | The University of New South Wales |
| Gesellschaft für Anlagen- und Reaktorsicherheit (GRS) | The University of Queensland |

Tab. 7.2 Liste einer Auswahl von kommerziellen Anwendern und akademischen Institutionen, die CHEMAPP verwenden

| | |
|--|--|
| Helsinki University of Technology | Thyssen Stahl |
| Kobe Steel | Umeå University |
| Korea Institute of Science and Technology (KIST) | University of Missouri-Rolla |
| Lockheed | University of Newcastle |
| McMaster University | University of Science & Technology Beijing |
| Montanuniversität Leoben | Universität GH Essen |
| National Sun Yat-sen University | Universität-Gesamthochschule Siegen |
| Norsk Hydro ASA | VOEST-Alpine |
| Osaka University | VTT Chemical Technology |
| Pechiney - CRV | VTT Manufacturing Technology |

Weitere Gründe waren die Tatsache, daß der Pitzer-Formalismus bereits Bestandteil des Funktionsumfangs von CHEMAPP war, und daß sich die Kommunikation per Telefon oder Dienstreise mit dem in Herzogenrath ansässigen Unternehmen GTT weit einfacher gestaltete als etwa mit den in Kalifornien befindlichen Verantwortlichen für EQ3/6.

Gleichwohl wurde vor der endgültigen Entscheidung für den Erwerb von CHEMAPP eine kleine Testdatenbasis für dieses Programm erstellt und mit CHEMSAGE die Auflösung von Hartsalz modelliert. Das Ergebnis stimmte mit jenem von EQ3/6 überein.

Nach dem Erwerb von CHEMAPP gliederte sich die Arbeit in die folgenden Schritte:

- 1) Übertragung aller Daten aus der HMW-Datenbasis für EQ3/6 auf ein CHEMAPP-kompatibles Format
- 2) Erstellung eines Fortran-Programms, das mit CHEMAPP-Routinen arbeitet, und mit dem thermodynamische Gleichgewichtsrechnungen durchgeführt werden können
- 3) Modellierung von Phasendiagrammen des Systems der ozeanischen Salze und Vergleich der Ergebnisse mit jenen von EQ3/6

- 4) Erstellung eines Schnittstellenmoduls, das von EMOS aufgerufen werden kann und folgende Aufgaben erfüllt: Übertragung von aktuellen Segmentdaten von EMOS an CHEMAPP, Anstarten einer thermodynamischen Gleichgewichtsrechnung, Abrufen und Umrechnung der Gleichgewichtsdaten von CHEMAPP und Zurückliefern dieser Ergebnisse an EMOS.
- 5) Änderungen am Code von EMOS
- 6) Erweiterung der aktuell bestehenden Datenbasis für CHEMAPP um Daten für die Elemente Si, Al, Pb, U, Np, Pu und Am
- 7) Durchführung von Testrechnungen, bei denen EMOS mit CHEMAPP gekoppelt ist

Die durchgeführten Arbeiten zur Vorbereitung der unter Punkt 7 genannten Testrechnungen sind in den folgenden Unterkapiteln beschrieben. Die Testrechnungen selbst werden in Kapitel 8 (Seite 93 ff.) beschrieben.

7.1 Generelle Anmerkungen zur thermodynamischen Modellierung

Die Freie Gibbs'sche Enthalpie eines Systems setzt sich aus der Summe der Freien Gibbs'schen Enthalpien seiner Konstituenten zusammen.

$$G_{\text{System}} = \sum_i G_i \quad (7.1)$$

Jede Veränderung der Zusammensetzung des Systems, beispielsweise durch Bildung eines Hydroxokomplexes oder die Ausfällung einer festen Phase, führt zu einer Änderung der Freien Gibbs'schen Enthalpie des Systems. Führt der neue Zustand zu einer geringeren Freien Gibbs'schen Enthalpie, so sagt man, daß die betreffende Reaktion thermodynamisch möglich sei und in der Realität spontan verlaufen wird, sofern dem System für diese Reaktion ein Reaktionsmechanismus zur Verfügung steht. Dies ist eine Konsequenz aus dem Zweiten Hauptsatz der Thermodynamik.

Im Umkehrschluß bedeutet das eben Gesagte, daß eine weitere Veränderung der Zusammensetzung des Systems thermodynamisch genau dann nicht mehr möglich ist, wenn durch keine Reaktion eine weitere Absenkung der Freien Gibbs'schen Systementhalpie mehr möglich ist. Man sagt dann, das System befinde sich in einem thermodyna-

mischen Gleichgewicht. Man kann auch sagen: alle das System konstituierenden Phasen bzw. alle das System aufbauenden Konstituenten stehen miteinander im einem Gleichgewicht.

Gleichung 7.1 ist zu entnehmen, daß sich die Freie Gibbs'sche Systementhalpie, unter der Voraussetzung, daß eine Gasphase nicht zugegen ist, ergibt aus

$$G_{\text{System}} = G_{\text{Festphasen}} + G_{\text{Lösung}} \quad (7.2)$$

Die Freie Gibbs'sche Enthalpie der Festphasen ergibt sich aus der Summe der Freien Gibbs'schen Standardbildungsenthalpien jeder Einzelphase, die vorliegt. Wenn von jeder Festphase i jeweils n_i mol vorliegen, bedeutet dies unter der Voraussetzung, daß alle Festphasenaktivitäten gleich Eins sind:

$$G_{\text{Festphasen}} = \sum_i n_i G_{f,i}^{\emptyset} \quad (7.3)$$

mit $G_{f,i}^{\emptyset}$ als der Freien Gibbs'schen Standardbildungsenthalpie der Festphase i . Für die Freie Gibbs'sche Enthalpie der Lösung ergibt sich analog, jedoch unter Berücksichtigung von Aktivitäten der Lösungskonstituenten:

$$G_{\text{Lösung}} = \sum_i n_i (G_{f,i}^{\emptyset} + RT \ln a_i) \quad (7.4)$$

Bei dieser Betrachtungsweise „reduziert“ sich die Aufgabe der thermodynamischen Modellierung also auf die Suche nach einer Systemzusammensetzung, für die die Summe aus den Gleichungen 7.3 und 7.4 ein Minimum ergibt. Programme, die so vorgehen, werden landläufig als „Gibbs-Minimierer“ bezeichnet. Zu dieser Gruppe von Programmen zählen Programme wie CHEMAPP oder GEM (wobei letzteres nichts anderes als die Abkürzung für **Gibbs Energy Minimizer** ist).

Die Suche nach einem thermodynamischen Gleichgewicht kann aber auch nach einem anderen Prinzip erfolgen, wobei die theoretischen Grundlagen selbstverständlich kompatibel zu den oben gemachten Aussagen sind. Am einfachsten ist es anhand eines Beispiels zu erklären. Wir betrachten die folgende Reaktion:



Angenommen, wir könnten diese Reaktion in einem bestimmten Stadium, das nicht dem Gleichgewicht entspräche, einfrieren, dann wäre die Freie Gibbs'sche Reaktionsenthalpie in Richtung auf die rechte Seite der obigen Reaktionsgleichung gegeben durch

$$\Delta G_r = G_r^\ominus + RT \ln Q \quad (7.6)$$

mit

$$Q = \prod_i a_i^{v_i} \quad (7.7)$$

Darin sind a_i die Aktivitäten jeder Spezies i an diesem Punkt der Reaktion, und v_i deren stöchiometrische Koeffizienten in der obigen Reaktionsgleichung. Für die dargestellte Reaktion ergibt sich für Q konkret

$$Q = (a_{\text{Mg}^{2+}} a_{\text{H}_2\text{O}}) / (a_{\text{MgOH}^{+}} a_{\text{H}^{+}}) \quad (7.8)$$

Die Reaktion verläuft solange, wie ΔG_r ungleich Null ist. Ist der Wert negativ, muß Q größer werden, was bedeutet, daß die Reaktion noch weiter in Richtung Produkt (also nach rechts) verlaufen muß. Ein positiver Wert von ΔG_r indes bedeutet, daß die Reaktion „zu weit“ gegangen ist und Q kleiner werden, die Reaktion also in Richtung Edukte verlaufen muß. Ein Gleichgewicht für dieses Reaktion ist genau dann erreicht, wenn

$$\Delta G_r = G_r^\ominus + RT \ln Q = 0 \quad (7.9)$$

Das Q , das Gleichung 7.9 erfüllt, ist eine für die spezifische Reaktion und bei der Temperatur T gültige Konstante. Je nachdem, um was es sich bei dem Reaktionsprodukt handelt, spricht man von einer Löslichkeitskonstanten oder einer Komplexbildungs- (auch: Stabilitäts-) konstanten. Der allgemeine Ausdruck ist Gleichgewichtskonstante.

Man muß sich nun vorstellen, daß sich in einem komplexen System aus Lösung und Festphasen sehr viele Konstituenten befinden, die alle untereinander in einem, jeweils durch eine Gleichgewichtskonstante charakterisierten Gleichgewicht miteinander befinden. Ein Programm zur thermodynamischen Modellierung muß zu einer Zusammensetzung des Systems finden, in der Gleichung 7.9 für jede einzelne Reaktion erfüllt ist. Mathematisch mündet dies in der Lösung eines Gleichungssystems mit n Unbekannten.

Zu den Programmen, die so vorgehen, zählen beispielsweise EQ3/6 und PHREEQC.

Mit den vorstehenden Ausführungen sollen zwei Dinge deutlich gemacht werden:

- 1) Beide beschriebenen Vorgehensweisen zur Berechnung eines thermodynamischen Gleichgewichtes sind äquivalent.
- 2) Die notwendigen Datenbasen für beide Vorgehensweisen sind aber unterschiedlich! Sie beruhen im Falle von Gibbs-Energie-Minimierern auf den Freien Gibbs'schen Standardbildungsenthalpien der Systemkonstituenten. Im anderen Fall beruhen sie auf den Gleichgewichtskonstanten, durch die bei einer gegebenen Temperatur die Gleichgewichte zwischen den Systemkonstituenten charakterisiert sind.

7.2 Erstellung einer Datenbasis für CHEMAPP

Das Bindeglied zwischen den jeweils notwendigen Daten ist Gleichung 7.9. Im Gleichgewicht wird Q zur Gleichgewichtskonstanten K . Und für die Freie Gibbs'sche Standardreaktionsenthalpie G_r^\ominus schreibt man einfach die Freien Gibbs'schen Standardbildungsenthalpien von Produkten und Edukten hin (mit den jeweiligen stöchiometrischen Koeffizienten als Vorfaktoren):

$$G_r^\ominus = \sum_i \nu_i G_{f,i}^\ominus = -RT \ln K \quad (7.10)$$

Um eine vollständige Kompatibilität zwischen einer EQ3/6-Datenbasis und einer neu zu erstellenden Datenbasis für CHEMAPP zu gewährleisten, ist es notwendig, die mit EQ3/6 ausgelieferten Gleichgewichtskonstanten genau in Freie Gibbs'sche Standardbildungsenthalpien umzurechnen. Dies soll an der oben aufgeführten Reaktion beispielhaft dargestellt werden.

Die EQ3/6-Datenbasis „data0.hmw“ gibt für Reaktionsgleichung 7.5 folgenden Wert für die Gleichgewichtskonstante an: $\log K = 11,8901$. Damit ist $G_r^\ominus = -67406,847 \text{ J/mol}$. Mit Gleichung 7.10 folgt

$$\begin{aligned} G_r^\ominus &= -67406,847 \text{ J/mol} \\ &= G_f^\ominus(\text{Mg}^{2+}) + G_f^\ominus(\text{H}_2\text{O}) - G_f^\ominus(\text{MgOH}^+) \end{aligned} \quad (7.11)$$

Gleichung 7.11 kann nach $G_f^\ominus(\text{MgOH}^+)$ aufgelöst werden. Der betreffende Wert wird in die neue Datenbasis eingetragen. Voraussetzung für die Berechnung ist allerdings, daß die betreffenden Werte für $G_f^\ominus(\text{Mg}^{2+})$ und $G_f^\ominus(\text{H}_2\text{O})$ bekannt sind. Im Umkehrschluß bedeutet dies, daß $G_f^\ominus(\text{MgOH}^+)$ auf die Werte für $G_f^\ominus(\text{Mg}^{2+})$, $G_f^\ominus(\text{H}_2\text{O})$ und die Gleichgewichtskonstante bezogen ist: ändert sich der Wert für einen der drei letztgenannten Parameter, so muß sich auch der Wert für $G_f^\ominus(\text{MgOH}^+)$ ändern; andernfalls entsteht eine Inkonsistenz in der Datenbasis.

In analoger Weise wie beschrieben, geht man für alle Lösungskonstituenten und Phasen einer Datenbasis vor. Es stellt sich heraus, daß für bestimmte Lösungskonstituenten, die „Basisspezies“, deren Freie Gibbs'sche Standardbildungsenthalpien quasi von außen als primäre Parameter in die Datenbasis eingehen. In ähnlicher Weise können auch Löslichkeitskonstanten oder Komplexbildungskonstanten als primäre Parameter dienen. Die Freien Gibbs'schen Standardbildungsenthalpien anderer sogenannter Hilfsspezies, die sich als Folge von Reaktionen zwischen Basisspezies ergeben, werden hingegen berechnet, sind abgeleitete oder sekundäre Parameter, die immer nur im Zusammenhang mit den primären Parametern gültig sind. In diesem Sinne sind auch die berechneten Werte für die Freien Gibbs'schen Standardbildungsenthalpien für Festphasen als abge-

leitete, sekundäre Parameter zu verstehen, die sich erst nach Verrechnung von Löslichkeitskonstanten und Freien Gibbs'schen Standardbildungsenthalpien für Basisspezies (oder Hilfsspezies !) ergeben.

Aus dem Gesagten wird deutlich, daß folgende Handlungsweisen, die der Erweiterung einer bestehenden Datenbasis dienen sollen, zu beliebig großen Fehlern führen können:

- 1) Das unkritische „Abschreiben“ von Freien Gibbs'schen Standardbildungsenthalpien für Lösungskonstituenten oder Festphasen, wenn nicht bekannt ist, wie diese Werte zustande gekommen sind (aus welchen anderen Freien Gibbs'schen Standardbildungsenthalpien sie berechnet wurden)
- 2) Das Übernehmen von Gleichgewichtskonstanten, wenn nicht genau bekannt ist, für welche Reaktion diese definiert wurden

Beim Erstellen der Datenbasis für CHEMAPP wurden daher folgende Grundsätze beachtet:

- 1) Um eine größtmögliche Übereinstimmung mit EQ3/6-Rechnungen zu gewährleisten, wurden Gleichgewichtskonstanten, soweit sie das System der ozeanischen Salze betreffen, direkt der mit dem Programm ausgelieferten Datenbasis „data0.hmw“ entnommen. Hierbei ist anzumerken, daß ein Auswechseln dieser Gleichgewichtskonstanten gegen „bessere“ oder „aktuellere“ Werte mit großer Wahrscheinlichkeit zu Inkonsistenzen in der damit entstehenden Datenbasis führen würde; denn die Pitzer-Parameter in der HMW-Datenbasis, mit denen in der Folge ja auch viele Pitzer-Parameter für andere Lösungskonstituenten berechnet wurden (wie ja auch für Fe^{3+} , Fe^{2+} und $\text{H}_2\text{S}(\text{aq})$ in diesem Projekt) beruhen als sekundäre Parameter zumindest zum Teil auf eben diesen (möglicherweise veralteten) Gleichgewichtskonstanten.
- 2) Die Freien Gibbs'schen Standardbildungsenthalpien sind untereinander konsistent.
- 3) Für jeden Wert in der Datenbasis ist dokumentiert, wie er entstanden ist bzw. wo er herkommt.

In Tabellen 10.28 (Seite 182 ff.), 10.29 (Seite 188 ff.) und 10.30 (Seite 198) sind die Daten für alle in der Datenbasis enthaltenen Lösungskonstituenten, Festphasen und Pitzer-Parameter aufgelistet.

7.3 NATHAN - ein Programm, basierend auf CHEMAPP, für die thermodynamische Modellierung

Die Entwicklung des Programms NATHAN ergab sich als Folge von Bemühungen, CHEMAPP selbst bzw. die hierfür erstellte Datenbasis zu testen, bevor diese mit EMOS gekoppelt wurden.

NATHAN wurde im Fortran 77 Standard geschrieben und wird in einem DOS-Fenster unter Windows auf der Kommandozeile aufgerufen. Das Programm ist auch unter Linux lauffähig. Ähnlich wie bei EQ3/6 werden dem Programm die erforderlichen Eingabedaten mittels einer entsprechenden Datei übergeben, die eingelesen wird. Die Struktur dieser Eingabedatei variiert je nach Aufgabe, die NATHAN gestellt wird. Innerhalb der Eingabedatei wird auch festgelegt, mit welcher Datenbasis gerechnet wird, und welche Ergebnisse in Form von Ausgabedateien nach der Rechnung abgespeichert werden. Das Format der Ausgabedateien wurde so gewählt, daß diese mit einem Minimum an Aufwand (beispielsweise mit Excel) weiterverarbeitet werden können.

Grundsätzlich können mit NATHAN zwei verschiedene Aufgaben erledigt werden: es können Phasendiagramme oder andere Gleichgewichtsrechnungen allgemeiner Art gerechnet werden. Alle Phasendiagramme in diesem Bericht wurden mit NATHAN berechnet.

Unter Gleichgewichtsrechnungen allgemeiner Art ist zu verstehen, daß, ausgehend von einem bestimmten Anfangszustand, Gleichgewichte in einem oder in bis zu 2000 Schritten ausgerechnet werden können. Rechnungen in mehr als einem Schritt entsprechen im weitesten Sinne den Reaktionspfadrechnungen bei EQ3/6. Es ist möglich, einem Anfangssystem wahlweise Elemente, Lösungskonstituenten oder Mineralphasen hinzuzufügen. Die Variation der zugeführten Stoffe kann dabei in linear oder logarithmisch ansteigenden Stoffmengen erfolgen. Auf diese Weise lassen sich auch Titrations modellieren. Ferner können bestimmte Festphasen von der Rechnung ausgenommen werden, was sinnvoll werden kann, wenn man Systeme modellieren will, in denen bekanntermaßen die Bildung solcher Phasen kinetisch gehemmt ist.

Grundsätzlich bestehen durch programminterne Aufrufe der entsprechenden CHEMAPP-Routinen noch wesentlich mehr Möglichkeiten, als die hier beschriebenen. Da NATHAN aber nur zu Testzwecken entwickelt wurde, wurde im Rahmen dieses Projektes darauf verzichtet, den Funktionsumfang des Programms zu erweitern.

Für das Programm sind, abgesehen vom Kopieren der ausführbaren Datei und der Datenbasis, keine weiteren Arbeiten zur Installation notwendig. Es ist sofort lauffähig und erfordert wesentlich kürzere (und weniger kryptische) Eingabedateien als für EQ3/6. Reaktionspfadrechnungen können mit einer Eingabedatei angestartet werden, statt, wie bei EQ3/6, zweien. Eine englische Bedienungsanleitung sowie eine größere Anzahl an vorbereiteten Beispiel-Eingabedateien liegen vor.

7.4 Vergleich von CHEMAPP- und EQ3/6-Rechnungen

Nach Erstellung einer ersten Version der Datenbasis, die nach dem oben beschriebenen Verfahren aus der HMW-Datenbasis für EQ3/6 erstellt wurde, wurden die Sättigungslöslichkeiten in allen einzelnen, binären Subsystemen des Systems Na,K,Mg,Ca-Cl,SO₄-H₂O berechnet und mit den Ergebnissen von EQ3/6 verglichen. Die folgende Tabelle 7.3 faßt die Ergebnisse zusammen.

Tab. 7.3 Löslichkeiten in den binären Subsystemen von Na,K,Mg,Ca-Cl,SO₄-H₂O: Vergleich zwischen Werten von D'Ans [48] und berechneten Werten von CHEMAPP und EQ3/6. Alle Werte in mol / kg H₂O.

| Phase | EQ3/6 | CHEMAPP | D'Ans | Stdabw (D'Ans) | Abw. von D'Ans | Abw. von EQ3/6 |
|--------------------------------------|--------|---------|--------|----------------|----------------|----------------|
| NaCl | 6,1048 | 6,0995 | 6,1581 | (0) | -0,0586 | -0,0053 |
| KCl | 4,7974 | 4,7912 | 4,7550 | 0,0946 | 0,0362 | -0,0062 |
| MgCl ₂ ·6H ₂ O | 5,7311 | 5,7234 | 5,8944 | 0,1165 | -0,1710 | -0,0077 |
| CaCl ₂ ·6H ₂ O | 7,5754 | 7,5534 | 7,4761 | 0,4040 | 0,0773 | -0,0220 |
| Na ₂ SO ₄ | 1,9395 | 1,9265 | 1,9464 | 0,1261 | -0,0199 | -0,0130 |
| K ₂ SO ₄ | 0,6925 | 0,6899 | 0,6717 | 0,0140 | 0,0183 | -0,0026 |
| MgSO ₄ ·7H ₂ O | 2,9860 | 2,9681 | 3,0396 | 0,0820 | -0,0715 | -0,0179 |
| CaSO ₄ ·2H ₂ O | 0,0153 | 0,0152 | 0,0153 | 2,0E-04 | -5,4E-05 | -3,3E-05 |

Bei den Werten von D'Ans handelt es sich um Mittelwerte aus verschiedenen Quellen, für die in der Tabelle die Standardabweichungen angegeben wurden. Bei dem Wert für NaCl handelt es sich bei D'Ans um einen einzelnen auf 25°C interpolierten Wert. Im System Mg-Cl-H₂O ist bis etwa 23°C das Heptahydrat stabil, das bei höheren Temperaturen in das Hexahydrat übergeht. Dieses System ist für Übersättigungen bekannt. Auch der Wert für CaCl₂·6H₂O ist als unsicher einzustufen; Versuche in der GRS brachten für reine CaCl₂-Lösungen auch nach Monaten keinen stabilen Sättigungswert.

Vor diesen Unsicherheiten in den experimentellen Daten müssen die Rechenergebnisse von CHEMAPP betrachtet werden. Die berechnete Löslichkeit von CHEMAPP liegt außer mit MgCl₂ und K₂SO₄ innerhalb der durch die Unsicherheiten in den experimentellen Daten selbst aufgespannten Wertebereiche. Wesentlich geringer fallen naturgemäß die Unterschiede im Vergleich zu den Ergebnissen von EQ3/6 aus (und um diesen Vergleich geht es hier letztlich), denn beide Programme arbeiteten mit denselben Pitzer-Parametern.

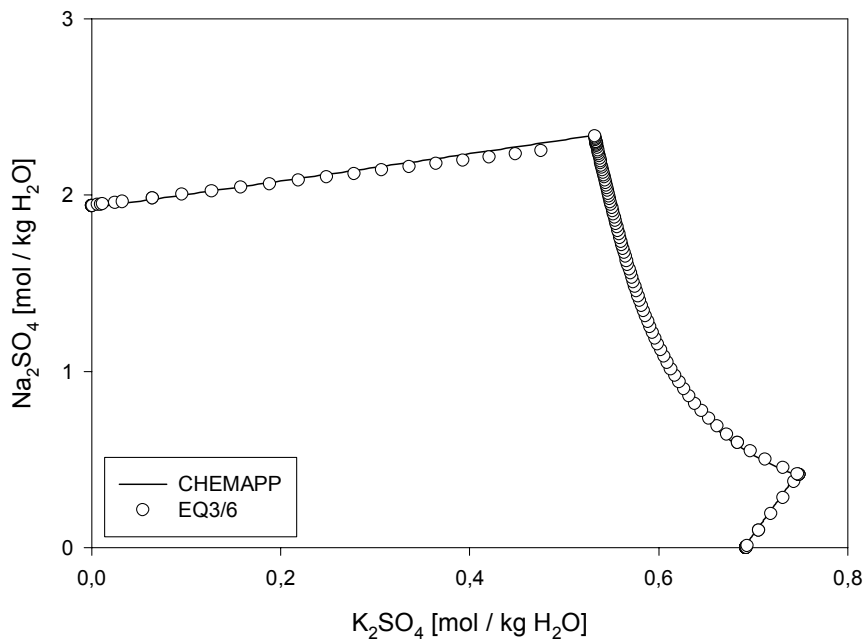


Abb. 7.1 Löslichkeitsdiagramm des Systems Na-K-SO₄-H₂O. Vergleich der Modellierungen mit CHEMAPP und EQ3/6.

Der Vergleich von Phasendiagrammen ergab ähnlich gute Übereinstimmungen. Als Beispiel werden in Abbildung 7.1 die Modellierungen für das System Na-K-SO₄-H₂O von CHEMAPP und EQ36 miteinander verglichen.

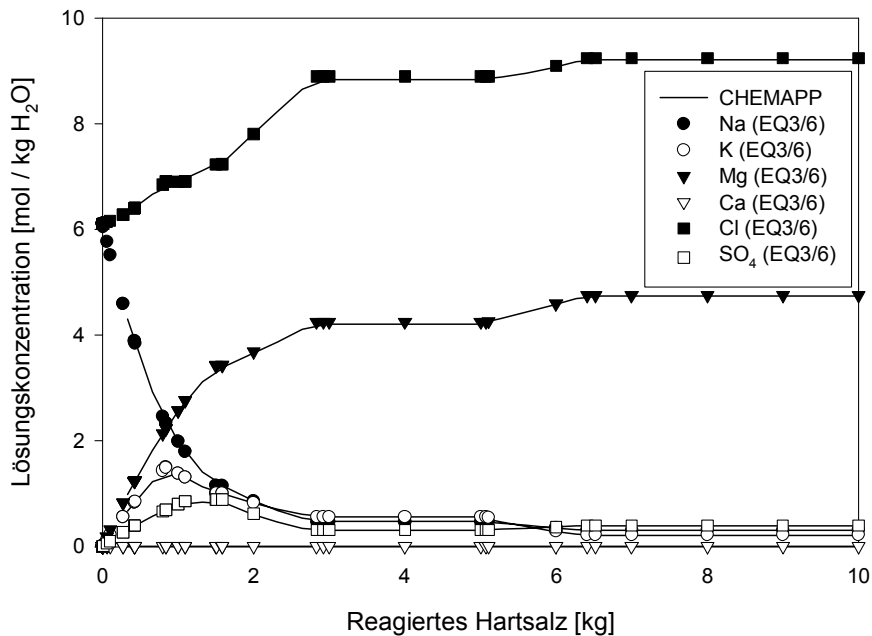


Abb. 7.2 Modellierung der Reaktion von Hartsalz mit gesättigter NaCl-Lösung im Vergleich zwischen CHEMAPP und EQ3/6: Lösungskonzentrationen.

Als letztes und aussagefähigstes Beispiel sei noch die Modellierung der Hartsalzauflösung mit gesättigter NaCl-Lösung angeführt (Abbildungen 7.2 und 7.3). Bei diesen Rechnungen spielen praktisch alle Pitzer-Parameter für das System Na,K,Mg,Ca-Cl,SO₄-H₂O eine Rolle. Die Hartsalzauflösung gehört zu den komplexesten Problemen, die sich bei der thermodynamischen Modellierung von gesättigten Salzlösungen ergeben. Numerisch sind diese Rechnungen auch deswegen anspruchsvoll, weil diese Reaktionen unter Wasserverbrauch ablaufen und an einem bestimmten Punkt, wenn das gesamte Wasser verbraucht ist, zum Stillstand kommen. Unter diesen speziellen Randbedingungen ergaben sich Laufzeitprobleme mit CHEMAPP, die jedoch programmatisch aufgefangen werden konnten. Gleichwohl scheint es sich hier um einen Fall zu handeln, für den die Numerik CHEMAPPs verbessert werden könnte. Als Ergebnis dieser Berechnungen kann jedoch festgehalten werden, daß mit CHEMAPP grundsätzlich dieselben Rechnungen gemacht werden können wie mit EQ3/6 - jedoch mit den erwähnten Vorteilen.

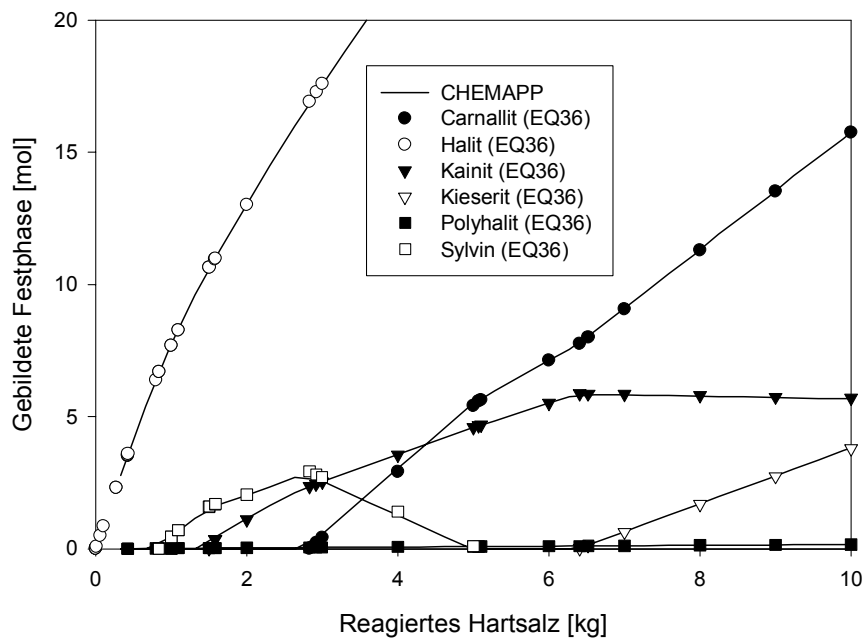


Abb. 7.3 Modellierung der Reaktion von Hartsalz mit gesättigter NaCl-Lösung im Vergleich zwischen CHEMAPP und EQ3/6: Gebildete Festphasen.

Nach der erfolgreichen Konvertierung der HMW-Daten für EQ3/6 wurde die neue Datenbasis schrittweise und nach demselben Verfahren um die Elemente Si, Al, Pb, U, Np, Pu und Am erweitert. Für die Elemente Si, Al und Pb wurden wiederum Vergleichsrechnungen mit EQ3/6 durchgeführt. Für die Elemente U, Np, Pu und Am hätte dies bedeutet, eigens eine EQ3/6-Datenbasis für diese Elemente aufzubauen, worauf im Rahmen dieses Projektes aus Zeitgründen verzichtet wurde. Allerdings wurden einzelne Phasendiagramme oder Löslichkeiten aus Berichten, etwa des FZK, erfolgreich nachgerechnet.

7.5 Das Schnittstellenmodul EQLINK

Nachdem weitgehende Ergebnisgleichheit von Rechnungen mit CHEMAPP und EQ3/6 konstatiert werden konnte, begannen die eigentlichen Arbeiten zur Erstellung der Schnittstellenmodule MOBILEQ (EMOS-seitig, siehe folgendes Kapitel) und EQLINK (CHEMAPP-seitig).

Ziel der in diesem Projekt durchgeführten Arbeiten war es zunächst, die Kopplung von Transport (EMOS) und thermodynamischen Rechnungen (CHEMAPP) formal zu realisieren. Fragen der Rechenzeitoptimierung, der Erweiterung der Datenbasis und der Berücksichtigung anderer, wichtiger Faktoren wie Gasphase oder Volumenbilanzen hätten den Rahmen der für dieses Vorhaben vorgesehenen Arbeiten jedoch verlassen.

Am Beginn der Modellierung mit EMOS steht ein einmaliger Aufruf des Moduls PREPARE. Beim Aufruf werden dem Programm die Namen der Datenbasis und einer sogenannten „Metadatenbasis“ übergeben. Auf letztere wird von CHEMAPP selbst nicht zugegriffen. Sie enthält Trivialnamen und (soweit bekannt) Molvolumina der in der eigentlichen Datenbasis eingetragenen Festphasen. Das Modul PREPARE führt bestimmte Aktionen durch, die nur einmal während eines Rechenlaufs mit EMOS notwendig sind. Hierzu zählen:

- 1) Initialisieren von CHEMAPP
- 2) Einlesen von Daten- und Metadatenbasis
- 3) Umschreiben dieser Daten auf einem mit dem aufrufenden Programm geteilten Speicherblock

Das Modul EQLINK wird in jedem Zeitschritt für jedes zum Nahfeldmodell gehörende Segment aufgerufen. Von EMOS wird dabei ein Vektor übergeben, der die aktuelle Systemkomposition angibt. Dies geschieht in Form von Elementstoffmengen. Praktisch bedeutet dies beispielsweise, daß EQLINK (und damit CHEMAPP) statt der Stoffmenge von Wasser die äquivalenten Stoffmengen Wasserstoff und Sauerstoff übergeben bekommt. Jede Position im Übergabevektor steht für die Stoffmenge eines der Elemente, die in der Datenbasis eingetragen wurden.

Im nächsten Schritt eliminiert EQLINK alle Elemente, deren Stoffmengen um 14 oder mehr Größenordnungen kleiner als der größte übergebene Wert sind. Dies hat numerische Gründe und wirkt sich auf die Genauigkeit der durchgeführten Rechnungen nicht relevant aus.

Anschließend übergibt EQLINK die jeweiligen Elementstoffmengen als globale Randbedingungen für die durchzuführende thermodynamische Gleichgewichtsrechnung an CHEMAPP und veranlaßt den Start der Rechnung. Die Ergebnisse der Rechnung werden durch Aufrufe verschiedener Routinen von CHEMAPP angefordert. Nach einigen weiteren Operationen werden folgende Ergebnisse an EMOS zurückgeliefert, die jeweils für den aktuellen Zeitschritt und das aktuelle Segment gelten:

- 1) Das gelöste (und damit mobile) Elementinventar [mol]
- 2) Die Elementkonzentrationen in Lösung [mol / kg H₂O]
- 3) Das in Festphasen gebundene (und damit immobile) Elementinventar [mol]
- 4) Die Stoffmenge aller in der Datenbasis definierten Festphasen [mol]
- 5) Werte für p_{HCl} und pH
- 6) Das Gesamtvolumen aller stabilen Festphasen; dieses hat in der aktuellen Version von EMOS allerdings noch keine Auswirkungen auf die Transporteigenschaften des aktuellen Segmentes.

7.6 Das Schnittstellenmodul MOBILEQ - Arbeiten an EMOS

Das Modul LOPOS des Programmpakets EMOS wird verwendet, um die Freisetzung von Schadstoffen aus dem Nahbereich eines Endlagers in salinaren Gesteinsformationen zu berechnen. Dabei wird angenommen, daß es bei einem Störfall zu einem Zutritt von Lösungen in den Nahbereich kommt und daß eingelagerte Schadstoffe durch die Flüssigkeit mobilisiert und mit der Lösung transportiert werden können. Die Berechnung erfolgt in mehreren Schritten:

- Freisetzung (Mobilisierung) der Schadstoffe aus den eingelagerten Abfällen,
- Ausfällung und Sorption der mobilisierten Schadstoffe im Einlagerungsbereich,

- Advektiver und konvektiver Transport der gelösten Schadstoffe durch das gesamte Nahfeld des Endlagers,
- Freisetzung aus dem Nahfeld in die Geosphäre.

Der Nahbereich wird für diese Berechnungen örtlich diskretisiert, d.h. in Segmente eingeteilt, die jeweils einen Teilbereich repräsentieren. Teilbereiche können beispielsweise eine Einlagerungskammer, eine Verbindungsstrecke oder ein Schacht sein. Alle Transportprozesse in den Teilbereichen werden durch deren chemisches Milieu beeinflusst. Das chemische Milieu wird in dem bisherigen Modul LOPOS durch zeitlich konstante Werte für die Löslichkeit und Sorption der einzelnen Schadstoffe berücksichtigt. In der neuen Version wird die Löslichkeit zeitabhängig durch Kopplung mit CHEMAPP berechnet.

Programmtechnisch wird ein Teilbereich jeweils durch ein eigenes Unterprogramm, ein sogenanntes Segmentmodell behandelt. In dem Segmentmodell für eine Einlagerungskammer wird beispielsweise die Mobilisierung der Schadstoffe aus dem eingelagerten Abfall und die Konzentration der gelösten Schadstoffe berechnet. Nur die gelösten Schadstoffe können transportiert werden, die übrigen Schadstoffe werden im Segment zurückgehalten, d.h. unter anderem, daß ein Transport fester Phasen nicht berücksichtigt wird. Jedes Segmentmodell bilanziert die Menge der von den Nachbarsegmenten eindringenden Stoffe, die Menge der ausgefällten und sorbierten Stoffe im Segment und die Menge der in die Nachbarsegmente transportierten Stoffe. Diese Bilanz umfaßt auf der Ebene von EMOS die Stoffmengen aller in der Lösungsphase befindlichen Elemente. Über die Elemente Wasserstoff und Sauerstoff kann somit effektiv auch Wasser zwischen den Segmenten ausgetauscht werden.

Die Menge der gelösten, ausgefällten und sorbierten Schadstoffe wird in einem Segmentmodell jeweils in einem Unterprogramm berechnet. In der neuen Version von LOPOS geschieht dies im Unterprogramm MOBILEQ (MOBILes Inventar berechnet aus chemischem EQUilibrium). Die Schnittstelle dieses Unterprogramms zum Segmentmodell enthält die Menge aller Schadstoffe und aller für das chemische Milieu relevanten Parameter (H-Ionen-Konzentration, Mengen der festen Phasen, etc.). In MOBILEQ wird aus diesen Parametern durch Aufruf von CHEMAPP das aktuelle chemische Gleichgewicht

berechnet, insbesondere die Menge der gelösten Schadstoffe. Über die Schnittstelle zum Segmentmodell wird die neu berechnete Menge aller Spezies und die Menge der gelösten Schadstoffe übergeben.

Die Berechnungen in LOPOS erfolgen in einer Zeitschleife und in einer Segmentschleife. Für einen festen Modellzeitpunkt werden alle Segmentmodelle des Nahbereichs durchlaufen und über die gelösten Schadstoffmengen die jeweiligen Schadstofftransporte berechnet. Anschließend wird der Zeitschritt erhöht und die Berechnung mit den im alten Zeitschritt ermittelten Werten fortgesetzt. Auf diese Weise erhält man insbesondere den zeitlichen Verlauf der Schadstoffströme aus dem Segment, das die Schnittstelle zur Geosphäre des Endlagers bildet

8 Modellierung des reaktiven Stofftransports: Zwei Testfälle für die Kopplung von EMOS mit thermodynamischen Gleichgewichtsrechnungen

8.1 Freisetzung von Blei aus einem Elektrofilterstaub

Das erste Szenario zur Erprobung der Kopplung zwischen EMOS und thermodynamischen Gleichgewichtsrechnungen wurde nach mehreren Gesichtspunkten ausgewählt.

- 1) Zunächst sollten Radionuklide mit ihrer komplizierten Lösungsschemie und die damit zusammenhängende Berücksichtigung der radioaktiven Zerfallsketten beim ersten Mal unberücksichtigt bleiben.
- 2) Die einzelnen Segmente des zu entwickelnden Nahfeldszenarios sollten Systeme repräsentieren, die in isolierter Form bereits Gegenstand früherer Reaktionspfadrechnungen waren.
- 3) Die Segmente sollten untereinander ein unterschiedliches chemisches Milieu aufweisen, um Effekte in der Löslichkeit des transportierten Schadstoffs beobachten zu können.
- 4) Als transportierter Schadstoff war ein nicht-radioaktives Schwermetall auszuwählen, für das in der GRS ein vollständiger, in der thermodynamischen Modellierungspraxis mit vielen Lösungen erprobter Parametersatz vorlag.
- 5) Das Nahfeldszenario sollte, den im Rahmen dieses Projektes zu erwartenden Anfangsschwierigkeiten bei der Kopplung angepaßt, erstmal klein und übersichtlich sein.

Das erste nach den oben genannten Kriterien ausgewählte Nahfeldszenario ist in Abbildung 8.1 dargestellt und wird im Folgenden beschrieben.

Dieses Szenario sah drei Segmente vor, die linear angeordnet sind. Das erste Segment repräsentierte die Einlagerungskammer, in die IFT96, ein Flugstaub aus der Glasschmelzenbefeuerung, eingelagert worden war (Glashüttenwerk Holzminden, [8]). Dieser Abfall wurde in der GRS bereits untersucht. Er enthält Blei und wird im Rahmen der Rechnungen in guter Annäherung an die realen Verhältnisse als Mischung der Sulfate von Blei, Natrium, Kalium, Magnesium und Calcium betrachtet. Das zweite Segment repräsentierte eine Zugangsstrecke, die nach Einlagerung des Abfalls mit Braunkohlefilterasche

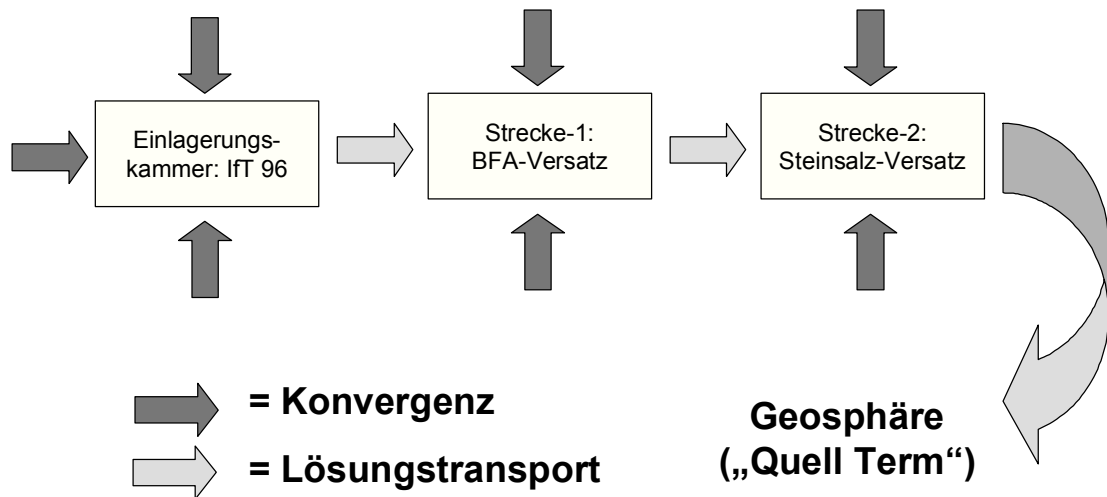


Abb. 8.1 Nahfeldszenario für die erste Kopplung zwischen EMOS und thermodynamischen Rechnungen

(BFA) verfüllt worden war. In Reaktionspfadrechnungen mit EQ3/6 wird BFA in der Regel als „Special Reactant“ betrachtet, d. h., nicht die Phasenkomposition der BFA sondern ihre Elementzusammensetzung wird als Ausgangspunkt von thermodynamischen Gleichgewichtsrechnungen genommen. Das dritte Segment repräsentiert den „Ausgang“ des Nahfelds und wurde als gleichdimensionierte, mit Steinsalz verfüllte Kammer behandelt. Steinsalz wurde hier mit reinem Halit angesetzt.

In die Anfangszusammensetzung jedes Segments muß die Gebirgslösung mit hineingerechnet werden, für die zum Zeitpunkt Null angenommen wird, daß sie den gesamten, in jedem Segment verfügbaren Porenraum geflutet hat. Als Gebirgslösung wurde bei dieser Rechnung gesättigte NaCl-Lösung angenommen. Die genauen Startwerte für jede Kammer sind Tabelle 8.1 zu entnehmen.

Tab. 8.1 Freisetzung von Blei aus Elektrofilterstaub: Startwerte für die stoffliche Zusammensetzung jedes Segments zum Zeitpunkt Null

| Einlagerungs-kammer: | Ift96 | Strecke-1 | BFA | Strecke-2 | NaCl |
|---------------------------------|--------------------------------------|-----------|------------------------------|-------------|-----------------------------|
| Ift96 = | mol/kg Abfall | BFA = | Massen-% | Feststoff = | Volumen |
| Na ₂ SO ₄ | 5,45 | Na | 0,2292 | NaCl | 4000 m ³ |
| K ₂ SO ₄ | 0,28 | K | 1,0061 | | |
| MgSO ₄ | 0,071 | Mg | 1,5300 | | |
| CaSO ₄ | 0,13 | Ca | 17,7709 | | |
| PbSO ₄ | 0,497 | Si | 20,5516 | | |
| | | Al | 11,8398 | | |
| | | S | 1,4520 | | |
| | | Cl | 0,3348 | | |
| | | O | 45,2856 | | |
| | | H | 0,0000 | | |
| Feststoffdichte | 3,215 g/cm ³ ^a | | 2,667 g/cm ³ [61] | | 26,957 cm ³ /mol |
| Verfüllungsgrad der Kammer: | 0,80 | | 0,80 | | 0,80 |
| Feststoffporosität | 0,50 | | 0,57 [61] | | 0,50 |
| Lösungsvolumen: | 6000 m ³ | | 6560 m ³ | | 6000 m ³ |

a. gewichtetes Mittel der Einzelkomponenten

Der Stofftransport geschieht in diesem (und dem nächsten) Szenario durch Diffusion und Advektion. Erstere hat an dem letztendlich berechneten Stoffstrom von Blei aus dem Nahfeld heraus keinen signifikanten Anteil. Letztere wird hier durch eine angenommene Konvergenzbewegung des umgebenden Gebirges und die damit verbundene Volumenverminderung jedes einzelnen Segmentes bewirkt. Jedes Segment hat ein Anfangsvolumen von 10.000 m³. Das genannte Szenario wurde in drei Varianten durchgerechnet. Auf den Grund hierfür wird weiter unten eingegangen.

In Abbildung 8.2 ist für Variante 1 dargestellt, wie sich das Mineralphaseninventar in der BFA-Strecke im Verlaufe von einer Million Jahren ändert. Für das gewählte Szenario kann zunächst festgehalten werden, daß der pH in der Einlagerungskammer sehr viel niedriger

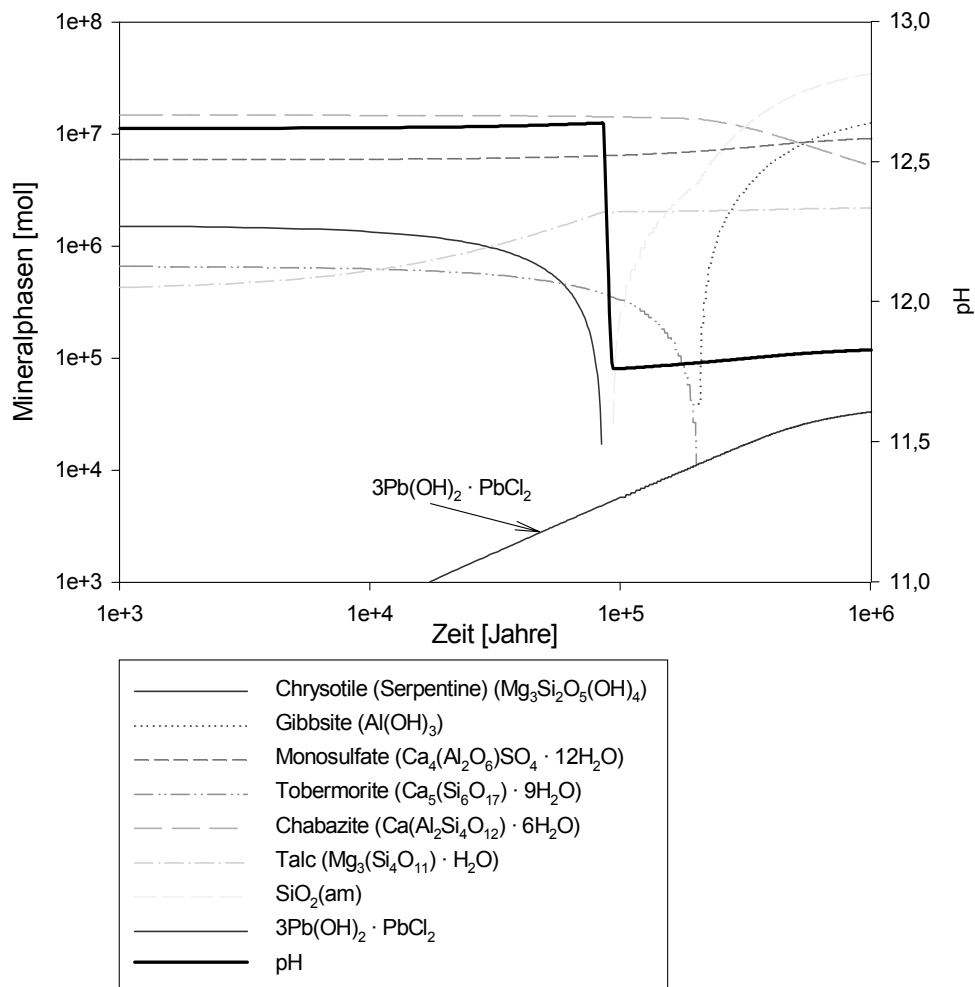


Abb. 8.2 Mineralphaseninventar in der BFA-Strecke. Halit (NaCl) ist nicht dargestellt.

sein wird als in der Strecke mit BFA. Dies bedeutet, daß sich in der Einlagerungskammer gemäß dem dort herrschenden pH-Wert zunächst eine relativ hohe Gleichgewichtskonzentration an Blei einstellt. Beim Einstrom dieser bleihaltigen, relativ sauren Lösung fällt das Blei als Laurionit aus, da in der BFA-Strecke ein höherer pH-Wert herrscht. Der pH-Wert der Lösung in der BFA-Strecke ändert sich jedoch zunächst nicht. Das vorhandene Mineralphaseninventar wirkt als Puffer. Der Einstrom saurerer Lösung bewirkt zunächst nur, daß Chrysotil und Tobermorit aufgelöst werden. Parallel zu diesem Prozeß kommt es zum diffusiven Einstrom alkaliner Lösung aus der BFA-Strecke in die Einlagerungskammer und führt dort nach etwa 1000 Jahren zur Bildung von Chrysotil und Monosulfat (keine Abbildung).

Der Rechnung zufolge sind die „Puffer-Mineraie“ Chrysotil und Tobermorit nach etwa 100.000 Jahren aufgebraucht. Durch den anhaltenden Einstrom saurer Lösung fällt der pH nun auf einen Wert ab, bei dem amorphes Siliziumdioxid und (später) Gibbsit stabil sind. .

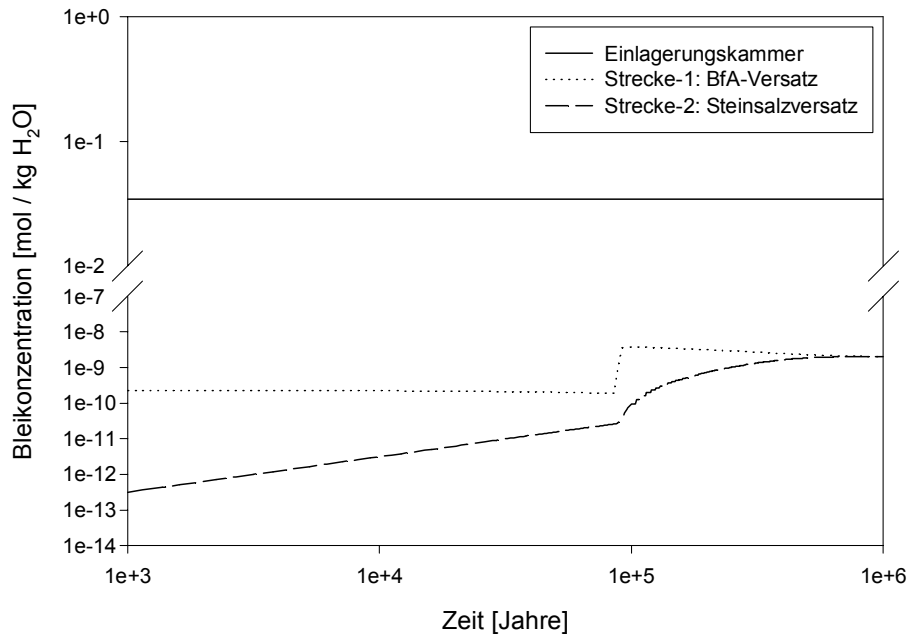


Abb. 8.3 Verlauf der Bleikonzentration in allen Segmenten des Nahfelds

In Abbildung 8.3 ist zu erkennen, wie sich diese Prozesse auf die Bleikonzentration in den einzelnen Segmenten des Nahfelds auswirken. Der durch die BFA in Strecke-1 bewirkte, hohe pH hat zur Folge, daß die dortige Bleikonzentration um etwa sieben Größenordnungen niedriger ist als in der Einlagerungskammer. Mit anderen Worten: der BFA-Versatz bremst den Austrag von Blei aus dem Nahfeld dieses fiktiven Endlagers. Man erkennt auch, daß nach etwa 100000 Jahren, nachdem sich die Mineralphasen Chrysotil und Tobermorit aufgelöst haben und damit der pH in der BFA-Strecke von 12,6 auf 11,8 absinkt, die Bleikonzentration um etwa eine Größenordnung ansteigt. Die Bleikonzentration in Strecke-2, aus der es in diesem einfachen Szenario keinen weiteren Abstrom gibt, steigt über die Jahre an, wobei auch hier bei etwa 100000 Jahren ein sprunghafter Anstieg der Konzentrationszunahme zu verzeichnen ist, um sich gegen Ende der modellierten Zeit schließlich dem Niveau von Strecke-1 anzugleichen. ²

Der hohe pH in Strecke-1, der maßgeblich für den niedrigen Austrag von Blei verantwortlich ist, ergibt sich aus dem thermodynamischen Gleichgewicht, daß sich zwischen den Phasen, die die BFA aufbauen, und der Lösung einstellt. Dabei darf aber nicht übersehen werden, daß nicht wirklich bekannt ist, welche Phasen sich im Einzelnen in BFA befinden. Ferner ist nicht bekannt, ob sich die in dem dargestellten Rechenlauf aktiven Mineralphasen in der Realität wirklich bilden oder aus kinetischen Gründen gelöst bleiben würden. Ein dritter Punkt ist, daß es sehr gut sein kann, daß sich als Produkte der Reaktion zwischen BFA und Salzlösung Phasen bilden, die noch gar nicht bekannt und damit auch nicht in dieser Datenbasis eingetragen sind.

Es konnte nicht die Aufgabe des vorliegenden Projektes sein, nicht-vorhabensspezifische Probleme bei der thermodynamischen Modellierung der BFA-Korrosion zu lösen. Dennoch bestand Interesse daran, zu erfahren, welchen Einfluß das Vorhandensein oder Nicht-Vorhandensein bestimmter Phasen in der Datenbasis auf das Rechenergebnis haben würde. Daher wurde der oben beschriebene Rechenlauf in zwei weiteren Varianten wiederholt. Die in allen drei Varianten aktiven Si/Al-Mineralphasen sind in Tabelle 8.2 aufgelistet. Als „aktiv“ sind in diesem Zusammenhang solche Mineralphasen zu verstehen, deren Bildung zur Laufzeit der Rechnung zugelassen wurde. Die Bildung „inaktiver“ Mineralphasen (Varianten 2 und 3) wird zur Laufzeit explizit unterdrückt, was unmittelbare Auswirkungen auf das geochemische Milieu hat. In der Realität könnten dies Mineralphasen sein, deren Bildung aus kinetischen Gründen unterbleibt (Bildung übersättigter Lösungen)..

² Anzumerken ist hier, daß der verwendete Pitzer-Parametersatz für Blei für die hohen pH-Werte strenggenommen nicht gültig ist. Unter diesen Bedingungen ist mit der Bildung von Hydroxokomplexen zu rechnen, so daß die Bleilöslichkeit wahrscheinlich eher höher ist. Im laufenden Vorhaben 02 C 0710 „Geochemisches Modell für Zn, Cd und Pb in salinaren Lösungen aus Abfalldeponien und Alt- und Umweltlasten“ wird an einem entsprechenden Parametersatz gearbeitet, der dann auch das Auftreten von Hydroxokomplexen explizit berücksichtigt.

Tab. 8.2 Aktivierte Mineralphasen in den drei Varianten der gekoppelten Rechnungen. X = Bildung (Ausfällung) erlaubt

| Nummer | Name | V1 | V2 | V3 |
|--------|---|----|----|----|
| 54 | Alunite ($\text{KAl}_3(\text{OH})_6 \cdot (\text{SO}_4)_2$) | x | | |
| 55 | Boehmite (AlOOH) | x | x | |
| 56 | Chrysotile (Serpentine) ($\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$) | x | x | x |
| 57 | Forsterite (Mg_2SiO_4) | x | x | |
| 58 | Gibbsite ($\text{Al}(\text{OH})_3$) | x | x | x |
| 59 | Monosulfate ($\text{Ca}_4(\text{Al}_2\text{O}_6)\text{SO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$) | x | x | |
| 60 | Trichloride ($\text{Ca}_6(\text{Al}_2\text{O}_6)\text{Cl}_6 \cdot 30\text{H}_2\text{O}$) | x | | |
| 61 | Hydrogarnet ($\text{Ca}_3(\text{Al}_2\text{O}_6) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) | x | x | |
| 62 | Tetracalciumaluminate ($\text{Ca}_4(\text{Al}_2\text{O}_7) \cdot 13\text{H}_2\text{O}$) | x | x | |
| 63 | Si-Hydrogarnet ($\text{Ca}_3(\text{Al}_2\text{SiO}_8) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) | x | | |
| 64 | Jennite ($\text{Ca}_9(\text{Si}_6\text{O}_{21}) \cdot 11\text{H}_2\text{O}$) | x | | |
| 65 | Ettringite ($\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12} \cdot 26\text{H}_2\text{O}$) | x | x | |
| 66 | Tobermorite ($\text{Ca}_5(\text{Si}_6\text{O}_{17}) \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) | x | x | |
| 67 | Gehlenithydrate ($\text{Ca}_2(\text{Al}_2\text{SiO}_7) \cdot 8\text{H}_2\text{O}$) | x | x | |
| 68 | Dicalciumaluminatehydrate ($\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{O}_5 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$) | x | x | |
| 69 | Tricalciumhemisilikate ($\text{Ca}_3(\text{Al}_2(\text{Si}_{0,5}\text{O}_7))$) | x | | |
| 70 | Chabazite ($\text{Ca}(\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{12}) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) | x | x | |
| 71 | Sepiolite ($\text{Mg}_4(\text{Si}_6\text{O}_{15})(\text{OH})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) | x | | |
| 72 | Talcite ($\text{Mg}_3(\text{Si}_4\text{O}_{11}) \cdot \text{H}_2\text{O}$) | x | | |
| 73 | Hydrotalcite ($\text{Mg}_4(\text{Al}_2\text{O}_7) \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) | x | | |
| 74 | $\text{SiO}_2(\text{am})$ | x | x | x |
| 75 | Friedel's Salt ($\text{Ca}_4(\text{Al}_2\text{O}_6)\text{Cl}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) | x | x | x |
| 76 | CSH(0,8) ($(\text{Ca}_{0,8})(\text{SiO}_{2,8}) \cdot \text{H}_2\text{O}$) | x | x | x |
| 77 | CSH(1,1) ($(\text{Ca}_{1,1})(\text{SiO}_{3,1}) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) | x | x | x |
| 78 | CSH(1,8) ($(\text{Ca}_{1,8})(\text{SiO}_{3,8}) \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) | x | x | x |

Bei Variante 1 handelt es sich um den oben beschriebenen Rechenlauf. In Variante 2 wurden jene Mineralphasen aussortiert, für deren Auftreten es nach allen Erfahrungen in der GRS keinen Befund gibt (interne Mitteilung). Variante 3 stellt einen Grenzfall dar, bei dem nur noch CSH- und amorphe Phasen sowie Chrysotil erlaubt waren.

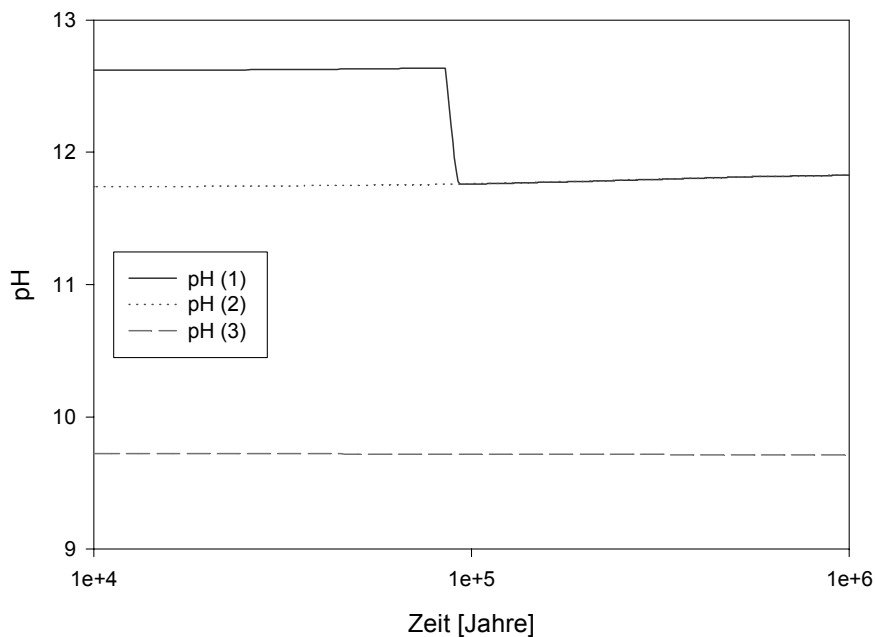


Abb. 8.4 Berechneter pH in der BFA-Strecke für alle drei Varianten

In Abbildung 8.4 ist der pH in der BFA-Strecke für alle drei Varianten im Vergleich dargestellt. Man erkennt, daß mit Variante 2 der pH in den ersten 100000 Jahren um ca. eine Einheit niedriger liegt. Danach wird für die Varianten 1 und 2 stets der gleich pH berechnet. Variante 3 liefert für alle Zeiten einen um zwei bis drei Einheiten niedrigeren pH-Wert. Dies hat Konsequenzen für die resultierende Bleikonzentration in Strecke-2, dem „Ausgangssegment“ dieses Szenarios, wie Abbildung 8.5 entnommen werden kann. Es stellt sich heraus, daß die nach einer Million Jahren berechneten Konzentrationen in Strecke-2 in allen drei Varianten mehrere Größenordnungen umfassen.

Mit der Auswahl der drei Sets an aktiven Si/Al-Mineralphasen soll keine Aussage über die Richtigkeit einer dieser drei Varianten gemacht werden. Tatsächlich weiß man nicht im Detail, welche Phasen für die Reaktion von BFA mit Salzlösung löslichkeitsbestimmend sind und welche nicht. Aus den hier gemachten Rechnungen können aber wichtige Rückschlüsse abgeleitet werden:

- 1) Mit der Berechnung von Parametern für die Wechselwirkungen zwischen Si/Al-Spezies und anderen Konstituenten der wässrigen Lösung ist nur eine Hälfte der Arbeit getan. Eine thermodynamische Modellierung ohne Kenntnis der tatsächlich löslichkeitsbestimmenden Mineralphasen bleibt mit ihrem Ergebnis ungenau.

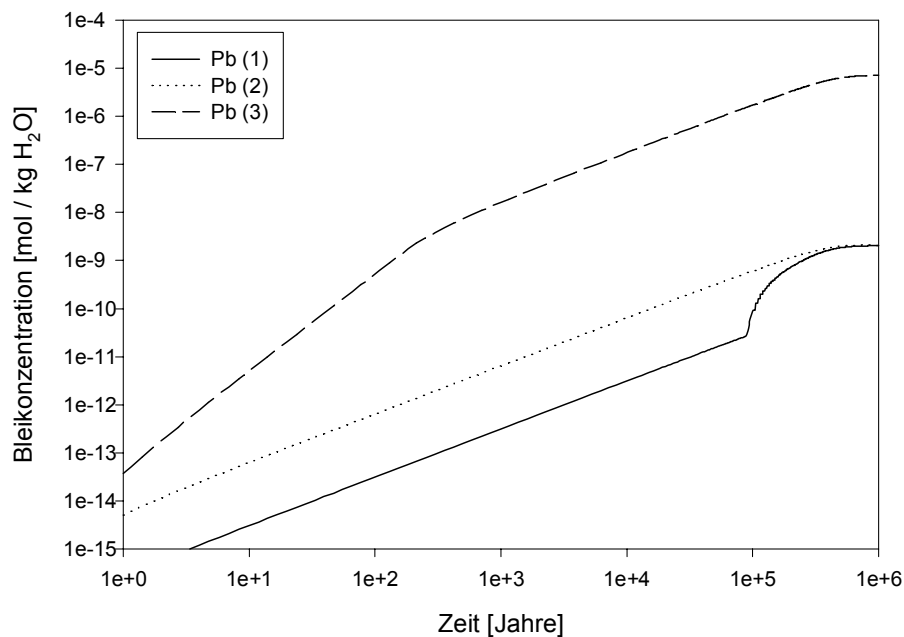


Abb. 8.5 Bleikonzentration in Strecke-2 im Vergleich für alle drei Varianten

- 2) Diese Ungenauigkeit im Rechenergebnis kann, wenn es sich zum Beispiel auf Gleichgewichtskonzentrationen bezieht, mehrere Größenordnungen betragen.

8.2 Freisetzung von Radionukliden aus radioaktiven Abfällen

Das zweite Szenario sollte Radionuklide enthalten, wobei der radioaktive Zerfall bei der Rechnung mitberücksichtigt wurde. In Abbildung 8.6 ist das Szenario dargestellt. Es sind zwei Segmente mit unterschiedlich eingelagerten radioaktiven Abfällen vorgesehen. Für die Einlagerungsstrecke wurde ein Polluxbehälter angenommen. Im Bohrloch befindet sich zementierter Abfall, das heißt, es ist mit höheren pH-Werten zu rechnen. Die Lösungsströme aus diesen beiden Segmenten laufen in der Beschickungsstrecke zusammen. Wie im ersten Szenario ist außerdem ein Ausgangssegment definiert. Beschickungsstrecke und Ausgangssegment sind mit Steinsalz verfüllt. Das ganze Nahfeld wird, wie beim ersten Szenario, instantan mit gesättigter NaCl-Lösung geflutet. Der Lösungstransport wird hauptsächlich durch die Gebirgskonvergenz bewirkt.

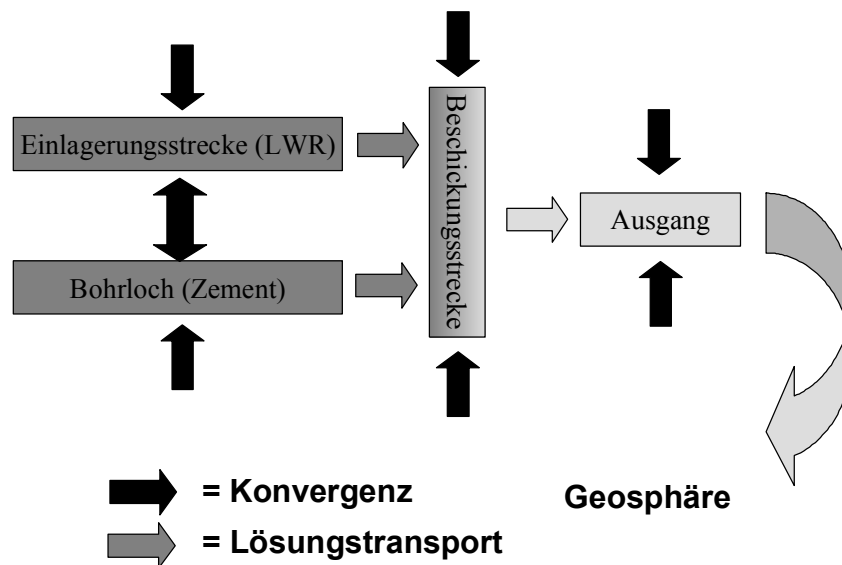


Abb. 8.6 Nahfeldszenario für die zweite Kopplung zwischen EMOS und thermodynamischen Rechnungen

Obwohl es sich, im Vergleich zu den Verhältnissen in einem realen Endlager für radioaktive Abfälle, um ein vergleichsweise simples Szenario handelt, wird das Verständnis für das Modellergebnis durch die Miteinbeziehung thermodynamischer Gleichgewichtsrechnungen schon recht kompliziert. Ein Blick in die Datenbasis (Tabelle 10.28, Seite 182) zeigt, daß für alle eingetragenen Radionuklide Hydroxo- und Carbonatkomplexe definiert sind. Das bedeutet, daß für jedes Radionuklid, je nach Carbonatkonzentration und pH-Wert mit jeweils unterschiedlichen Löslichkeiten zu rechnen ist. Diese Löslichkeiten werden sich im Laufe der Zeit ändern, da es zu einer Vermischung der in den einzelnen Segmenten befindlichen Lösungen kommt. Die folgenden beiden Abbildungen demonstrieren dies am Beispiel der Elemente Uran und Neptunium.

Im Bohrloch kommt es anfänglich, bedingt durch die extrem hohen pH-Werte zu sehr hohen Uran-Konzentrationen. Für das Segment mit dem LWR (mit niedrigeren pH-Werten) werden niedrigere Konzentrationen berechnet. In beiden Segmenten kommt es durch den diffusiven Einstrom von NaCl-Lösung aus der Beschickungsstrecke zu Änderungen der Löslichkeiten: im Falle des Bohrloches nimmt diese ab, im Segment mit dem LWR nimmt sie zu. Im Falle des Neptuniums sind die Löslichkeiten im Vergleich zum Uran wesentlich niedriger und sind auch im Verlauf ganz anders. Für die Elemente Neptunium

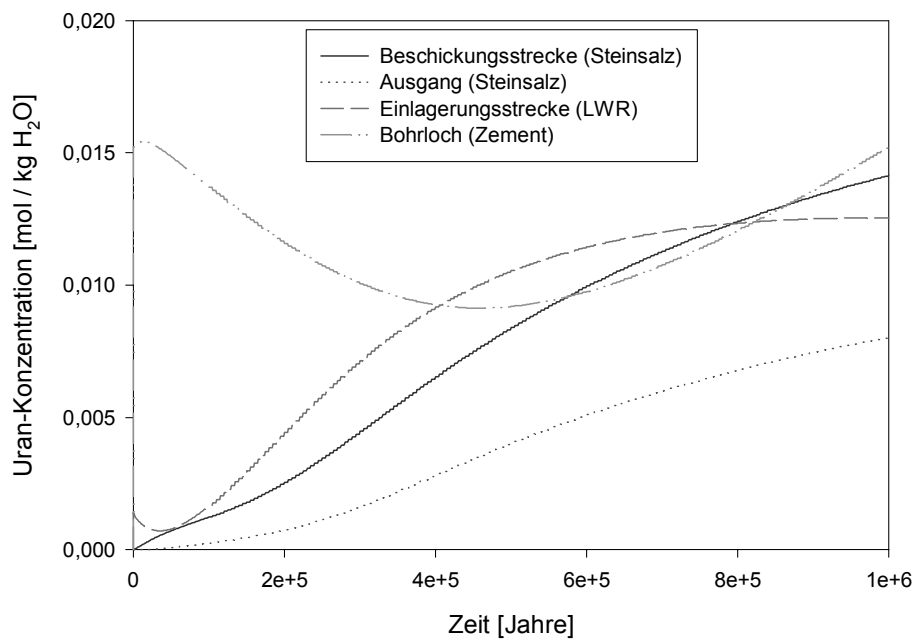


Abb. 8.7 Uran-Konzentration in allen Segmenten des zweiten Szenarios

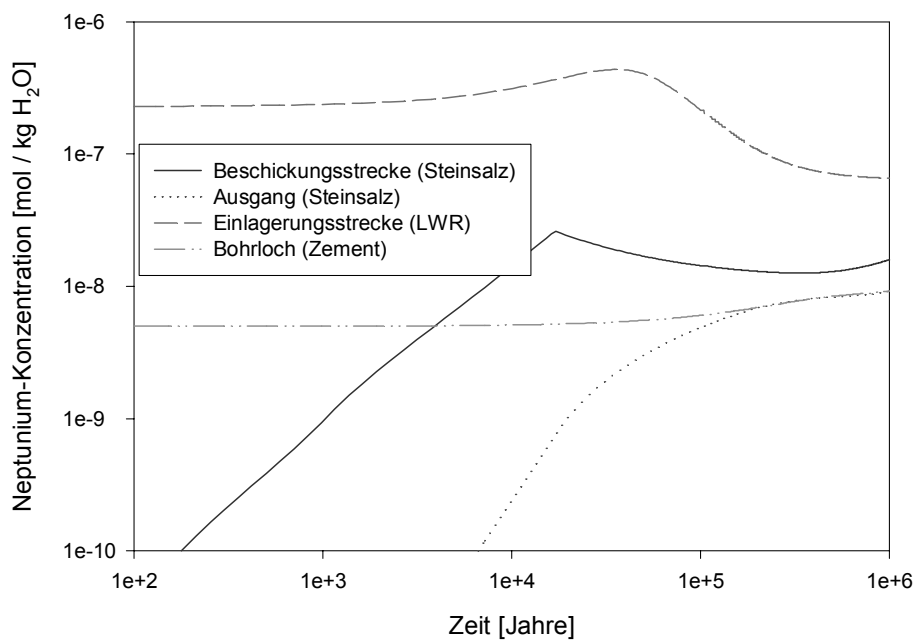


Abb. 8.8 Neptunium-Konzentration in allen Segmenten des zweiten Szenarios

und Uran sind in der Datenbasis unterschiedlich viele komplexe Lösungskonstituenten mit jeweils unterschiedlicher Zusammensetzung und unterschiedlichen Komplexbildungskonstanten definiert sind. Dies führt bei zeitlich sich ändernden Zusammensetzungen der Hintergrundlösungen dazu, daß beide Elemente in der Größenordnung und im zeitlichen Verlauf unterschiedliche Sättigungskonzentrationen aufweisen.

Einen Eindruck von der Komplexität der betrachteten Systeme gibt Abbildung 8.9. Dort wird als Beispiel die Ausgabe von NATHAN für ein System ähnlicher Zusammensetzung wie jene des Bohrloches im letzten Zeitschritt dargestellt. Man erkennt, daß die Radionuklide in einer Vielzahl unterschiedlicher Komplexe vorliegen. Der hohe pH wird durch die stabilen Si/Al-Phasen gepuffert, wobei hier dieselben Einschränkungen geltend zu machen sind, wie beim ersten Szenario.

Bei der Modellierung dieses Szenarios kam es in einzelnen Zeitschritten zur Rechenzeiten von bis zu einigen Minuten. Diese für die Modellierung von reaktivem Stofftransport unakzeptabel langen Rechenzeiten spiegeln Defizite in der Numerik CHEMAPPs wider, das offensichtlich nicht in genügendem Maße auf die Erfordernisse bei der thermodynamischen Modellierung wässriger Lösungen abgestimmt ist. Eine genauere Analyse der Rechenzeiten deutet darauf hin, daß signifikante Erhöhungen der Rechenzeit mit dem Auftreten bestimmter Lösungskonstituenten oder Mineralphasen verbunden waren. Besonders augenfällig war dies mit Carbonatokomplexen.

Aus den bereits in der Beschreibung des ersten Szenarios genannten Gründen kann auch diese Modellrechnung nicht den Anspruch auf Richtigkeit erheben. Auch für Radionuklide gilt die Aussage, daß die löslichkeitsbestimmenden Phasen letztlich nicht bekannt sind. In der aktuellen Datenbasis sind für Radionuklide nur jene Mineralphasen enthalten, die in den Berichten und Veröffentlichungen als Basis für die Ermittlung von Pitzer-Parametern gedient haben. Es muß außerdem betont werden, daß das gewählte Szenario viel einfacher als für reale Endlager ist. Unter realistischen Bedingungen würde wohl eher mit 100 oder mehr Segmenten gerechnet werden. Dies verdeutlicht die Notwendigkeit, die entwickelte Kopplung effizienter zu gestalten, sei es durch Beschleunigung der thermodynamischen Gleichgewichtsrechnungen selbst, oder durch eine intelligente Steuerung, die eine thermodynamische Gleichgewichtsrechnung nur in bestimmten Zeitschritten anstartet.

```

*****
Calculated equilibrium
*****
Mineralphases: *****
Name
NaCl Halite 0.524110D+07 mol mol/kg 0.868264D
Ca(OH)2 Portlandite 0.309967D+08 mol/kg 0.513505D
Mg3Si2O5(OH)4 Chrysotile (Serpentine) 0.813666D+06 mol/kg 0.134796D
Ca6(Al2O6)Cl6*30H2O Trichloride 0.466249D+06 mol/kg 0.772409D
Ca9(Si6O21)*11H2O Jennite 0.332194D+07 mol/kg 0.550327D
Ca4(Al2O6)Cl2*10H2O Friedel's Salt 0.273707D+07 mol/kg 0.453436D
Solution: *****
Concentration Activity
H2O 0.603629D+06 kg 0.677352D+00
H<+> 0.794525D-15 mol/kg H2O 0.192338D-14
Na<+> 0.801494D+01 mol/kg H2O 0.112066D+02
OH<-> 0.352170D+01 mol/kg H2O 0.356245D+01
HCO3<-> 0.170975D-08 mol/kg H2O 0.606446D-09
CO3<2-> 0.435480D-03 mol/kg H2O 0.148617D-04
CO2(aq) 0.815285D-18 mol/kg H2O 0.388471D-17
Cl<-> 0.417276D+01 mol/kg H2O 0.331839D+01
Mg<2+> 0.592088D-12 mol/kg H2O 0.171584D-12
Ca<2+> 0.152319D-04 mol/kg H2O 0.512865D-06
CaCO3<aq> 0.104889D-07 mol/kg H2O 0.104889D-07
MgCO3<aq> 0.210089D-14 mol/kg H2O 0.210089D-14
MgOH<+> 0.330941D-09 mol/kg H2O 0.937832D-10
SiO2<aq> 0.187004D-09 mol/kg H2O 0.968601D-09
Al<3+> 0.843523D-36 mol/kg H2O 0.299877D-39
H3SiO4<-> 0.443199D-04 mol/kg H2O 0.354983D-04
H2SiO4<2-> 0.143039D+00 mol/kg H2O 0.147144D-02
Al(OH)4<-> 0.490660D-03 mol/kg H2O 0.321544D-03
NpO2<+> 0.153726D-10 mol/kg H2O 0.164400D-10
NpO2(OH)<aq> 0.141674D-06 mol/kg H2O 0.290168D-07
NpO2(OH)2<-> 0.135212D-03 mol/kg H2O 0.512151D-05
NpO2(CO3)<-> 0.668515D-10 mol/kg H2O 0.223857D-10
NpO2(CO3)2<3-> 0.118102D-10 mol/kg H2O 0.124177D-13
NpO2(CO3)3<5-> 0.423220D-12 mol/kg H2O 0.170651D-19
UO2<2+> 0.226250D-28 mol/kg H2O 0.270647D-29
UO2OH<+> 0.210751D-19 mol/kg H2O 0.601385D-20
UO2(OH)2<aq> 0.168229D-10 mol/kg H2O 0.168229D-10
UO2(OH)3<-> 0.265710D-04 mol/kg H2O 0.745849D-05
UO2(OH)4<2-> 0.164300D-01 mol/kg H2O 0.416293D-04
UO2Cl<+> 0.465531D-28 mol/kg H2O 0.132841D-28
UO2Cl2<aq> 0.236733D-29 mol/kg H2O 0.236733D-29
UO2CO3<aq> 0.844092D-25 mol/kg H2O 0.188137D-24
UO2(CO3)2<2-> 0.625036D-22 mol/kg H2O 0.520648D-22
UO2(CO3)3<4-> 0.303030D-20 mol/kg H2O 0.353683D-22
(UO2)2OH<3+> 0.967217D-40 mol/kg H2O 0.514703D-47
(UO2)2(OH)2<2+> 0.116274D-34 mol/kg H2O 0.217925D-35
(UO2)3(OH)4<2+> 0.165234D-39 mol/kg H2O 0.383892D-42
(UO2)3(OH)5<+> 0.623106D-31 mol/kg H2O 0.302662D-31
Pu<3+> 0.556369D-21 mol/kg H2O 0.234347D-24
PuCl<2+> 0.934910D-24 mol/kg H2O 0.135141D-23
PuCl2<+> 0.662996D-26 mol/kg H2O 0.469586D-24
PuOH<2+> 0.430627D-15 mol/kg H2O 0.412394D-17
Pu(OH)2<+> 0.202251D-08 mol/kg H2O 0.182291D-10
Pu(OH)3<aq> 0.267503D-04 mol/kg H2O 0.204224D-06
PuCO3<+> 0.626006D-21 mol/kg H2O 0.438460D-21
Pu(CO3)2<-> 0.112451D-19 mol/kg H2O 0.517607D-21
Pu(CO3)3<3-> 0.278388D-19 mol/kg H2O 0.121919D-23
Pu(CO3)4<5-> 0.165392D-20 mol/kg H2O 0.114324D-30
CPU-Time: 0.75 s
*****

```

Abb. 8.9 Ausschnitt aus einer NATHAN-Ausgabe. Erkennbar ist die Vielzahl an Spezies, in der die Radionuklide vorliegen.

9 Zusammenfassung

Es wurden Pitzer-Parametersätze für Fe(II) und Fe(III) entwickelt, die es erstmals gestatten, Aktivitätskoeffizienten für zwei- und dreiwertiges Eisen in hochsalinaren Lösungen des Systems Na,K,Mg,Ca-Cl,SO₄-H₂O zu berechnen.

Auf die Berücksichtigung von Löslichkeitsversuchen für Fe(III) konnte dabei verzichtet werden, da derart konzentrierte Lösungen an dreiwertigem Eisen unter realen Bedingungen als extrem unwahrscheinlich eingestuft werden müssen. Aus ähnlichem Grund wurde auf die Bestimmung ternärer Pitzer-Parameter mit Sulfat verzichtet, da unter realistischen pH-Bedingungen die Konzentrationen sowohl von Fe(III) als auch von Sulfat sehr niedrig sein werden. Alle hier bestimmten Pitzer-Parameter für Fe(III) beruhen auf isopiesticen Daten.

Bei der Anpassung von Pitzer-Parametern sowohl für Fe(II) als auch für Fe(III) wurde die Komplexierung durch Chlorid, Sulfat oder Hydroxid nicht explizit berücksichtigt. Es wird erwartet, daß dies für Fe(II) nicht zu signifikanten Modellfehlern führen wird, da die (in der Tat vorhandene) Komplexierung des zweiwertigen Eisens als stärkere Wechselwirkung in den angepaßten Pitzer-Parametern enthalten ist. In Bezug auf Fe(III) muß gleichwohl betont werden, daß wegen der ungleich höheren Hydrolyseneigung des dreiwertigen Eisens der hier vorgestellte Pitzer-Parametersatz bei pH-Werten größer als etwa 1,5 für Fe(III) zu falschen Ergebnissen führen wird. Für die dann als dominante Fe(III)-Spezies auftretenden Hydroxokomplexe müssen gesonderte Untersuchungen durchgeführt werden. Im Rahmen solcher Untersuchungen werden die Spezieskonzentrationen des dreiwertigen Eisens in hochsalinaren Lösungen bei unterschiedlichen pH-Werten, deren Komplexbildungskonstanten sowie deren Pitzer-Parameter quantifiziert werden müssen. Im Endeffekt wird dies dann zu einem neuen, „komplexen“ Pitzer-Parametersatz führen, der alle in diesem Bericht aufgeführten Wasseraktivitäten und die Bildung von Hydrolyseprodukten reproduzieren kann. In eine so erweiterte Datenbasis müßten dann auch Löslichkeitskonstanten weiterer Fe(III)-Mineralphasen, insbesondere Oxid-Hydroxide, eingefügt werden.

Eine weitere Einschränkung für die Verwendbarkeit der hier vorgestellten Parametersätze liegt in dem Umstand begründet, daß alle Untersuchungen (für Fe(II), Fe(III) und H₂S) bei 298,15 K durchgeführt wurden. Für die Integration in vorhandene Datenbasen für die thermodynamische Modellierung ist dies sinnvoll. Aussagen über Gleichgewichte bei anderen, insbesondere höheren Temperaturen setzen jedoch weitere Experimente voraus.

Experimente mit zweiwertigem Eisen wurden durch Oxidationsprozesse und die damit einhergehende Bildung schwerlöslicher Mineralphasen des dreiwertigen Eisens erschwert. Überdies stellte sich heraus, daß für viele Fe(II)-Systeme sehr lange Zeiträume für die Gleichgewichtseinstellung in gesättigten (Löslichkeitsversuche) und untersättigten (isopiestic Messungen) Lösungen notwendig waren. In jedem Einzelfall wurde bei der Berechnung von Pitzer-Parametern konservativ vorgegangen: es wurden nur Datenpunkte verwendet, für die mit großer Sicherheit angenommen werden konnte, daß sie einen Gleichgewichtszustand repräsentierten. Der Vergleich mit Ergebnissen aus der wissenschaftlichen Literatur war in diesem Zusammenhang oft hilfreich, wenngleich nicht immer möglich. Einige Löslichkeitssysteme wurden im Rahmen dieses Vorhabens überhaupt das erste Mal untersucht: Fe(II)-K-Cl-H₂O, Fe(II)-Ca-Cl-H₂O, Fe(II)-Ca-SO₄-H₂O. Eine sinnvolle Ergänzung der mit Abschluß dieses Vorhabens zur Verfügung stehenden Daten wären folgende Messungen: isopiestic Messungen im binären System Fe(II)-SO₄-H₂O, Löslichkeitsmessungen im System Fe(II)-K-SO₄-H₂O, in einigen inversen (quaternären) Systemen sowie mit gesättigten Lösungen, wie sie in Salzgesteinsformationen auftreten können. Es ist zu erwarten, daß in inversen Löslichkeitssystemen weitere Doppelsalze auftreten werden.

Die Untersuchung der H₂S-Löslichkeit in Salzlösungen gestaltete sich unerwartet schwierig. Dennoch steht am Ende dieses Vorhabens ein Verfahren zur Verfügung, mit dem eine gute Reproduzierbarkeit erreicht wird, und dessen Ergebnisse gut mit Literaturdaten übereinstimmen. Für einige Systeme wurden im Rahmen dieses Vorhabens erstmals Daten ermittelt: H₂S-Mg-Cl-H₂O, H₂S-Na-SO₄-H₂O, H₂S-Mg-SO₄-H₂O. Eine sinnvolle Ergänzung der mit Abschluß dieses Vorhabens zur Verfügung stehenden Daten sehen wir in der Durchführung von Messungen bei niedrigeren Salzgehalten sowie in Drei-Ionensystemen.

Im Rahmen dieses Vorhabens wurde die Methode der isopiestic Bestimmung von Wasseraktivitäten in der GRS etabliert. Zum Zeitpunkt der Abfassung dieses Berichtes wird sie im Rahmen eines anderen Vorhabens bereits in großem Umfang für die Bestimmung von Pitzer-Parametern für Iod und Selen verwendet [83].

Das Nahfeldmodul LOPOS des Programmpakets EMOS wurde erstmals mit thermodynamischen Gleichgewichtsrechnungen gekoppelt. Es wurden zwei einfache Szenarien modelliert, in denen der Austrag des Schwermetalls Blei oder von Radionukliden berechnet wurde. Die damit geschaffene Kopplung des Moduls LOPOS mit der Programmbibliothek CHEMAPP wird zwar der formalen Anforderung einer Modellierung reaktiven Stofftransports gerecht, bedarf aber für zukünftige Anwendungen der Weiterentwicklung.

Zukünftige Arbeiten müssen die Beschleunigung dieser Rechnungen zum Ziel haben. Dabei wird es einerseits darum gehen, CHEMAPP selbst besser auf die Erfordernisse der Thermodynamik wässriger Lösungen abzustimmen; andererseits könnte Rechenzeit dadurch eingespart werden, daß thermodynamische Rechnungen nicht in jedem Zeitschritt sondern nur dann angestartet werden, wenn sich deren Ergebnisse voraussichtlich signifikant auf den weiteren Verlauf der Transportmodellierung auswirken werden. Ferner ist es wünschenswert, thermodynamische Gleichgewichtsrechnungen auch mit anderen Modulen von EMOS zu koppeln, um reaktiven Stofftransport auch in anderen Wirtsgesteinsformationen modellieren zu können. Es muß auch betont werden, daß die Möglichkeiten der thermodynamischen Modellierung bzw. der funktionelle Umfang der Programmbibliothek CHEMAPP mit den hier realisierten Rechnungen nicht ausgeschöpft sind. Hierbei ist an die Einbeziehung der Gasphase in thermodynamische Rechnungen zu denken, an Druck- und Temperaturbeziehungen und Volumenbilanzen bzw. Dichtebe-rechnungen. Für diese Rechnungen wären weitere Modifikationen an Modulen von EMOS sowie von EQLINK erforderlich.

Als Nebenprodukte der Arbeiten zur Kopplung von EMOS mit thermodynamischen Gleichgewichtsrechnungen sind die Programme NATHAN und die Datenbasis für CHEMAPP zu nennen.

NATHAN erlaubt, ebenso wie EQ3/6, die Durchführung von Reaktionspfadrechnungen und die Modellierung von Löslichkeitsdiagrammen. Es ist in der Handhabung einfacher, erfordert keine aufwendigen Installationsarbeiten und weist viele Limitierungen oder „Unbequemlichkeiten“ von EQ3/6 nicht auf (u. a. maximale Anzahl von Spezies, einfachere Gestaltung von Eingabedateien, nur eine Eingabedatei und keine vorbereitende „EQ3-Rechnung“ für Reaktionspfadrechnungen erforderlich). Die für das zweite Szenario (Radionuklidaustrag) durchgeführten Gleichgewichtsrechnungen wären zum Beispiel mit EQ3/6 nicht möglich gewesen.

In der Datenbasis sind Pitzer-Parameter und Freie Gibbs'sche Standardbildungsenthalpien für Spezies des Systems Na,K,Mg,Ca,H⁺ - Al,Si-Fe(II),Fe(III) - Tc(VII),Tc(IV),Np(V),U(VI), Am(III),Pu(III) - Cl,SO₄,CO₃,OH⁻ - H₂O zusammengefaßt. Die „klassische“ Pitzer-Datenbasis von Harvie, Møller und Weare ist darin als Untermenge ebenso enthalten wie Parameter für Al, Si, Fe sowie die Radionuklide. Die Daten sind untereinander konsistent. Für jedes Einzeldatum in der Datenbasis ist dessen Herkunft dokumentiert.

10 Anhang

10.1 Fe(III)-Daten

Tab. 10.1 Isopiestic Konzentrationen im System $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ mit H_2SO_4 als Standard (zweite Spalte). Alle Konzentrationen in [mol/kg H_2O]

| # | H_2SO_4 (Std.) | Fehler | $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ | Fehler | H_2SO_4 | Fehler |
|---|-----------------------------------|---------|------------------------------|---------|-------------------------|---------|
| 1 | 1,17626 | 0,00034 | 0,11132 | 0,00010 | 1,01730 | 0,00031 |
| | 1,17626 | 0,00034 | 0,22412 | 0,00020 | 0,85632 | 0,00026 |
| | 1,17626 | 0,00034 | 0,30615 | 0,00027 | 0,73991 | 0,00023 |
| | 1,17626 | 0,00034 | 0,40922 | 0,00036 | 0,59293 | 0,00018 |
| | 1,17626 | 0,00034 | 0,47736 | 0,00042 | 0,49660 | 0,00015 |
| | 1,17626 | 0,00034 | 0,57027 | 0,00050 | 0,36409 | 0,00011 |
| | 1,17626 | 0,00034 | 0,59803 | 0,00052 | 0,32569 | 0,00010 |
| | 1,17626 | 0,00034 | 0,64438 | 0,00056 | 0,25947 | 0,00008 |
| | 1,17626 | 0,00034 | 0,66843 | 0,00058 | 0,22646 | 0,00007 |
| | 1,17626 | 0,00034 | 0,70844 | 0,00062 | 0,16865 | 0,00005 |
| | 1,17626 | 0,00034 | 0,74454 | 0,00065 | 0,11762 | 0,00004 |
| | 1,17626 | 0,00034 | 0,78099 | 0,00068 | 0,06355 | 0,00002 |
| | 1,17626 | 0,00034 | 0,80066 | 0,00070 | 0,03643 | 0,00001 |
| 2 | 1,22824 | 0,00023 | 0,11601 | 0,00010 | 1,06010 | 0,00033 |
| | 1,22824 | 0,00023 | 0,23319 | 0,00020 | 0,89098 | 0,00027 |
| | 1,22824 | 0,00023 | 0,31811 | 0,00028 | 0,76884 | 0,00024 |
| | 1,22824 | 0,00023 | 0,42437 | 0,00037 | 0,61488 | 0,00019 |
| | 1,22824 | 0,00023 | 0,49418 | 0,00043 | 0,51410 | 0,00016 |
| | 1,22824 | 0,00023 | 0,58926 | 0,00051 | 0,37621 | 0,00012 |
| | 1,22824 | 0,00023 | 0,61738 | 0,00054 | 0,33623 | 0,00010 |
| | 1,22824 | 0,00023 | 0,66453 | 0,00058 | 0,26759 | 0,00008 |
| | 1,22824 | 0,00023 | 0,68906 | 0,00060 | 0,23344 | 0,00007 |
| | 1,22824 | 0,00023 | 0,72995 | 0,00064 | 0,17377 | 0,00005 |
| | 1,22824 | 0,00023 | 0,76689 | 0,00067 | 0,12115 | 0,00004 |

Tab. 10.1 Isopiestic Konzentrationen im System $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ mit H_2SO_4 als Standard (zweite Spalte). Alle Konzentrationen in [mol/kg H_2O]

| # | H_2SO_4 (Std.) | Fehler | $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ | Fehler | H_2SO_4 | Fehler |
|---|-----------------------------------|---------|------------------------------|---------|-------------------------|---------|
| | 1,22824 | 0,00023 | 0,80451 | 0,00070 | 0,06547 | 0,00002 |
| | 1,22824 | 0,00023 | 0,82417 | 0,00072 | 0,03750 | 0,00001 |
| 3 | 1,29840 | 0,00067 | 0,12221 | 0,00011 | 1,11670 | 0,00034 |
| | 1,29840 | 0,00067 | 0,24490 | 0,00021 | 0,93571 | 0,00029 |
| | 1,29840 | 0,00067 | 0,33351 | 0,00029 | 0,80605 | 0,00025 |
| | 1,29840 | 0,00067 | 0,44420 | 0,00039 | 0,64361 | 0,00020 |
| | 1,29840 | 0,00067 | 0,51682 | 0,00045 | 0,53765 | 0,00017 |
| | 1,29840 | 0,00067 | 0,61497 | 0,00054 | 0,39262 | 0,00012 |
| | 1,29840 | 0,00067 | 0,64363 | 0,00056 | 0,35052 | 0,00011 |
| | 1,29840 | 0,00067 | 0,69185 | 0,00060 | 0,27859 | 0,00009 |
| | 1,29840 | 0,00067 | 0,71674 | 0,00063 | 0,24282 | 0,00007 |
| | 1,29840 | 0,00067 | 0,75859 | 0,00066 | 0,18059 | 0,00006 |
| | 1,29840 | 0,00067 | 0,79660 | 0,00070 | 0,12585 | 0,00004 |
| | 1,29840 | 0,00067 | 0,83573 | 0,00073 | 0,06801 | 0,00002 |
| | 1,29840 | 0,00067 | 0,85667 | 0,00075 | 0,03898 | 0,00001 |
| 4 | 1,41910 | 0,00025 | 0,13296 | 0,00012 | 1,21500 | 0,00037 |
| | 1,41910 | 0,00025 | 0,26537 | 0,00023 | 1,01390 | 0,00031 |
| | 1,41910 | 0,00025 | 0,36033 | 0,00031 | 0,87087 | 0,00027 |
| | 1,41910 | 0,00025 | 0,47794 | 0,00042 | 0,69249 | 0,00021 |
| | 1,41910 | 0,00025 | 0,55433 | 0,00048 | 0,57667 | 0,00018 |
| | 1,41910 | 0,00025 | 0,65760 | 0,00057 | 0,41984 | 0,00013 |
| | 1,41910 | 0,00025 | 0,68774 | 0,00060 | 0,37455 | 0,00012 |
| | 1,41910 | 0,00025 | 0,73867 | 0,00065 | 0,29744 | 0,00009 |
| | 1,41910 | 0,00025 | 0,76487 | 0,00067 | 0,25913 | 0,00008 |
| | 1,41910 | 0,00025 | 0,80869 | 0,00071 | 0,19252 | 0,00006 |
| | 1,41910 | 0,00025 | 0,84852 | 0,00074 | 0,13405 | 0,00004 |
| | 1,41910 | 0,00025 | 0,88919 | 0,00078 | 0,07236 | 0,00002 |
| | 1,41910 | 0,00025 | 0,91062 | 0,00080 | 0,04144 | 0,00001 |
| 5 | 1,52230 | 0,00056 | 0,14208 | 0,00012 | 1,29830 | 0,00040 |

Tab. 10.1 Isopiestic Konzentrationen im System $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ mit H_2SO_4 als Standard (zweite Spalte). Alle Konzentrationen in [mol/kg H_2O]

| # | H_2SO_4 (Std.) | Fehler | $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ | Fehler | H_2SO_4 | Fehler |
|---|-----------------------------------|---------|------------------------------|---------|-------------------------|---------|
| | 1,52230 | 0,00056 | 0,28241 | 0,00025 | 1,07900 | 0,00033 |
| | 1,52230 | 0,00056 | 0,38222 | 0,00033 | 0,92378 | 0,00028 |
| | 1,52230 | 0,00056 | 0,50527 | 0,00044 | 0,73210 | 0,00023 |
| | 1,52230 | 0,00056 | 0,58499 | 0,00051 | 0,60856 | 0,00019 |
| | 1,52230 | 0,00056 | 0,69260 | 0,00060 | 0,44219 | 0,00014 |
| | 1,52230 | 0,00056 | 0,72396 | 0,00063 | 0,39427 | 0,00012 |
| | 1,52230 | 0,00056 | 0,77671 | 0,00068 | 0,31276 | 0,00010 |
| | 1,52230 | 0,00056 | 0,80369 | 0,00070 | 0,27228 | 0,00008 |
| | 1,52230 | 0,00056 | 0,84932 | 0,00074 | 0,20219 | 0,00006 |
| | 1,52230 | 0,00056 | 0,88994 | 0,00078 | 0,14059 | 0,00004 |
| | 1,52230 | 0,00056 | 0,93172 | 0,00081 | 0,07582 | 0,00002 |
| | 1,52230 | 0,00056 | 0,95338 | 0,00083 | 0,04338 | 0,00001 |
| 6 | 1,67705 | 0,00026 | 0,15566 | 0,00014 | 1,42240 | 0,00044 |
| | 1,67705 | 0,00026 | 0,30787 | 0,00027 | 1,17630 | 0,00036 |
| | 1,67705 | 0,00026 | 0,41532 | 0,00036 | 1,00380 | 0,00031 |
| | 1,67705 | 0,00026 | 0,54702 | 0,00048 | 0,79259 | 0,00024 |
| | 1,67705 | 0,00026 | 0,63170 | 0,00055 | 0,65716 | 0,00020 |
| | 1,67705 | 0,00026 | 0,74508 | 0,00065 | 0,47569 | 0,00015 |
| | 1,67705 | 0,00026 | 0,77770 | 0,00068 | 0,42354 | 0,00013 |
| | 1,67705 | 0,00026 | 0,83292 | 0,00073 | 0,33539 | 0,00010 |
| | 1,67705 | 0,00026 | 0,86101 | 0,00075 | 0,29170 | 0,00009 |
| | 1,67705 | 0,00026 | 0,90828 | 0,00079 | 0,21623 | 0,00007 |
| | 1,67705 | 0,00026 | 0,95108 | 0,00083 | 0,15025 | 0,00005 |
| | 1,67705 | 0,00026 | 0,99496 | 0,00087 | 0,08096 | 0,00002 |
| | 1,67705 | 0,00026 | 1,01760 | 0,00089 | 0,04631 | 0,00001 |
| 7 | 1,87918 | 0,00037 | 0,17320 | 0,00015 | 1,58270 | 0,00049 |
| | 1,87918 | 0,00037 | 0,34031 | 0,00030 | 1,30020 | 0,00040 |
| | 1,87918 | 0,00037 | 0,45700 | 0,00040 | 1,10450 | 0,00034 |
| | 1,87918 | 0,00037 | 0,59869 | 0,00052 | 0,86745 | 0,00027 |

Tab. 10.1 Isopiestic Konzentrationen im System $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ mit H_2SO_4 als Standard (zweite Spalte). Alle Konzentrationen in [mol/kg H_2O]

| # | H_2SO_4 (Std.) | Fehler | $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ | Fehler | H_2SO_4 | Fehler |
|---|-----------------------------------|---------|------------------------------|---------|-------------------------|---------|
| | 1,87918 | 0,00037 | 0,68891 | 0,00060 | 0,71667 | 0,00022 |
| | 1,87918 | 0,00037 | 0,80998 | 0,00071 | 0,51713 | 0,00016 |
| | 1,87918 | 0,00037 | 0,84486 | 0,00074 | 0,46011 | 0,00014 |
| | 1,87918 | 0,00037 | 0,90378 | 0,00079 | 0,36393 | 0,00011 |
| | 1,87918 | 0,00037 | 0,93408 | 0,00082 | 0,31645 | 0,00010 |
| | 1,87918 | 0,00037 | 0,98480 | 0,00086 | 0,23445 | 0,00007 |
| | 1,87918 | 0,00037 | 1,02960 | 0,00090 | 0,16265 | 0,00005 |
| | 1,87918 | 0,00037 | 1,07540 | 0,00094 | 0,08751 | 0,00003 |
| | 1,87918 | 0,00037 | 1,09840 | 0,00096 | 0,04998 | 0,00002 |
| 8 | 2,07826 | 0,00031 | 0,19028 | 0,00017 | 1,73870 | 0,00053 |
| | 2,07826 | 0,00031 | 0,37162 | 0,00032 | 1,41990 | 0,00044 |
| | 2,07826 | 0,00031 | 0,49727 | 0,00043 | 1,20180 | 0,00037 |
| | 2,07826 | 0,00031 | 0,64883 | 0,00057 | 0,94010 | 0,00029 |
| | 2,07826 | 0,00031 | 0,74477 | 0,00065 | 0,77478 | 0,00024 |
| | 2,07826 | 0,00031 | 0,87267 | 0,00076 | 0,55712 | 0,00017 |
| | 2,07826 | 0,00031 | 0,90952 | 0,00079 | 0,49533 | 0,00015 |
| | 2,07826 | 0,00031 | 0,97132 | 0,00085 | 0,39112 | 0,00012 |
| | 2,07826 | 0,00031 | 1,00280 | 0,00088 | 0,33972 | 0,00010 |
| | 2,07826 | 0,00031 | 1,05590 | 0,00092 | 0,25138 | 0,00008 |
| | 2,07826 | 0,00031 | 1,10330 | 0,00096 | 0,17431 | 0,00005 |
| | 2,07826 | 0,00031 | 1,15250 | 0,00101 | 0,09379 | 0,00003 |
| | 2,07826 | 0,00031 | 1,17720 | 0,00103 | 0,05357 | 0,00002 |
| 9 | 2,33661 | 0,00021 | 0,21234 | 0,00019 | 1,94030 | 0,00060 |
| | 2,33661 | 0,00021 | 0,41196 | 0,00036 | 1,57400 | 0,00048 |
| | 2,33661 | 0,00021 | 0,54896 | 0,00048 | 1,32680 | 0,00041 |
| | 2,33661 | 0,00021 | 0,71300 | 0,00062 | 1,03310 | 0,00032 |
| | 2,33661 | 0,00021 | 0,81628 | 0,00071 | 0,84917 | 0,00026 |
| | 2,33661 | 0,00021 | 0,95284 | 0,00083 | 0,60830 | 0,00019 |
| | 2,33661 | 0,00021 | 0,99145 | 0,00087 | 0,53995 | 0,00017 |

Tab. 10.1 Isopiestic Konzentrationen im System $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ mit H_2SO_4 als Standard (zweite Spalte). Alle Konzentrationen in [mol/kg H_2O]

| # | H_2SO_4 (Std.) | Fehler | $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ | Fehler | H_2SO_4 | Fehler |
|----|-----------------------------------|---------|------------------------------|---------|-------------------------|---------|
| | 2,33661 | 0,00021 | 1,05800 | 0,00092 | 0,42601 | 0,00013 |
| | 2,33661 | 0,00021 | 1,09100 | 0,00095 | 0,36963 | 0,00011 |
| | 2,33661 | 0,00021 | 1,14780 | 0,00100 | 0,27326 | 0,00008 |
| | 2,33661 | 0,00021 | 1,19750 | 0,00105 | 0,18917 | 0,00006 |
| | 2,33661 | 0,00021 | 1,24970 | 0,00109 | 0,10170 | 0,00003 |
| | 2,33661 | 0,00021 | 1,27500 | 0,00111 | 0,05802 | 0,00002 |
| 10 | 2,90226 | 0,00030 | 0,25991 | 0,00023 | 2,37500 | 0,00073 |
| | 2,90226 | 0,00030 | 0,49831 | 0,00044 | 1,90400 | 0,00059 |
| | 2,90226 | 0,00030 | 0,65889 | 0,00058 | 1,59240 | 0,00049 |
| | 2,90226 | 0,00030 | 0,84910 | 0,00074 | 1,23030 | 0,00038 |
| | 2,90226 | 0,00030 | 0,96726 | 0,00084 | 1,00620 | 0,00031 |
| | 2,90226 | 0,00030 | 1,12420 | 0,00098 | 0,71766 | 0,00022 |
| | 2,90226 | 0,00030 | 1,16840 | 0,00102 | 0,63632 | 0,00020 |
| | 2,90226 | 0,00030 | 1,24330 | 0,00109 | 0,50064 | 0,00015 |
| | 2,90226 | 0,00030 | 1,28000 | 0,00112 | 0,43366 | 0,00013 |
| | 2,90226 | 0,00030 | 1,34450 | 0,00117 | 0,32009 | 0,00010 |
| | 2,90226 | 0,00030 | 1,39950 | 0,00122 | 0,22110 | 0,00007 |
| | 2,90226 | 0,00030 | 1,45820 | 0,00127 | 0,11866 | 0,00004 |
| | 2,90226 | 0,00030 | 1,48710 | 0,00130 | 0,06767 | 0,00002 |
| 11 | 3,21903 | 0,00078 | 0,28679 | 0,00025 | 2,62060 | 0,00081 |
| | 3,21903 | 0,00078 | 0,54710 | 0,00048 | 2,09040 | 0,00064 |
| | 3,21903 | 0,00078 | 0,72111 | 0,00063 | 1,74280 | 0,00054 |
| | 3,21903 | 0,00078 | 0,92653 | 0,00081 | 1,34250 | 0,00041 |
| | 3,21903 | 0,00078 | 1,05260 | 0,00092 | 1,09500 | 0,00034 |
| | 3,21903 | 0,00078 | 1,22090 | 0,00107 | 0,77941 | 0,00024 |
| | 3,21903 | 0,00078 | 1,26760 | 0,00111 | 0,69032 | 0,00021 |
| | 3,21903 | 0,00078 | 1,34800 | 0,00118 | 0,54281 | 0,00017 |
| | 3,21903 | 0,00078 | 1,38910 | 0,00121 | 0,47060 | 0,00014 |
| | 3,21903 | 0,00078 | 1,45650 | 0,00127 | 0,34673 | 0,00011 |

Tab. 10.1 Isopiestic Konzentrationen im System $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ mit H_2SO_4 als Standard (zweite Spalte). Alle Konzentrationen in [mol/kg H_2O]

| # | H_2SO_4 (Std.) | Fehler | $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ | Fehler | H_2SO_4 | Fehler |
|----|-----------------------------------|---------|------------------------------|---------|-------------------------|---------|
| | 3,21903 | 0,00078 | 1,51460 | 0,00132 | 0,23927 | 0,00007 |
| | 3,21903 | 0,00078 | 1,57710 | 0,00138 | 0,12834 | 0,00004 |
| | 3,21903 | 0,00078 | 1,60750 | 0,00140 | 0,07315 | 0,00002 |
| 12 | 3,70742 | 0,00070 | 0,32764 | 0,00029 | 2,99390 | 0,00092 |
| | 3,70742 | 0,00070 | 0,62157 | 0,00054 | 2,37490 | 0,00073 |
| | 3,70742 | 0,00070 | 0,81611 | 0,00071 | 1,97240 | 0,00061 |
| | 3,70742 | 0,00070 | 1,04460 | 0,00091 | 1,51350 | 0,00047 |
| | 3,70742 | 0,00070 | 1,18490 | 0,00104 | 1,23270 | 0,00038 |
| | 3,70742 | 0,00070 | 1,37130 | 0,00120 | 0,87545 | 0,00027 |
| | 3,70742 | 0,00070 | 1,42270 | 0,00124 | 0,77479 | 0,00024 |
| | 3,70742 | 0,00070 | 1,51150 | 0,00132 | 0,60865 | 0,00019 |
| | 3,70742 | 0,00070 | 1,55560 | 0,00136 | 0,52701 | 0,00016 |
| | 3,70742 | 0,00070 | 1,63100 | 0,00142 | 0,38828 | 0,00012 |
| | 3,70742 | 0,00070 | 1,69500 | 0,00148 | 0,26778 | 0,00008 |
| | 3,70742 | 0,00070 | 1,76360 | 0,00154 | 0,14351 | 0,00004 |
| | 3,70742 | 0,00070 | 1,79490 | 0,00157 | 0,08167 | 0,00003 |
| 13 | 3,98908 | 0,00049 | 0,35085 | 0,00031 | 3,20600 | 0,00099 |
| | 3,98908 | 0,00049 | 0,66428 | 0,00058 | 2,53810 | 0,00078 |
| | 3,98908 | 0,00049 | 0,87168 | 0,00076 | 2,10670 | 0,00065 |
| | 3,98908 | 0,00049 | 1,11420 | 0,00097 | 1,61440 | 0,00050 |
| | 3,98908 | 0,00049 | 1,26280 | 0,00110 | 1,31370 | 0,00040 |
| | 3,98908 | 0,00049 | 1,45870 | 0,00127 | 0,93125 | 0,00029 |
| | 3,98908 | 0,00049 | 1,51200 | 0,00132 | 0,82341 | 0,00025 |
| | 3,98908 | 0,00049 | 1,60560 | 0,00140 | 0,64654 | 0,00020 |
| | 3,98908 | 0,00049 | 1,65040 | 0,00144 | 0,55915 | 0,00017 |
| | 3,98908 | 0,00049 | 1,72940 | 0,00151 | 0,41170 | 0,00013 |
| | 3,98908 | 0,00049 | 1,79820 | 0,00157 | 0,28408 | 0,00009 |
| | 3,98908 | 0,00049 | 1,87210 | 0,00164 | 0,15234 | 0,00005 |
| | 3,98908 | 0,00049 | 1,90630 | 0,00167 | 0,08674 | 0,00003 |

Tab. 10.1 Isopiestic Konzentrationen im System $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ mit H_2SO_4 als Standard (zweite Spalte). Alle Konzentrationen in [mol/kg H_2O]

| # | H_2SO_4 (Std.) | Fehler | $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ | Fehler | H_2SO_4 | Fehler |
|----|-----------------------------------|---------|------------------------------|---------|-------------------------|---------|
| 14 | 4,60777 | 0,00043 | 0,40276 | 0,00035 | 3,68040 | 0,00113 |
| | 4,60777 | 0,00043 | 0,75902 | 0,00066 | 2,90010 | 0,00089 |
| | 4,60777 | 0,00043 | 0,99366 | 0,00087 | 2,40150 | 0,00074 |
| | 4,60777 | 0,00043 | 1,26940 | 0,00111 | 1,83930 | 0,00057 |
| | 4,60777 | 0,00043 | 1,43740 | 0,00126 | 1,49530 | 0,00046 |
| | 4,60777 | 0,00043 | 1,66040 | 0,00145 | 1,06000 | 0,00033 |
| | 4,60777 | 0,00043 | 1,72060 | 0,00150 | 0,93705 | 0,00029 |
| | 4,60777 | 0,00043 | 1,82740 | 0,00160 | 0,73584 | 0,00023 |
| | 4,60777 | 0,00043 | 1,87850 | 0,00164 | 0,63643 | 0,00020 |
| | 4,60777 | 0,00043 | 1,96870 | 0,00172 | 0,46868 | 0,00014 |
| | 4,60777 | 0,00043 | 2,04480 | 0,00179 | 0,32304 | 0,00010 |
| | 4,60777 | 0,00043 | 2,12770 | 0,00186 | 0,17314 | 0,00005 |
| | 4,60777 | 0,00043 | 2,16510 | 0,00189 | 0,09852 | 0,00003 |
| 15 | 5,40564 | 0,00032 | 0,47065 | 0,00041 | 4,30070 | 0,00132 |
| | 5,40564 | 0,00032 | 0,88624 | 0,00077 | 3,38610 | 0,00104 |
| | 5,40564 | 0,00032 | 1,16000 | 0,00101 | 2,80360 | 0,00086 |
| | 5,40564 | 0,00032 | 1,48180 | 0,00129 | 2,14700 | 0,00066 |
| | 5,40564 | 0,00032 | 1,67780 | 0,00147 | 1,74540 | 0,00054 |
| | 5,40564 | 0,00032 | 1,93700 | 0,00169 | 1,23660 | 0,00038 |
| | 5,40564 | 0,00032 | 2,00730 | 0,00175 | 1,09320 | 0,00034 |
| | 5,40564 | 0,00032 | 2,13360 | 0,00186 | 0,85913 | 0,00026 |
| | 5,40564 | 0,00032 | 2,19240 | 0,00192 | 0,74276 | 0,00023 |
| | 5,40564 | 0,00032 | 2,29630 | 0,00201 | 0,54667 | 0,00017 |
| | 5,40564 | 0,00032 | 2,38310 | 0,00208 | 0,37648 | 0,00012 |
| | 5,40564 | 0,00032 | 2,47920 | 0,00217 | 0,20175 | 0,00006 |
| | 5,40564 | 0,00032 | 2,52320 | 0,00220 | 0,11481 | 0,00004 |
| 16 | 6,20362 | 0,00096 | 0,53956 | 0,00047 | 4,93040 | 0,00152 |
| | 6,20362 | 0,00096 | 1,01590 | 0,00089 | 3,88170 | 0,00119 |
| | 6,20362 | 0,00096 | 1,33110 | 0,00116 | 3,21700 | 0,00099 |

Tab. 10.1 Isopiestic Konzentrationen im System $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ mit H_2SO_4 als Standard (zweite Spalte). Alle Konzentrationen in [mol/kg H_2O]

| # | H_2SO_4 (Std.) | Fehler | $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ | Fehler | H_2SO_4 | Fehler |
|----|-----------------------------------|---------|------------------------------|---------|-------------------------|---------|
| | 6,20362 | 0,00096 | 1,70160 | 0,00149 | 2,46540 | 0,00076 |
| | 6,20362 | 0,00096 | 1,92750 | 0,00168 | 2,00520 | 0,00062 |
| | 6,20362 | 0,00096 | 2,23060 | 0,00195 | 1,42410 | 0,00044 |
| | 6,20362 | 0,00096 | 2,31140 | 0,00202 | 1,25880 | 0,00039 |
| | 6,20362 | 0,00096 | 2,45580 | 0,00215 | 0,98890 | 0,00030 |
| | 6,20362 | 0,00096 | 2,52200 | 0,00220 | 0,85442 | 0,00026 |
| | 6,20362 | 0,00096 | 2,74370 | 0,00240 | 0,43345 | 0,00013 |
| | 6,20362 | 0,00096 | 2,85400 | 0,00249 | 0,23224 | 0,00007 |
| | 6,20362 | 0,00096 | 2,90010 | 0,00253 | 0,13197 | 0,00004 |
| 17 | 2,60701 | 0,00049 | 0,23518 | 0,00021 | 2,14900 | 0,00066 |
| | 2,60701 | 0,00049 | 0,45348 | 0,00040 | 1,73260 | 0,00053 |
| | 2,60701 | 0,00049 | 0,60198 | 0,00053 | 1,45490 | 0,00045 |
| | 2,60701 | 0,00049 | 0,77850 | 0,00068 | 1,12800 | 0,00035 |
| | 2,60701 | 0,00049 | 0,88831 | 0,00078 | 0,92411 | 0,00028 |
| | 2,60701 | 0,00049 | 1,03530 | 0,00090 | 0,66095 | 0,00020 |
| | 2,60701 | 0,00049 | 1,07640 | 0,00094 | 0,58623 | 0,00018 |
| | 2,60701 | 0,00049 | 1,14670 | 0,00100 | 0,46176 | 0,00014 |
| | 2,60701 | 0,00049 | 1,18260 | 0,00103 | 0,40067 | 0,00012 |
| | 2,60701 | 0,00049 | 1,24320 | 0,00109 | 0,29596 | 0,00009 |
| | 2,60701 | 0,00049 | 1,29540 | 0,00113 | 0,20465 | 0,00006 |
| | 2,60701 | 0,00049 | 1,35000 | 0,00118 | 0,10986 | 0,00003 |
| | 2,60701 | 0,00049 | 1,37710 | 0,00120 | 0,06266 | 0,00002 |
| 18 | 0,75066 | 0,00033 | 0,07219 | 0,00006 | 0,65962 | 0,00020 |
| | 0,75066 | 0,00033 | 0,14807 | 0,00013 | 0,56574 | 0,00017 |
| | 0,75066 | 0,00033 | 0,20507 | 0,00018 | 0,49563 | 0,00015 |
| | 0,75066 | 0,00033 | 0,27874 | 0,00024 | 0,40387 | 0,00012 |
| | 0,75066 | 0,00033 | 0,32874 | 0,00029 | 0,34199 | 0,00011 |
| | 0,75066 | 0,00033 | 0,39836 | 0,00035 | 0,25431 | 0,00008 |
| | 0,75066 | 0,00033 | 0,41958 | 0,00037 | 0,22850 | 0,00007 |

Tab. 10.1 Isopiestic Konzentrationen im System $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ mit H_2SO_4 als Standard (zweite Spalte). Alle Konzentrationen in [mol/kg H_2O]

| # | H_2SO_4 (Std.) | Fehler | $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ | Fehler | H_2SO_4 | Fehler |
|----|-----------------------------------|---------|------------------------------|---------|-------------------------|---------|
| | 0,75066 | 0,00033 | 0,45493 | 0,00040 | 0,18319 | 0,00006 |
| | 0,75066 | 0,00033 | 0,47397 | 0,00041 | 0,16058 | 0,00005 |
| | 0,75066 | 0,00033 | 0,50516 | 0,00044 | 0,12026 | 0,00004 |
| | 0,75066 | 0,00033 | 0,53410 | 0,00047 | 0,08438 | 0,00003 |
| | 0,75066 | 0,00033 | 0,56305 | 0,00049 | 0,04582 | 0,00001 |
| | 0,75066 | 0,00033 | 0,57870 | 0,00051 | 0,02633 | 0,00001 |
| 19 | 1,02977 | 0,00027 | 0,09788 | 0,00009 | 0,89438 | 0,00027 |
| | 1,02977 | 0,00027 | 0,19828 | 0,00017 | 0,75761 | 0,00023 |
| | 1,02977 | 0,00027 | 0,27216 | 0,00024 | 0,65776 | 0,00020 |
| | 1,02977 | 0,00027 | 0,36574 | 0,00032 | 0,52992 | 0,00016 |
| | 1,02977 | 0,00027 | 0,42822 | 0,00037 | 0,44548 | 0,00014 |
| | 1,02977 | 0,00027 | 0,51396 | 0,00045 | 0,32812 | 0,00010 |
| | 1,02977 | 0,00027 | 0,53975 | 0,00047 | 0,29395 | 0,00009 |
| | 1,02977 | 0,00027 | 0,58250 | 0,00051 | 0,23456 | 0,00007 |
| | 1,02977 | 0,00027 | 0,60465 | 0,00053 | 0,20485 | 0,00006 |
| | 1,02977 | 0,00027 | 0,64149 | 0,00056 | 0,15272 | 0,00005 |
| | 1,02977 | 0,00027 | 0,67530 | 0,00059 | 0,10668 | 0,00003 |
| | 1,02977 | 0,00027 | 0,70973 | 0,00062 | 0,05775 | 0,00002 |
| | 1,02977 | 0,00027 | 0,72834 | 0,00064 | 0,03314 | 0,00001 |

Tab. 10.2 Osmotische Koeffizienten im System Fe(III)-SO₄-H₂O. Auf eine Schwefelsäurekonzentration Null extrapolierte Werte für Tabelle 10.1. Alle Konzentrationen in [mol / kg H₂O].

| Fe ₂ (SO ₄) ₃ | Fehler | phi (exp.) | Fehler | phi (ber.) | Abw. |
|---|--------|------------|--------|------------|---------|
| 0,5997 | 0,0005 | 0,5198 | 0,0009 | 0,5198 | 0,0000 |
| 0,7524 | 0,0007 | 0,5924 | 0,0011 | 0,5875 | -0,0050 |
| 0,8266 | 0,0007 | 0,6308 | 0,0010 | 0,6294 | -0,0015 |
| 0,8502 | 0,0007 | 0,6459 | 0,0009 | 0,6436 | -0,0023 |
| 0,8823 | 0,0008 | 0,6654 | 0,0012 | 0,6635 | -0,0019 |
| 0,9376 | 0,0008 | 0,6978 | 0,0011 | 0,6991 | 0,0013 |
| 0,9817 | 0,0009 | 0,7269 | 0,0012 | 0,7285 | 0,0016 |
| 1,0463 | 0,0009 | 0,7702 | 0,0012 | 0,7728 | 0,0026 |
| 1,1299 | 0,0010 | 0,8258 | 0,0012 | 0,8316 | 0,0058 |
| 1,2091 | 0,0011 | 0,8815 | 0,0013 | 0,8882 | 0,0068 |
| 1,3090 | 0,0011 | 0,9543 | 0,0014 | 0,9601 | 0,0058 |
| 1,4136 | 0,0012 | 1,0302 | 0,0016 | 1,0350 | 0,0048 |
| 1,5253 | 0,0013 | 1,1139 | 0,0018 | 1,1137 | -0,0002 |
| 1,6487 | 0,0014 | 1,1998 | 0,0024 | 1,1983 | -0,0015 |
| 1,8416 | 0,0016 | 1,3300 | 0,0023 | 1,3242 | -0,0057 |
| 1,9524 | 0,0017 | 1,4054 | 0,0022 | 1,3923 | -0,0131 |
| 2,2205 | 0,0019 | 1,5464 | 0,0025 | 1,5425 | -0,0039 |
| 2,5879 | 0,0023 | 1,7048 | 0,0026 | 1,7115 | 0,0066 |
| 2,9785 | 0,0026 | 1,8394 | 0,0032 | 1,8409 | 0,0015 |

Tab. 10.3 Osmotische Koeffizienten im System Fe(III)-Cl-H₂O. Alle Konzentrationen in [mol / kg H₂O]. Zwei Messungen (in der Tabelle mit * markiert) stammen aus [25], alle anderen Daten stammen von USP. Kursiv gedruckte Daten wurden nicht für die Anpassung der Pitzer-Parameter verwendet.

| # | Standard | H ₂ SO ₄ / NaCl | Fehler | KCl/ CaCl ₂ | Fehler | FeCl ₃ | Fehler | ϕ | Fehler | ϕ (ber.) | Abw. |
|----|--------------------------------|--|--------|---------------------------|--------|-------------------|--------|--------|--------|---------------|---------|
| 1 | H ₂ SO ₄ | 0,2561 | 0,0001 | | | 0,1566 | 0,0002 | 0,8137 | 0,0013 | 0,8041 | 0,0096 |
| 2 | H ₂ SO ₄ | 0,3536 | 0,0002 | | | 0,2213 | 0,0001 | 0,7962 | 0,0009 | 0,8069 | -0,0107 |
| 3 | H ₂ SO ₄ | 0,5370 | 0,0006 | | | 0,3373 | 0,0002 | 0,8047 | 0,0014 | 0,8189 | -0,0142 |
| 4 | CaCl ₂ | 0,4292 | 0,0002 | | | 0,3559 | 0,0003 | 0,8147 | 0,0011 | 0,8216 | -0,0069 |
| 5 | H ₂ SO ₄ | 0,6975 | 0,0004 | | | 0,4316 | 0,0003 | 0,8327 | 0,0010 | 0,8349 | -0,0021 |
| 6 | NaCl/KCl | 0,9066 | 0,0005 | 0,9420 | 0,0005 | 0,4954 | 0,0003 | 0,8545 | 0,0009 | 0,8483 | 0,0062 |
| 7 | H ₂ SO ₄ | 0,8356 | 0,0003 | | | 0,5114 | 0,0004 | 0,8578 | 0,0011 | 0,8520 | 0,0058 |
| 8 | CaCl ₂ | 0,6275 | 0,0002 | | | 0,5214 | 0,0004 | 0,8547 | 0,0009 | 0,8543 | 0,0004 |
| 9 | NaCl/KCl | 0,9838 | 0,0008 | 1,0239 | 0,0005 | 0,5341 | 0,0003 | 0,8623 | 0,0010 | 0,8574 | 0,0050 |
| 10 | NaCl/KCl | 1,0579 | 0,0011 | 1,1031 | 0,0005 | 0,5692 | 0,0003 | 0,8726 | 0,0013 | 0,8660 | 0,0066 |
| 11 | H ₂ SO ₄ | 0,9413 | 0,0005 | | | 0,5767 | 0,0004 | 0,8704 | 0,0011 | 0,8679 | 0,0025 |
| 12 | NaCl/KCl | 1,1587 | 0,0009 | 1,2158 | 0,0007 | 0,6194 | 0,0004 | 0,8837 | 0,0018 | 0,8791 | 0,0047 |
| 13 | H ₂ SO ₄ | 1,1070 | 0,0005 | | | 0,6745 | 0,0005 | 0,8990 | 0,0011 | 0,8941 | 0,0049 |
| 14 | NaCl/KCl | 1,4222 | 0,0014 | 1,5006 | 0,0008 | 0,7417 | 0,0005 | 0,9164 | 0,0014 | 0,9132 | 0,0031 |
| 15 | H ₂ SO ₄ | 1,2362 | 0,0005 | | | 0,7541 | 0,0004 | 0,9172 | 0,0009 | 0,9168 | 0,0004 |
| 16 | CaCl ₂ | 0,9392 | 0,0005 | | | 0,7769 | 0,0006 | 0,9354 | 0,0013 | 0,9235 | 0,0118 |

Tab. 10.3 Osmotische Koeffizienten im System Fe(III)-Cl-H₂O. Alle Konzentrationen in [mol / kg H₂O]. Zwei Messungen (in der Tabelle mit * markiert) stammen aus [25], alle anderen Daten stammen von USP. Kursiv gedruckte Daten wurden nicht für die Anpassung der Pitzer-Parameter verwendet.

| # | Standard | H ₂ SO ₄ / NaCl | Fehler | KCl/ CaCl ₂ | Fehler | FeCl ₃ | Fehler | ϕ | Fehler | ϕ (ber.) | Abw. |
|------|--------------------------------|--|--------|---------------------------|--------|-------------------|--------|--------|--------|---------------|---------|
| 17 | NaCl/KCl | 1,7219 | 0,0014 | 1,8326 | 0,0009 | 0,8785 | 0,0006 | 0,9514 | 0,0014 | 0,9537 | -0,0023 |
| 18 | H ₂ SO ₄ | 1,4729 | 0,0006 | | | 0,8958 | 0,0006 | 0,9555 | 0,0012 | 0,9589 | -0,0034 |
| 19 | CaCl ₂ | 1,2041 | 0,0006 | | | 1,0017 | 0,0007 | 1,0018 | 0,0014 | 0,9906 | 0,0112 |
| 20 | H ₂ SO ₄ | 1,6578 | 0,0007 | | | 1,0094 | 0,0007 | 0,9833 | 0,0011 | 0,9929 | -0,0096 |
| 21 | NaCl/KCl | 2,0178 | 0,0016 | 2,1680 | 0,0011 | 1,0115 | 0,0005 | 0,9851 | 0,0011 | 0,9935 | -0,0084 |
| 22 * | | | | | | 1,1328 | 0,0600 | 1,0199 | 0,0556 | 1,0289 | -0,0090 |
| 23 | H ₂ SO ₄ | 1,9777 | 0,0009 | | | 1,2049 | 0,0007 | 1,0351 | 0,0012 | 1,0493 | -0,0142 |

Tab. 10.3 Osmotische Koeffizienten im System Fe(III)-Cl-H₂O. Alle Konzentrationen in [mol / kg H₂O]. Zwei Messungen (in der Tabelle mit * markiert) stammen aus [25], alle anderen Daten stammen von USP. Kursiv gedruckte Daten wurden nicht für die Anpassung der Pitzer-Parameter verwendet.

| # | Standard | H ₂ SO ₄ / NaCl | Fehler | KCl/ CaCl ₂ | Fehler | FeCl ₃ | Fehler | ϕ | Fehler | ϕ (ber.) | Abw. |
|------|--------------------------------|--|--------|---------------------------|--------|-------------------|--------|--------|--------|---------------|---------|
| 24 | NaCl/KCl | 2,6362 | 0,0016 | 2,8854 | 0,0012 | 1,2627 | 0,0008 | 1,0701 | 0,0013 | 1,0651 | 0,0051 |
| 25 | H ₂ SO ₄ | 2,2162 | 0,0008 | | | 1,3504 | 0,0008 | 1,0756 | 0,0012 | 1,0880 | -0,0125 |
| 26 | CaCl ₂ | 1,6239 | 0,0005 | | | 1,3792 | 0,0008 | 1,1014 | 0,0011 | 1,0953 | 0,0062 |
| 27 | NaCl/KCl | 3,0848 | 0,0026 | 3,4192 | 0,0017 | 1,4572 | 0,0012 | 1,1158 | 0,0017 | 1,1141 | 0,0017 |
| 28 | H ₂ SO ₄ | 2,5422 | 0,0010 | | | 1,5500 | 0,0008 | 1,1331 | 0,0012 | 1,1349 | -0,0019 |
| 29 | CaCl ₂ | 1,8674 | 0,0009 | | | 1,6110 | 0,0012 | 1,1576 | 0,0016 | 1,1476 | 0,0100 |
| 30 | H ₂ SO ₄ | 2,7330 | 0,0015 | | | 1,6760 | 0,0008 | 1,1616 | 0,0014 | 1,1601 | 0,0015 |
| 31 * | | | | | | 1,7168 | 0,0600 | 1,1767 | 0,0667 | 1,1675 | 0,0092 |
| 32 | NaCl/KCl | 3,7583 | 0,0021 | 4,2484 | 0,0022 | 1,7509 | 0,0009 | 1,1816 | 0,0015 | 1,1734 | 0,0082 |
| 33 | CaCl ₂ | 2,0117 | 0,0010 | | | 1,7591 | 0,0010 | 1,1866 | 0,0016 | 1,1747 | 0,0119 |

Tab. 10.4 Osmotische Koeffizienten im System Fe(III)-Na-Cl-H₂O. Alle Konzentrationen in [mol / kg H₂O]. Kursiv dargestellte Daten entstammen getriebten Lösungen und wurden nicht für die Parameteranpassung berücksichtigt.

| # | NaCl (Std.) | Fehler | KCl (Std.) | Fehler | FeCl ₃ | Fehler | NaCl | Fehler | φ | Fehler | φ (ber.) | Abw. |
|----|---------------|---------------|---------------|---------------|-------------------|----------------|----------------|----------------|---------------|---------------|---------------|---------------|
| 1 | 0,9066 | 0,0005 | 0,9420 | 0,0005 | 0,05271 | 0,00002 | 0,80714 | 0,00041 | 0,9277 | 0,0009 | 0,9283 | 0,0006 |
| 2 | 0,9066 | 0,0005 | 0,9420 | 0,0005 | 0,09747 | 0,00004 | 0,72327 | 0,00037 | 0,9220 | 0,0009 | 0,9230 | 0,0010 |
| 3 | 0,9066 | 0,0005 | 0,9420 | 0,0005 | 0,15620 | 0,00006 | 0,61752 | 0,00032 | 0,9104 | 0,0009 | 0,9142 | 0,0038 |
| 4 | 0,9066 | 0,0005 | 0,9420 | 0,0005 | 0,19979 | 0,00008 | 0,53848 | 0,00028 | 0,9025 | 0,0009 | 0,9067 | 0,0042 |
| 5 | 0,9066 | 0,0005 | 0,9420 | 0,0005 | 0,24841 | 0,00010 | 0,45027 | 0,00023 | 0,8939 | 0,0009 | 0,8976 | 0,0037 |
| 6 | 0,9066 | 0,0005 | 0,9420 | 0,0005 | 0,30035 | 0,00012 | 0,35481 | 0,00018 | 0,8860 | 0,0008 | 0,8872 | 0,0012 |
| 7 | 0,9066 | 0,0005 | 0,9420 | 0,0005 | 0,34931 | 0,00015 | 0,26591 | 0,00014 | 0,8777 | 0,0008 | 0,8774 | -0,0003 |
| 8 | 0,9066 | 0,0005 | 0,9420 | 0,0005 | 0,40190 | 0,00017 | 0,17022 | 0,00009 | 0,8692 | 0,0008 | 0,8668 | -0,0024 |
| 9 | 0,9066 | 0,0005 | 0,9420 | 0,0005 | 0,44538 | 0,00019 | 0,09100 | 0,00005 | 0,8623 | 0,0008 | 0,8581 | -0,0042 |
| 10 | 0,9066 | 0,0005 | 0,9420 | 0,0005 | 0,47066 | 0,00020 | 0,04454 | 0,00002 | 0,8587 | 0,0008 | 0,8530 | -0,0057 |
| 11 | <i>0,9838</i> | <i>0,0008</i> | <i>1,0239</i> | <i>0,0005</i> | <i>0,05713</i> | <i>0,00002</i> | <i>0,87481</i> | <i>0,00045</i> | <i>0,9314</i> | <i>0,0011</i> | <i>0,9317</i> | <i>0,0003</i> |
| 12 | 0,9838 | 0,0008 | 1,0239 | 0,0005 | 0,10557 | 0,00004 | 0,78340 | 0,00040 | 0,9262 | 0,0011 | 0,9268 | 0,0005 |
| 13 | 0,9838 | 0,0008 | 1,0239 | 0,0005 | 0,16902 | 0,00007 | 0,66819 | 0,00034 | 0,9155 | 0,0011 | 0,9185 | 0,0030 |
| 14 | 0,9838 | 0,0008 | 1,0239 | 0,0005 | 0,21606 | 0,00009 | 0,58232 | 0,00030 | 0,9081 | 0,0011 | 0,9113 | 0,0033 |
| 15 | 0,9838 | 0,0008 | 1,0239 | 0,0005 | 0,26840 | 0,00011 | 0,48652 | 0,00025 | 0,9002 | 0,0011 | 0,9027 | 0,0026 |
| 16 | 0,9838 | 0,0008 | 1,0239 | 0,0005 | 0,32428 | 0,00013 | 0,38308 | 0,00020 | 0,8929 | 0,0010 | 0,8930 | 0,0001 |

Tab. 10.4 Osmotische Koeffizienten im System Fe(III)-Na-Cl-H₂O. Alle Konzentrationen in [mol / kg H₂O]. Kursiv dargestellte Daten entstammen getrübbten Lösungen und wurden nicht für die Parameteranpassung berücksichtigt.

| # | NaCl (Std.) | Fehler | KCl (Std.) | Fehler | FeCl ₃ | Fehler | NaCl | Fehler | ϕ | Fehler | ϕ (ber.) | Abw. |
|----|----------------|---------------|---------------|---------------|-------------------|----------------|----------------|----------------|---------------|---------------|---------------|----------------|
| 17 | 0,9838 | 0,0008 | 1,0239 | 0,0005 | 0,37688 | 0,00016 | 0,28690 | 0,00015 | 0,8852 | 0,0010 | 0,8839 | -0,0013 |
| 18 | 0,9838 | 0,0008 | 1,0239 | 0,0005 | 0,43335 | 0,00018 | 0,18354 | 0,00009 | 0,8771 | 0,0010 | 0,8741 | -0,0030 |
| 19 | 0,9838 | 0,0008 | 1,0239 | 0,0005 | 0,48022 | 0,00020 | 0,09812 | 0,00005 | 0,8702 | 0,0010 | 0,8662 | -0,0040 |
| 20 | 0,9838 | 0,0008 | 1,0239 | 0,0005 | 0,50753 | 0,00021 | 0,04803 | 0,00002 | 0,8665 | 0,0010 | 0,8616 | -0,0049 |
| 21 | <i>1,0579</i> | <i>0,0010</i> | <i>1,1031</i> | <i>0,0005</i> | <i>0,06144</i> | <i>0,00003</i> | <i>0,94081</i> | <i>0,00048</i> | <i>0,9340</i> | <i>0,0014</i> | <i>0,9351</i> | <i>0,0011</i> |
| 22 | 1,0579 | 0,0010 | 1,1031 | 0,0005 | 0,11354 | 0,00005 | 0,84253 | 0,00043 | 0,9288 | 0,0013 | 0,9306 | 0,0018 |
| 23 | 1,0579 | 0,0010 | 1,1031 | 0,0005 | 0,18161 | 0,00008 | 0,71797 | 0,00037 | 0,9189 | 0,0013 | 0,9228 | 0,0040 |
| 24 | 1,0579 | 0,0010 | 1,1031 | 0,0005 | 0,23184 | 0,00010 | 0,62486 | 0,00032 | 0,9127 | 0,0013 | 0,9161 | 0,0034 |
| 25 | 1,0579 | 0,0010 | 1,1031 | 0,0005 | 0,28760 | 0,00012 | 0,52132 | 0,00027 | 0,9060 | 0,0013 | 0,9080 | 0,0020 |
| 26 | 1,0579 | 0,0010 | 1,1031 | 0,0005 | 0,34722 | 0,00014 | 0,41017 | 0,00021 | 0,8994 | 0,0013 | 0,8989 | -0,0005 |
| 27 | 1,0579 | 0,0010 | 1,1031 | 0,0005 | 0,40340 | 0,00017 | 0,30709 | 0,00016 | 0,8919 | 0,0012 | 0,8905 | -0,0014 |
| 28 | 1,0579 | 0,0010 | 1,1031 | 0,0005 | 0,46363 | 0,00019 | 0,19636 | 0,00010 | 0,8842 | 0,0012 | 0,8815 | -0,0027 |
| 29 | 1,0579 | 0,0010 | 1,1031 | 0,0005 | 0,51318 | 0,00021 | 0,10486 | 0,00005 | 0,8782 | 0,0012 | 0,8742 | -0,0040 |
| 30 | 1,0579 | 0,0010 | 1,1031 | 0,0005 | 0,54158 | 0,00023 | 0,05125 | 0,00003 | 0,8758 | 0,0012 | 0,8699 | -0,0058 |
| 31 | <i>1,1587</i> | <i>0,0009</i> | <i>1,2158</i> | <i>0,0007</i> | <i>0,06722</i> | <i>0,00003</i> | <i>1,02930</i> | <i>0,00053</i> | <i>0,9408</i> | <i>0,0017</i> | <i>0,9399</i> | <i>-0,0009</i> |
| 32 | 1,1587 | 0,0009 | 1,2158 | 0,0007 | 0,12417 | 0,00005 | 0,92140 | 0,00047 | 0,9359 | 0,0017 | 0,9359 | 0,0000 |

Tab. 10.4 Osmotische Koeffizienten im System Fe(III)-Na-Cl-H₂O. Alle Konzentrationen in [mol / kg H₂O]. Kursiv dargestellte Daten entstammen getriebten Lösungen und wurden nicht für die Parameteranpassung berücksichtigt.

| # | NaCl (Std.) | Fehler | KCl (Std.) | Fehler | FeCl ₃ | Fehler | NaCl | Fehler | φ | Fehler | φ (ber.) | Abw. |
|----|-------------|--------|------------|--------|-------------------|---------|---------|---------|--------|--------|----------|---------|
| 33 | 1,1587 | 0,0009 | 1,2158 | 0,0007 | 0,19840 | 0,00008 | 0,78436 | 0,00040 | 0,9269 | 0,0017 | 0,9289 | 0,0020 |
| 34 | 1,1587 | 0,0009 | 1,2158 | 0,0007 | 0,25302 | 0,00011 | 0,68196 | 0,00035 | 0,9215 | 0,0016 | 0,9228 | 0,0012 |
| 35 | 1,1587 | 0,0009 | 1,2158 | 0,0007 | 0,31381 | 0,00013 | 0,56883 | 0,00029 | 0,9150 | 0,0016 | 0,9155 | 0,0005 |
| 36 | 1,1587 | 0,0009 | 1,2158 | 0,0007 | 0,37857 | 0,00016 | 0,44721 | 0,00023 | 0,9090 | 0,0016 | 0,9074 | -0,0017 |
| 37 | 1,1587 | 0,0009 | 1,2158 | 0,0007 | 0,43929 | 0,00018 | 0,33440 | 0,00017 | 0,9026 | 0,0016 | 0,8999 | -0,0027 |
| 38 | 1,1587 | 0,0009 | 1,2158 | 0,0007 | 0,50419 | 0,00021 | 0,21354 | 0,00011 | 0,8960 | 0,0016 | 0,8920 | -0,0039 |
| 39 | 1,1587 | 0,0009 | 1,2158 | 0,0007 | 0,55759 | 0,00023 | 0,11393 | 0,00006 | 0,8907 | 0,0015 | 0,8857 | -0,0050 |
| 40 | 1,1587 | 0,0009 | 1,2158 | 0,0007 | 0,58869 | 0,00024 | 0,05571 | 0,00003 | 0,8878 | 0,0015 | 0,8821 | -0,0057 |
| 41 | 1,4222 | 0,0013 | 1,5006 | 0,0007 | 0,08235 | 0,00003 | 1,26100 | 0,00065 | 0,9534 | 0,0012 | 0,9534 | -0,0001 |
| 42 | 1,4222 | 0,0013 | 1,5006 | 0,0007 | 0,15169 | 0,00006 | 1,12560 | 0,00058 | 0,9513 | 0,0012 | 0,9507 | -0,0005 |
| 43 | 1,4222 | 0,0013 | 1,5006 | 0,0007 | 0,24171 | 0,00010 | 0,95557 | 0,00049 | 0,9446 | 0,0011 | 0,9458 | 0,0012 |
| 44 | 1,4222 | 0,0013 | 1,5006 | 0,0007 | 0,30777 | 0,00013 | 0,82951 | 0,00042 | 0,9407 | 0,0011 | 0,9415 | 0,0008 |
| 45 | 1,4222 | 0,0013 | 1,5006 | 0,0007 | 0,38085 | 0,00016 | 0,69034 | 0,00035 | 0,9361 | 0,0011 | 0,9364 | 0,0003 |
| 46 | 1,4222 | 0,0013 | 1,5006 | 0,0007 | 0,45839 | 0,00019 | 0,54150 | 0,00028 | 0,9321 | 0,0011 | 0,9309 | -0,0012 |
| 47 | 1,4222 | 0,0013 | 1,5006 | 0,0007 | 0,53054 | 0,00022 | 0,40387 | 0,00021 | 0,9279 | 0,0011 | 0,9260 | -0,0019 |
| 48 | 1,4222 | 0,0013 | 1,5006 | 0,0007 | 0,60740 | 0,00025 | 0,25726 | 0,00013 | 0,9234 | 0,0011 | 0,9211 | -0,0024 |

Tab. 10.4 Osmotische Koeffizienten im System Fe(III)-Na-Cl-H₂O. Alle Konzentrationen in [mol / kg H₂O]. Kursiv dargestellte Daten entstammen getriebten Lösungen und wurden nicht für die Parameteranpassung berücksichtigt.

| # | NaCl (Std.) | Fehler | KCl (Std.) | Fehler | FeCl ₃ | Fehler | NaCl | Fehler | ϕ | Fehler | ϕ (ber.) | Abw. |
|----|-------------|--------|------------|--------|-------------------|---------|---------|---------|--------|--------|---------------|---------|
| 49 | 1,4222 | 0,0013 | 1,5006 | 0,0007 | 0,67029 | 0,00028 | 0,13696 | 0,00007 | 0,9200 | 0,0011 | 0,9173 | -0,0027 |
| 50 | 1,4222 | 0,0013 | 1,5006 | 0,0007 | 0,70632 | 0,00029 | 0,06684 | 0,00003 | 0,9188 | 0,0011 | 0,9150 | -0,0038 |
| 51 | 1,7219 | 0,0014 | 1,8327 | 0,0008 | 0,09956 | 0,00004 | 1,52450 | 0,00078 | 0,9700 | 0,0012 | 0,9701 | 0,0001 |
| 52 | 1,7219 | 0,0014 | 1,8327 | 0,0008 | 0,18297 | 0,00008 | 1,35770 | 0,00069 | 0,9699 | 0,0012 | 0,9690 | -0,0009 |
| 53 | 1,7219 | 0,0014 | 1,8327 | 0,0008 | 0,29076 | 0,00012 | 1,14950 | 0,00059 | 0,9658 | 0,0012 | 0,9667 | 0,0009 |
| 54 | 1,7219 | 0,0014 | 1,8327 | 0,0008 | 0,36958 | 0,00015 | 0,99611 | 0,00051 | 0,9634 | 0,0012 | 0,9646 | 0,0012 |
| 55 | 1,7219 | 0,0014 | 1,8327 | 0,0008 | 0,45643 | 0,00019 | 0,82734 | 0,00042 | 0,9607 | 0,0011 | 0,9622 | 0,0015 |
| 56 | 1,7219 | 0,0014 | 1,8327 | 0,0008 | 0,54808 | 0,00023 | 0,64744 | 0,00033 | 0,9588 | 0,0011 | 0,9597 | 0,0008 |
| 57 | 1,7219 | 0,0014 | 1,8327 | 0,0008 | 0,63269 | 0,00026 | 0,48163 | 0,00025 | 0,9570 | 0,0011 | 0,9576 | 0,0006 |
| 58 | 1,7219 | 0,0014 | 1,8327 | 0,0008 | 0,72251 | 0,00030 | 0,30601 | 0,00016 | 0,9548 | 0,0011 | 0,9558 | 0,0011 |
| 59 | 1,7219 | 0,0014 | 1,8327 | 0,0008 | 0,79588 | 0,00033 | 0,16262 | 0,00008 | 0,9529 | 0,0011 | 0,9547 | 0,0018 |
| 60 | 1,7219 | 0,0014 | 1,8327 | 0,0008 | 0,83763 | 0,00035 | 0,07927 | 0,00004 | 0,9529 | 0,0011 | 0,9540 | 0,0011 |
| 61 | 2,0178 | 0,0016 | 2,1680 | 0,0011 | 0,11656 | 0,00005 | 1,78500 | 0,00091 | 0,9874 | 0,0011 | 0,9878 | 0,0004 |
| 62 | 2,0178 | 0,0016 | 2,1680 | 0,0011 | 0,21379 | 0,00009 | 1,58650 | 0,00081 | 0,9894 | 0,0011 | 0,9883 | -0,0011 |
| 63 | 2,0178 | 0,0016 | 2,1680 | 0,0011 | 0,33904 | 0,00014 | 1,34040 | 0,00069 | 0,9873 | 0,0011 | 0,9886 | 0,0014 |
| 64 | 2,0178 | 0,0016 | 2,1680 | 0,0011 | 0,43013 | 0,00018 | 1,15930 | 0,00059 | 0,9867 | 0,0011 | 0,9886 | 0,0018 |

Tab. 10.4 Osmotische Koeffizienten im System Fe(III)-Na-Cl-H₂O. Alle Konzentrationen in [mol / kg H₂O]. Kursiv dargestellte Daten entstammen getrübbten Lösungen und wurden nicht für die Parameteranpassung berücksichtigt.

| # | NaCl (Std.) | Fehler | KCl (Std.) | Fehler | FeCl ₃ | Fehler | NaCl | Fehler | ϕ | Fehler | ϕ (ber.) | Abw. |
|----|-------------|--------|------------|--------|-------------------|---------|---------|---------|--------|--------|---------------|---------|
| 65 | 2,0178 | 0,0016 | 2,1680 | 0,0011 | 0,53020 | 0,00022 | 0,96106 | 0,00049 | 0,9858 | 0,0011 | 0,9887 | 0,0029 |
| 66 | 2,0178 | 0,0016 | 2,1680 | 0,0011 | 0,63566 | 0,00026 | 0,75090 | 0,00038 | 0,9854 | 0,0011 | 0,9890 | 0,0036 |
| 67 | 2,0178 | 0,0016 | 2,1680 | 0,0011 | 0,73263 | 0,00030 | 0,55771 | 0,00029 | 0,9851 | 0,0011 | 0,9897 | 0,0046 |
| 68 | 2,0178 | 0,0016 | 2,1680 | 0,0011 | 0,83490 | 0,00035 | 0,35361 | 0,00018 | 0,9849 | 0,0011 | 0,9907 | 0,0059 |
| 69 | 2,0178 | 0,0016 | 2,1680 | 0,0011 | 0,91837 | 0,00038 | 0,18765 | 0,00010 | 0,9844 | 0,0011 | 0,9920 | 0,0076 |
| 70 | 2,0178 | 0,0016 | 2,1680 | 0,0011 | 0,96556 | 0,00040 | 0,09138 | 0,00005 | 0,9853 | 0,0011 | 0,9926 | 0,0073 |
| 71 | 2,6362 | 0,0016 | 2,8854 | 0,0012 | 0,13623 | 0,00006 | 2,35031 | 0,00120 | 1,0304 | 0,0011 | 1,0265 | -0,0039 |
| 72 | 2,6362 | 0,0016 | 2,8854 | 0,0012 | 0,27066 | 0,00011 | 2,07166 | 0,00106 | 1,0343 | 0,0011 | 1,0304 | -0,0039 |
| 73 | 2,6362 | 0,0016 | 2,8854 | 0,0012 | 0,39853 | 0,00017 | 1,80613 | 0,00092 | 1,0382 | 0,0011 | 1,0339 | -0,0042 |
| 74 | 2,6362 | 0,0016 | 2,8854 | 0,0012 | 0,52482 | 0,00022 | 1,54296 | 0,00079 | 1,0424 | 0,0011 | 1,0375 | -0,0049 |
| 75 | 2,6362 | 0,0016 | 2,8854 | 0,0012 | 0,64152 | 0,00027 | 1,29960 | 0,00067 | 1,0464 | 0,0011 | 1,0411 | -0,0053 |
| 76 | 2,6362 | 0,0016 | 2,8854 | 0,0012 | 0,78211 | 0,00033 | 1,00625 | 0,00051 | 1,0514 | 0,0011 | 1,0459 | -0,0055 |
| 77 | 2,6362 | 0,0016 | 2,8854 | 0,0012 | 0,89496 | 0,00037 | 0,77017 | 0,00039 | 1,0557 | 0,0011 | 1,0500 | -0,0057 |
| 78 | 2,6362 | 0,0016 | 2,8854 | 0,0012 | 1,02724 | 0,00043 | 0,49414 | 0,00025 | 1,0604 | 0,0011 | 1,0552 | -0,0052 |
| 79 | 2,6362 | 0,0016 | 2,8854 | 0,0012 | 1,11710 | 0,00046 | 0,30338 | 0,00016 | 1,0650 | 0,0011 | 1,0586 | -0,0064 |
| 80 | 3,0848 | 0,0026 | 3,4192 | 0,0017 | 0,15937 | 0,00007 | 2,74969 | 0,00141 | 1,0598 | 0,0013 | 1,0570 | -0,0029 |

Tab. 10.4 Osmotische Koeffizienten im System Fe(III)-Na-Cl-H₂O. Alle Konzentrationen in [mol / kg H₂O]. Kursiv dargestellte Daten entstammen getriebten Lösungen und wurden nicht für die Parameteranpassung berücksichtigt.

| # | NaCl (Std.) | Fehler | KCl (Std.) | Fehler | FeCl ₃ | Fehler | NaCl | Fehler | ϕ | Fehler | ϕ (ber.) | Abw. |
|----|----------------|--------|---------------|--------|-------------------|---------|---------|---------|--------|--------|---------------|---------|
| 81 | 3,0848 | 0,0026 | 3,4192 | 0,0017 | 0,31641 | 0,00013 | 2,42181 | 0,00124 | 1,0646 | 0,0013 | 1,0627 | -0,0019 |
| 82 | 3,0848 | 0,0026 | 3,4192 | 0,0017 | 0,46550 | 0,00019 | 2,10963 | 0,00108 | 1,0695 | 0,0013 | 1,0684 | -0,0011 |
| 83 | 3,0848 | 0,0026 | 3,4192 | 0,0017 | 0,61217 | 0,00025 | 1,79977 | 0,00092 | 1,0754 | 0,0013 | 1,0743 | -0,0011 |
| 84 | 3,0848 | 0,0026 | 3,4192 | 0,0017 | 0,74749 | 0,00031 | 1,51427 | 0,00077 | 1,0807 | 0,0013 | 1,0801 | -0,0006 |
| 85 | 3,0848 | 0,0026 | 3,4192 | 0,0017 | 0,90925 | 0,00038 | 1,16982 | 0,00060 | 1,0882 | 0,0013 | 1,0873 | -0,0010 |
| 86 | 3,0848 | 0,0026 | 3,4192 | 0,0017 | 1,03850 | 0,00043 | 0,89369 | 0,00046 | 1,0947 | 0,0013 | 1,0932 | -0,0015 |
| 87 | 3,0848 | 0,0026 | 3,4192 | 0,0017 | 1,18999 | 0,00049 | 0,57243 | 0,00029 | 1,1015 | 0,0013 | 1,1007 | -0,0007 |

Tab. 10.4 Osmotische Koeffizienten im System Fe(III)-Na-Cl-H₂O. Alle Konzentrationen in [mol / kg H₂O]. Kursiv dargestellte Daten entstammen getriebten Lösungen und wurden nicht für die Parameteranpassung berücksichtigt.

| # | NaCl (Std.) | Fehler | KCl (Std.) | Fehler | FeCl ₃ | Fehler | NaCl | Fehler | φ | Fehler | φ (ber.) | Abw. |
|----|----------------|--------|---------------|--------|-------------------|---------|---------|---------|--------|--------|----------|---------|
| 88 | 3,0848 | 0,0026 | 3,4192 | 0,0017 | 1,29232 | 0,00054 | 0,35096 | 0,00018 | 1,1078 | 0,0013 | 1,1056 | -0,0022 |
| 89 | 3,7583 | 0,0021 | 4,2484 | 0,0022 | 0,19439 | 0,00008 | 3,35374 | 0,00172 | 1,1056 | 0,0014 | 1,1048 | -0,0007 |
| 90 | 3,7583 | 0,0021 | 4,2484 | 0,0022 | 0,38575 | 0,00016 | 2,95257 | 0,00151 | 1,1110 | 0,0014 | 1,1122 | 0,0011 |
| 91 | 3,7583 | 0,0021 | 4,2484 | 0,0022 | 0,56723 | 0,00024 | 2,57067 | 0,00132 | 1,1167 | 0,0013 | 1,1197 | 0,0030 |
| 92 | 3,7583 | 0,0021 | 4,2484 | 0,0022 | 0,74541 | 0,00031 | 2,19152 | 0,00112 | 1,1236 | 0,0013 | 1,1274 | 0,0038 |
| 93 | 3,7583 | 0,0021 | 4,2484 | 0,0022 | 0,90941 | 0,00038 | 1,84228 | 0,00094 | 1,1302 | 0,0013 | 1,1349 | 0,0048 |
| 94 | 3,7583 | 0,0021 | 4,2484 | 0,0022 | 1,10376 | 0,00046 | 1,42007 | 0,00073 | 1,1406 | 0,0013 | 1,1437 | 0,0031 |
| 95 | 3,7583 | 0,0021 | 4,2484 | 0,0022 | 1,25936 | 0,00052 | 1,08376 | 0,00055 | 1,1485 | 0,0013 | 1,1510 | 0,0025 |
| 96 | 3,7583 | 0,0021 | 4,2484 | 0,0022 | 1,43937 | 0,00060 | 0,69239 | 0,00035 | 1,1586 | 0,0013 | 1,1594 | 0,0008 |
| 97 | 3,7583 | 0,0021 | 4,2484 | 0,0022 | 1,55831 | 0,00065 | 0,42320 | 0,00022 | 1,1689 | 0,0013 | 1,1645 | -0,0044 |

Tab. 10.5 Osmotische Koeffizienten im System Fe(III)-K-Cl-H₂O. Alle Konzentrationen in [mol / kg H₂O]. Kursiv dargestellte Daten entstammen getriebten Lösungen und wurden nicht für die Parameteranpassung berücksichtigt.

| # | NaCl (Std.) | Fehler | KCl (Std.) | Fehler | FeCl ₃ | Fehler | KCl | Fehler | ϕ | Fehler | ϕ (ber.) | Abw. |
|----|----------------|--------|---------------|--------|-------------------|---------|---------|---------|--------|--------|---------------|---------|
| 1 | 0,9066 | 0,0005 | 0,9420 | 0,0005 | 0,47268 | 0,00020 | 0,04546 | 0,00002 | 0,8544 | 0,0008 | 0,8491 | -0,0054 |
| 2 | 0,9066 | 0,0005 | 0,9420 | 0,0005 | 0,44957 | 0,00019 | 0,09159 | 0,00004 | 0,8545 | 0,0008 | 0,8501 | -0,0044 |
| 3 | 0,9066 | 0,0005 | 0,9420 | 0,0005 | 0,40139 | 0,00017 | 0,18644 | 0,00007 | 0,8558 | 0,0008 | 0,8529 | -0,0029 |
| 4 | 0,9066 | 0,0005 | 0,9420 | 0,0005 | 0,35601 | 0,00015 | 0,27518 | 0,00011 | 0,8576 | 0,0008 | 0,8565 | -0,0011 |
| 5 | 0,9066 | 0,0005 | 0,9420 | 0,0005 | 0,30665 | 0,00013 | 0,37011 | 0,00015 | 0,8609 | 0,0008 | 0,8612 | 0,0003 |
| 6 | 0,9066 | 0,0005 | 0,9420 | 0,0005 | 0,25572 | 0,00011 | 0,46691 | 0,00019 | 0,8653 | 0,0008 | 0,8669 | 0,0016 |
| 7 | 0,9066 | 0,0005 | 0,9420 | 0,0005 | 0,20664 | 0,00009 | 0,55880 | 0,00022 | 0,8709 | 0,0008 | 0,8730 | 0,0021 |
| 8 | 0,9066 | 0,0005 | 0,9420 | 0,0005 | 0,15230 | 0,00006 | 0,65992 | 0,00026 | 0,8777 | 0,0008 | 0,8803 | 0,0025 |
| 9 | 0,9066 | 0,0005 | 0,9420 | 0,0005 | 0,10399 | 0,00004 | 0,74929 | 0,00030 | 0,8844 | 0,0008 | 0,8867 | 0,0023 |
| 10 | 0,9066 | 0,0005 | 0,9420 | 0,0005 | 0,05249 | 0,00002 | 0,84353 | 0,00033 | 0,8926 | 0,0008 | 0,8929 | 0,0003 |
| 11 | 0,9838 | 0,0008 | 1,0239 | 0,0005 | 0,50928 | 0,00021 | 0,04898 | 0,00002 | 0,8629 | 0,0010 | 0,8572 | -0,0057 |
| 12 | 0,9838 | 0,0008 | 1,0239 | 0,0005 | 0,48467 | 0,00020 | 0,09874 | 0,00004 | 0,8625 | 0,0010 | 0,8575 | -0,0049 |
| 13 | 0,9838 | 0,0008 | 1,0239 | 0,0005 | 0,43327 | 0,00018 | 0,20125 | 0,00008 | 0,8627 | 0,0010 | 0,8590 | -0,0037 |
| 14 | 0,9838 | 0,0008 | 1,0239 | 0,0005 | 0,38480 | 0,00016 | 0,29744 | 0,00012 | 0,8633 | 0,0010 | 0,8615 | -0,0018 |
| 15 | 0,9838 | 0,0008 | 1,0239 | 0,0005 | 0,33175 | 0,00014 | 0,40041 | 0,00016 | 0,8658 | 0,0010 | 0,8651 | -0,0008 |
| 16 | 0,9838 | 0,0008 | 1,0239 | 0,0005 | 0,27684 | 0,00012 | 0,50547 | 0,00020 | 0,8697 | 0,0010 | 0,8698 | 0,0001 |

Tab. 10.5 Osmotische Koeffizienten im System Fe(III)-K-Cl-H₂O. Alle Konzentrationen in [mol / kg H₂O]. Kursiv dargestellte Daten entstammen getrübbten Lösungen und wurden nicht für die Parameteranpassung berücksichtigt.

| # | NaCl (Std.) | Fehler | KCl (Std.) | Fehler | FeCl ₃ | Fehler | KCl | Fehler | ϕ | Fehler | ϕ (ber.) | Abw. |
|----|----------------|--------|---------------|--------|-------------------|---------|---------|---------|--------|--------|---------------|---------|
| 17 | 0,9838 | 0,0008 | 1,0239 | 0,0005 | 0,22397 | 0,00009 | 0,60567 | 0,00024 | 0,8743 | 0,0010 | 0,8752 | 0,0009 |
| 18 | 0,9838 | 0,0008 | 1,0239 | 0,0005 | 0,16536 | 0,00007 | 0,71653 | 0,00028 | 0,8796 | 0,0010 | 0,8818 | 0,0021 |
| 19 | 0,9838 | 0,0008 | 1,0239 | 0,0005 | 0,11307 | 0,00005 | 0,81469 | 0,00032 | 0,8850 | 0,0010 | 0,8878 | 0,0027 |
| 20 | 0,9838 | 0,0008 | 1,0239 | 0,0005 | 0,05705 | 0,00002 | 0,91695 | 0,00036 | 0,8934 | 0,0010 | 0,8937 | 0,0002 |
| 21 | 1,0579 | 0,0010 | 1,1031 | 0,0005 | 0,54386 | 0,00023 | 0,05231 | 0,00002 | 0,8714 | 0,0012 | 0,8654 | -0,0061 |
| 22 | 1,0579 | 0,0010 | 1,1031 | 0,0005 | 0,51826 | 0,00022 | 0,10558 | 0,00004 | 0,8699 | 0,0012 | 0,8651 | -0,0047 |
| 23 | 1,0579 | 0,0010 | 1,1031 | 0,0005 | 0,46404 | 0,00019 | 0,21554 | 0,00009 | 0,8687 | 0,0012 | 0,8653 | -0,0034 |
| 24 | 1,0579 | 0,0010 | 1,1031 | 0,0005 | 0,41249 | 0,00017 | 0,31884 | 0,00013 | 0,8686 | 0,0012 | 0,8666 | -0,0020 |
| 25 | 1,0579 | 0,0010 | 1,1031 | 0,0005 | 0,35601 | 0,00015 | 0,42969 | 0,00017 | 0,8702 | 0,0012 | 0,8691 | -0,0011 |
| 26 | 1,0579 | 0,0010 | 1,1031 | 0,0005 | 0,29747 | 0,00012 | 0,54312 | 0,00022 | 0,8729 | 0,0012 | 0,8728 | -0,0001 |
| 27 | 1,0579 | 0,0010 | 1,1031 | 0,0005 | 0,24086 | 0,00010 | 0,65134 | 0,00026 | 0,8768 | 0,0012 | 0,8774 | 0,0006 |
| 28 | 1,0579 | 0,0010 | 1,1031 | 0,0005 | 0,17783 | 0,00007 | 0,77056 | 0,00031 | 0,8821 | 0,0012 | 0,8833 | 0,0012 |
| 29 | 1,0579 | 0,0010 | 1,1031 | 0,0005 | 0,12158 | 0,00005 | 0,87598 | 0,00035 | 0,8877 | 0,0012 | 0,8889 | 0,0012 |
| 30 | 1,0579 | 0,0010 | 1,1031 | 0,0005 | 0,06142 | 0,00003 | 0,98705 | 0,00039 | 0,8951 | 0,0012 | 0,8945 | -0,0006 |
| 31 | 1,1587 | 0,0009 | 1,2158 | 0,0007 | 0,59246 | 0,00025 | 0,05698 | 0,00002 | 0,8815 | 0,0015 | 0,8775 | -0,0040 |
| 32 | 1,1587 | 0,0009 | 1,2158 | 0,0007 | 0,56482 | 0,00023 | 0,11507 | 0,00005 | 0,8796 | 0,0015 | 0,8762 | -0,0033 |

Tab. 10.5 Osmotische Koeffizienten im System Fe(III)-K-Cl-H₂O. Alle Konzentrationen in [mol / kg H₂O]. Kursiv dargestellte Daten entstammen getriebten Lösungen und wurden nicht für die Parameteranpassung berücksichtigt.

| # | NaCl (Std.) | Fehler | KCl (Std.) | Fehler | FeCl ₃ | Fehler | KCl | Fehler | ϕ | Fehler | ϕ (ber.) | Abw. |
|----|----------------|--------|---------------|--------|-------------------|---------|---------|---------|--------|--------|---------------|---------|
| 33 | 1,1587 | 0,0009 | 1,2158 | 0,0007 | 0,50640 | 0,00021 | 0,23521 | 0,00009 | 0,8772 | 0,0015 | 0,8745 | -0,0027 |
| 34 | 1,1587 | 0,0009 | 1,2158 | 0,0007 | 0,45089 | 0,00019 | 0,34852 | 0,00014 | 0,8756 | 0,0015 | 0,8742 | -0,0014 |
| 35 | 1,1587 | 0,0009 | 1,2158 | 0,0007 | 0,38986 | 0,00016 | 0,47054 | 0,00019 | 0,8757 | 0,0015 | 0,8751 | -0,0005 |
| 36 | 1,1587 | 0,0009 | 1,2158 | 0,0007 | 0,32636 | 0,00014 | 0,59588 | 0,00024 | 0,8768 | 0,0015 | 0,8775 | 0,0007 |
| 37 | 1,1587 | 0,0009 | 1,2158 | 0,0007 | 0,26454 | 0,00011 | 0,71537 | 0,00028 | 0,8797 | 0,0015 | 0,8809 | 0,0012 |
| 38 | 1,1587 | 0,0009 | 1,2158 | 0,0007 | 0,19557 | 0,00008 | 0,84742 | 0,00034 | 0,8839 | 0,0015 | 0,8858 | 0,0019 |
| 39 | 1,1587 | 0,0009 | 1,2158 | 0,0007 | 0,13387 | 0,00006 | 0,96458 | 0,00038 | 0,8884 | 0,0015 | 0,8908 | 0,0024 |
| 40 | 1,1587 | 0,0009 | 1,2158 | 0,0007 | 0,06766 | 0,00003 | 1,08730 | 0,00043 | 0,8955 | 0,0015 | 0,8960 | 0,0005 |
| 41 | 1,4222 | 0,0013 | 1,5006 | 0,0007 | 0,71040 | 0,00030 | 0,06833 | 0,00003 | 0,9128 | 0,0010 | 0,9093 | -0,0036 |
| 42 | 1,4222 | 0,0013 | 1,5006 | 0,0007 | 0,67911 | 0,00028 | 0,13836 | 0,00005 | 0,9083 | 0,0010 | 0,9058 | -0,0024 |
| 43 | 1,4222 | 0,0013 | 1,5006 | 0,0007 | 0,61164 | 0,00025 | 0,28409 | 0,00011 | 0,9018 | 0,0010 | 0,8995 | -0,0022 |
| 44 | 1,4222 | 0,0013 | 1,5006 | 0,0007 | 0,54668 | 0,00023 | 0,42256 | 0,00017 | 0,8967 | 0,0010 | 0,8951 | -0,0016 |
| 45 | 1,4222 | 0,0013 | 1,5006 | 0,0007 | 0,47457 | 0,00020 | 0,57278 | 0,00023 | 0,8932 | 0,0010 | 0,8920 | -0,0012 |
| 46 | 1,4222 | 0,0013 | 1,5006 | 0,0007 | 0,39859 | 0,00017 | 0,72776 | 0,00029 | 0,8914 | 0,0010 | 0,8906 | -0,0008 |
| 47 | 1,4222 | 0,0013 | 1,5006 | 0,0007 | 0,32415 | 0,00013 | 0,87658 | 0,00035 | 0,8914 | 0,0010 | 0,8910 | -0,0004 |
| 48 | 1,4222 | 0,0013 | 1,5006 | 0,0007 | 0,24029 | 0,00010 | 1,04120 | 0,00041 | 0,8932 | 0,0010 | 0,8932 | 0,0000 |

Tab. 10.5 Osmotische Koeffizienten im System Fe(III)-K-Cl-H₂O. Alle Konzentrationen in [mol / kg H₂O]. Kursiv dargestellte Daten entstammen getrübbten Lösungen und wurden nicht für die Parameteranpassung berücksichtigt.

| # | NaCl (Std.) | Fehler | KCl (Std.) | Fehler | FeCl ₃ | Fehler | KCl | Fehler | ϕ | Fehler | ϕ (ber.) | Abw. |
|----|----------------|--------|---------------|--------|-------------------|---------|---------|---------|--------|--------|---------------|---------|
| 49 | 1,4222 | 0,0013 | 1,5006 | 0,0007 | 0,16481 | 0,00007 | 1,18750 | 0,00047 | 0,8960 | 0,0010 | 0,8964 | 0,0004 |
| 50 | 1,4222 | 0,0013 | 1,5006 | 0,0007 | 0,08343 | 0,00003 | 1,34090 | 0,00053 | 0,9016 | 0,0010 | 0,9004 | -0,0012 |
| 51 | 1,7219 | 0,0014 | 1,8327 | 0,0008 | 0,84308 | 0,00035 | 0,08109 | 0,00003 | 0,9460 | 0,0011 | 0,9472 | 0,0012 |
| 52 | 1,7219 | 0,0014 | 1,8327 | 0,0008 | 0,80780 | 0,00034 | 0,16458 | 0,00007 | 0,9391 | 0,0011 | 0,9413 | 0,0022 |
| 53 | 1,7219 | 0,0014 | 1,8327 | 0,0008 | 0,73098 | 0,00030 | 0,33953 | 0,00013 | 0,9280 | 0,0011 | 0,9300 | 0,0020 |
| 54 | 1,7219 | 0,0014 | 1,8327 | 0,0008 | 0,65592 | 0,00027 | 0,50701 | 0,00020 | 0,9192 | 0,0011 | 0,9211 | 0,0019 |
| 55 | 1,7219 | 0,0014 | 1,8327 | 0,0008 | 0,57164 | 0,00024 | 0,68995 | 0,00027 | 0,9120 | 0,0010 | 0,9133 | 0,0013 |
| 56 | 1,7219 | 0,0014 | 1,8327 | 0,0008 | 0,48180 | 0,00020 | 0,87969 | 0,00035 | 0,9070 | 0,0010 | 0,9075 | 0,0005 |
| 57 | 1,7219 | 0,0014 | 1,8327 | 0,0008 | 0,39290 | 0,00016 | 1,06250 | 0,00042 | 0,9045 | 0,0010 | 0,9041 | -0,0004 |
| 58 | 1,7219 | 0,0014 | 1,8327 | 0,0008 | 0,29213 | 0,00012 | 1,26580 | 0,00050 | 0,9037 | 0,0010 | 0,9031 | -0,0006 |
| 59 | 1,7219 | 0,0014 | 1,8327 | 0,0008 | 0,20080 | 0,00008 | 1,44680 | 0,00057 | 0,9045 | 0,0010 | 0,9041 | -0,0003 |
| 60 | 1,7219 | 0,0014 | 1,8327 | 0,0008 | 0,10183 | 0,00004 | 1,63670 | 0,00065 | 0,9084 | 0,0010 | 0,9067 | -0,0017 |
| 61 | 2,0178 | 0,0016 | 2,1680 | 0,0011 | 0,97198 | 0,00040 | 0,09348 | 0,00004 | 0,9781 | 0,0010 | 0,9845 | 0,0064 |
| 62 | 2,0178 | 0,0016 | 2,1680 | 0,0011 | 0,93334 | 0,00039 | 0,19015 | 0,00008 | 0,9689 | 0,0010 | 0,9764 | 0,0076 |
| 63 | 2,0178 | 0,0016 | 2,1680 | 0,0011 | 0,84785 | 0,00035 | 0,39381 | 0,00016 | 0,9537 | 0,0010 | 0,9604 | 0,0067 |
| 64 | 2,0178 | 0,0016 | 2,1680 | 0,0011 | 0,76363 | 0,00032 | 0,59026 | 0,00023 | 0,9411 | 0,0010 | 0,9472 | 0,0061 |

Tab. 10.5 Osmotische Koeffizienten im System Fe(III)-K-Cl-H₂O. Alle Konzentrationen in [mol / kg H₂O]. Kursiv dargestellte Daten entstammen getrübbten Lösungen und wurden nicht für die Parameteranpassung berücksichtigt.

| # | NaCl (Std.) | Fehler | KCl (Std.) | Fehler | FeCl ₃ | Fehler | KCl | Fehler | ϕ | Fehler | ϕ (ber.) | Abw. |
|----|----------------|--------|---------------|--------|-------------------|---------|---------|---------|--------|--------|---------------|---------|
| 65 | 2,0178 | 0,0016 | 2,1680 | 0,0011 | 0,66796 | 0,00028 | 0,80620 | 0,00032 | 0,9303 | 0,0010 | 0,9350 | 0,0047 |
| 66 | 2,0178 | 0,0016 | 2,1680 | 0,0011 | 0,56478 | 0,00023 | 1,03120 | 0,00041 | 0,9223 | 0,0010 | 0,9250 | 0,0027 |
| 67 | 2,0178 | 0,0016 | 2,1680 | 0,0011 | 0,46204 | 0,00019 | 1,24950 | 0,00050 | 0,9168 | 0,0010 | 0,9181 | 0,0013 |
| 68 | 2,0178 | 0,0016 | 2,1680 | 0,0011 | 0,34450 | 0,00014 | 1,49280 | 0,00059 | 0,9134 | 0,0010 | 0,9138 | 0,0004 |
| 69 | 2,0178 | 0,0016 | 2,1680 | 0,0011 | 0,23730 | 0,00010 | 1,70980 | 0,00068 | 0,9123 | 0,0010 | 0,9128 | 0,0005 |
| 70 | 2,0178 | 0,0016 | 2,1680 | 0,0011 | 0,12045 | 0,00005 | 1,93590 | 0,00077 | 0,9155 | 0,0010 | 0,9140 | -0,0014 |
| 71 | 2,6362 | 0,0016 | 2,8854 | 0,0012 | 1,16665 | 0,00048 | 0,26736 | 0,00011 | 1,0392 | 0,0011 | 1,0383 | -0,0009 |
| 72 | 2,6362 | 0,0016 | 2,8854 | 0,0012 | 1,06903 | 0,00044 | 0,52995 | 0,00021 | 1,0130 | 0,0010 | 1,0149 | 0,0019 |
| 73 | 2,6362 | 0,0016 | 2,8854 | 0,0012 | 0,92854 | 0,00039 | 0,88491 | 0,00035 | 0,9856 | 0,0010 | 0,9872 | 0,0016 |
| 74 | 2,6362 | 0,0016 | 2,8854 | 0,0012 | 0,82931 | 0,00034 | 1,12570 | 0,00045 | 0,9706 | 0,0010 | 0,9715 | 0,0008 |
| 75 | 2,6362 | 0,0016 | 2,8854 | 0,0012 | 0,69480 | 0,00029 | 1,43844 | 0,00057 | 0,9556 | 0,0010 | 0,9546 | -0,0010 |
| 76 | 2,6362 | 0,0016 | 2,8854 | 0,0012 | 0,54987 | 0,00023 | 1,76117 | 0,00070 | 0,9447 | 0,0010 | 0,9418 | -0,0029 |
| 77 | 2,6362 | 0,0016 | 2,8854 | 0,0012 | 0,41044 | 0,00017 | 2,05660 | 0,00082 | 0,9392 | 0,0010 | 0,9341 | -0,0051 |
| 78 | 2,6362 | 0,0016 | 2,8854 | 0,0012 | 0,27619 | 0,00011 | 2,33526 | 0,00093 | 0,9359 | 0,0009 | 0,9309 | -0,0050 |
| 79 | 2,6362 | 0,0016 | 2,8854 | 0,0012 | 0,16216 | 0,00007 | 2,56458 | 0,00102 | 0,9355 | 0,0009 | 0,9309 | -0,0046 |
| 80 | 3,0848 | 0,0026 | 3,4192 | 0,0017 | 1,35327 | 0,00056 | 0,31012 | 0,00012 | 1,0780 | 0,0012 | 1,0808 | 0,0028 |

Tab. 10.5 Osmotische Koeffizienten im System Fe(III)-K-Cl-H₂O. Alle Konzentrationen in [mol / kg H₂O]. Kursiv dargestellte Daten entstammen getriebten Lösungen und wurden nicht für die Parameteranpassung berücksichtigt.

| # | NaCl (Std.) | Fehler | KCl (Std.) | Fehler | FeCl ₃ | Fehler | KCl | Fehler | ϕ | Fehler | ϕ (ber.) | Abw. |
|----|----------------|--------|---------------|--------|-------------------|---------|---------|---------|--------|--------|---------------|---------|
| 81 | 3,0848 | 0,0026 | 3,4192 | 0,0017 | 1,24758 | 0,00052 | 0,61847 | 0,00025 | 1,0444 | 0,0012 | 1,0518 | 0,0073 |
| 82 | 3,0848 | 0,0026 | 3,4192 | 0,0017 | 1,08915 | 0,00045 | 1,03798 | 0,00041 | 1,0111 | 0,0011 | 1,0168 | 0,0057 |
| 83 | 3,0848 | 0,0026 | 3,4192 | 0,0017 | 0,97651 | 0,00041 | 1,32552 | 0,00053 | 0,9919 | 0,0011 | 0,9968 | 0,0049 |
| 84 | 3,0848 | 0,0026 | 3,4192 | 0,0017 | 0,82102 | 0,00034 | 1,69978 | 0,00067 | 0,9731 | 0,0011 | 0,9752 | 0,0021 |
| 85 | 3,0848 | 0,0026 | 3,4192 | 0,0017 | 0,65108 | 0,00027 | 2,08532 | 0,00083 | 0,9600 | 0,0011 | 0,9585 | -0,0015 |
| 86 | 3,0848 | 0,0026 | 3,4192 | 0,0017 | 0,48674 | 0,00020 | 2,43890 | 0,00097 | 0,9530 | 0,0011 | 0,9484 | -0,0046 |
| 87 | 3,0848 | 0,0026 | 3,4192 | 0,0017 | 0,32755 | 0,00014 | 2,76947 | 0,00110 | 0,9496 | 0,0011 | 0,9440 | -0,0056 |

Tab. 10.5 Osmotische Koeffizienten im System Fe(III)-K-Cl-H₂O. Alle Konzentrationen in [mol / kg H₂O]. Kursiv dargestellte Daten entstammen getriebten Lösungen und wurden nicht für die Parameteranpassung berücksichtigt.

| # | NaCl (Std.) | Fehler | KCl (Std.) | Fehler | FeCl ₃ | Fehler | KCl | Fehler | ϕ | Fehler | ϕ (ber.) | Abw. |
|----|----------------|--------|---------------|--------|-------------------|---------|---------|---------|--------|--------|---------------|---------|
| 88 | 3,0848 | 0,0026 | 3,4192 | 0,0017 | 0,19237 | 0,00008 | 3,04237 | 0,00121 | 0,9489 | 0,0011 | 0,9439 | -0,0050 |
| 89 | 3,7583 | 0,0021 | 4,2484 | 0,0022 | 1,63894 | 0,00068 | 0,37559 | 0,00015 | 1,1325 | 0,0013 | 1,1302 | -0,0023 |
| 90 | 3,7583 | 0,0021 | 4,2484 | 0,0022 | 1,52179 | 0,00063 | 0,75440 | 0,00030 | 1,0894 | 0,0012 | 1,0924 | 0,0030 |
| 91 | 3,7583 | 0,0021 | 4,2484 | 0,0022 | 1,34144 | 0,00056 | 1,27841 | 0,00051 | 1,0445 | 0,0012 | 1,0477 | 0,0032 |
| 92 | 3,7583 | 0,0021 | 4,2484 | 0,0022 | 1,20909 | 0,00050 | 1,64122 | 0,00065 | 1,0193 | 0,0012 | 1,0223 | 0,0030 |
| 93 | 3,7583 | 0,0021 | 4,2484 | 0,0022 | 1,02167 | 0,00042 | 2,11518 | 0,00084 | 0,9950 | 0,0011 | 0,9955 | 0,0006 |
| 94 | 3,7583 | 0,0021 | 4,2484 | 0,0022 | 0,81228 | 0,00034 | 2,60162 | 0,00103 | 0,9790 | 0,0011 | 0,9757 | -0,0033 |
| 95 | 3,7583 | 0,0021 | 4,2484 | 0,0022 | 0,60793 | 0,00025 | 3,04615 | 0,00121 | 0,9708 | 0,0011 | 0,9648 | -0,0060 |
| 96 | 3,7583 | 0,0021 | 4,2484 | 0,0022 | 0,40897 | 0,00017 | 3,45789 | 0,00137 | 0,9677 | 0,0011 | 0,9613 | -0,0064 |
| 97 | 3,7583 | 0,0021 | 4,2484 | 0,0022 | 0,23995 | 0,00010 | 3,79488 | 0,00151 | 0,9679 | 0,0011 | 0,9633 | -0,0046 |

Tab. 10.6 Osmotische Koeffizienten im System Fe(III)-Mg-Cl-H₂O. Alle Konzentrationen in [mol / kg H₂O].

| # | CaCl ₂ (Std.) | Fehler | FeCl ₃ | Fehler | MgCl ₂ | Fehler | ϕ | Fehler | ϕ (ber.) | Abw. |
|----|-----------------------------|--------|-------------------|---------|-------------------|---------|--------|--------|---------------|---------|
| 1 | 0,9392 | 0,0005 | 0,06531 | 0,00003 | 0,81973 | 0,00019 | 1,0685 | 0,0010 | 1,0655 | -0,0030 |
| 2 | 0,9392 | 0,0005 | 0,12654 | 0,00005 | 0,74977 | 0,00017 | 1,0549 | 0,0010 | 1,0530 | -0,0019 |
| 3 | 0,9392 | 0,0005 | 0,19226 | 0,00008 | 0,67336 | 0,00016 | 1,0422 | 0,0010 | 1,0390 | -0,0033 |
| 4 | 0,9392 | 0,0005 | 0,25601 | 0,00011 | 0,59929 | 0,00014 | 1,0301 | 0,0010 | 1,0253 | -0,0048 |
| 5 | 0,9392 | 0,0005 | 0,32199 | 0,00013 | 0,52325 | 0,00012 | 1,0172 | 0,0010 | 1,0114 | -0,0058 |
| 6 | 0,9392 | 0,0005 | 0,38290 | 0,00016 | 0,45290 | 0,00011 | 1,0057 | 0,0010 | 0,9986 | -0,0071 |
| 7 | 0,9392 | 0,0005 | 0,44667 | 0,00019 | 0,37943 | 0,00009 | 0,9938 | 0,0010 | 0,9855 | -0,0083 |
| 8 | 0,9392 | 0,0005 | 0,51335 | 0,00021 | 0,30228 | 0,00007 | 0,9820 | 0,0010 | 0,9719 | -0,0100 |
| 9 | 0,9392 | 0,0005 | 0,58630 | 0,00024 | 0,21864 | 0,00005 | 0,9686 | 0,0010 | 0,9578 | -0,0108 |
| 10 | 0,9392 | 0,0005 | 0,64744 | 0,00027 | 0,14781 | 0,00003 | 0,9584 | 0,0010 | 0,9461 | -0,0122 |
| 11 | 0,9392 | 0,0005 | 0,72467 | 0,00030 | 0,06031 | 0,00001 | 0,9439 | 0,0010 | 0,9327 | -0,0112 |
| 12 | 1,2041 | 0,0006 | 0,08326 | 0,00003 | 1,04500 | 0,00024 | 1,1574 | 0,0011 | 1,1566 | -0,0008 |
| 13 | 1,2041 | 0,0006 | 0,16144 | 0,00007 | 0,95651 | 0,00022 | 1,1418 | 0,0011 | 1,1406 | -0,0013 |
| 14 | 1,2041 | 0,0006 | 0,24562 | 0,00010 | 0,86026 | 0,00020 | 1,1265 | 0,0011 | 1,1231 | -0,0034 |
| 15 | 1,2041 | 0,0006 | 0,32758 | 0,00014 | 0,76683 | 0,00018 | 1,1116 | 0,0011 | 1,1064 | -0,0052 |
| 16 | 1,2041 | 0,0006 | 0,41253 | 0,00017 | 0,67039 | 0,00016 | 1,0963 | 0,0011 | 1,0897 | -0,0067 |
| 17 | 1,2041 | 0,0006 | 0,49089 | 0,00020 | 0,58063 | 0,00013 | 1,0832 | 0,0011 | 1,0743 | -0,0089 |

Tab. 10.6 Osmotische Koeffizienten im System Fe(III)-Mg-Cl-H₂O. Alle Konzentrationen in [mol / kg H₂O].

| # | CaCl ₂ (Std.) | Fehler | FeCl ₃ | Fehler | MgCl ₂ | Fehler | ϕ | Fehler | ϕ (ber.) | Abw. |
|----|-----------------------------|--------|-------------------|---------|-------------------|---------|--------|--------|---------------|---------|
| 18 | 1,2041 | 0,0006 | 0,57336 | 0,00024 | 0,48704 | 0,00011 | 1,0691 | 0,0011 | 1,0590 | -0,0100 |
| 19 | 1,2041 | 0,0006 | 0,66052 | 0,00027 | 0,38894 | 0,00009 | 1,0538 | 0,0011 | 1,0439 | -0,0099 |
| 20 | 1,2041 | 0,0006 | 0,75504 | 0,00031 | 0,28157 | 0,00007 | 1,0386 | 0,0011 | 1,0279 | -0,0106 |
| 21 | 1,2041 | 0,0006 | 0,83417 | 0,00035 | 0,19044 | 0,00004 | 1,0271 | 0,0011 | 1,0148 | -0,0123 |
| 22 | 1,2041 | 0,0006 | 0,93362 | 0,00039 | 0,07770 | 0,00002 | 1,0117 | 0,0011 | 1,0001 | -0,0115 |
| 23 | 0,4292 | 0,0002 | 0,03029 | 0,00001 | 0,38015 | 0,00009 | 0,9192 | 0,0007 | 0,9176 | -0,0016 |
| 24 | 0,4292 | 0,0002 | 0,05866 | 0,00002 | 0,34757 | 0,00008 | 0,9078 | 0,0007 | 0,9109 | 0,0031 |
| 25 | 0,4292 | 0,0002 | 0,08907 | 0,00004 | 0,31196 | 0,00007 | 0,8974 | 0,0007 | 0,9031 | 0,0057 |
| 26 | 0,4292 | 0,0002 | 0,11842 | 0,00005 | 0,27721 | 0,00006 | 0,8884 | 0,0007 | 0,8950 | 0,0066 |
| 27 | 0,4292 | 0,0002 | 0,14878 | 0,00006 | 0,24177 | 0,00006 | 0,8782 | 0,0008 | 0,8864 | 0,0081 |
| 28 | 0,4292 | 0,0002 | 0,17662 | 0,00007 | 0,20891 | 0,00005 | 0,8698 | 0,0008 | 0,8781 | 0,0082 |
| 29 | 0,4292 | 0,0002 | 0,20592 | 0,00009 | 0,17492 | 0,00004 | 0,8600 | 0,0008 | 0,8693 | 0,0093 |
| 30 | 0,4292 | 0,0002 | 0,23634 | 0,00010 | 0,13917 | 0,00003 | 0,8509 | 0,0008 | 0,8598 | 0,0089 |
| 31 | 0,4292 | 0,0002 | 0,26963 | 0,00011 | 0,10055 | 0,00002 | 0,8402 | 0,0008 | 0,8494 | 0,0092 |
| 32 | 0,4292 | 0,0002 | 0,29754 | 0,00012 | 0,06793 | 0,00002 | 0,8319 | 0,0008 | 0,8404 | 0,0085 |
| 33 | 0,4292 | 0,0002 | 0,33203 | 0,00014 | 0,02763 | 0,00001 | 0,8218 | 0,0008 | 0,8293 | 0,0074 |
| 34 | 0,6275 | 0,0002 | 0,04401 | 0,00002 | 0,55239 | 0,00013 | 0,9723 | 0,0006 | 0,9698 | -0,0024 |

Tab. 10.6 Osmotische Koeffizienten im System Fe(III)-Mg-Cl-H₂O. Alle Konzentrationen in [mol / kg H₂O].

| # | CaCl ₂ (Std.) | Fehler | FeCl ₃ | Fehler | MgCl ₂ | Fehler | ϕ | Fehler | ϕ (ber.) | Abw. |
|----|-----------------------------|--------|-------------------|---------|-------------------|---------|--------|--------|---------------|---------|
| 35 | 0,6275 | 0,0002 | 0,08528 | 0,00004 | 0,50531 | 0,00012 | 0,9598 | 0,0006 | 0,9611 | 0,0013 |
| 36 | 0,6275 | 0,0002 | 0,12959 | 0,00005 | 0,45389 | 0,00011 | 0,9481 | 0,0006 | 0,9509 | 0,0029 |
| 37 | 0,6275 | 0,0002 | 0,17247 | 0,00007 | 0,40373 | 0,00009 | 0,9376 | 0,0006 | 0,9406 | 0,0030 |
| 38 | 0,6275 | 0,0002 | 0,21678 | 0,00009 | 0,35228 | 0,00008 | 0,9264 | 0,0007 | 0,9299 | 0,0034 |
| 39 | 0,6275 | 0,0002 | 0,25739 | 0,00011 | 0,30445 | 0,00007 | 0,9174 | 0,0007 | 0,9196 | 0,0022 |
| 40 | 0,6275 | 0,0002 | 0,30032 | 0,00012 | 0,25511 | 0,00006 | 0,9063 | 0,0007 | 0,9090 | 0,0027 |
| 41 | 0,6275 | 0,0002 | 0,34477 | 0,00014 | 0,20302 | 0,00005 | 0,8965 | 0,0007 | 0,8976 | 0,0011 |
| 42 | 0,6275 | 0,0002 | 0,39332 | 0,00016 | 0,14667 | 0,00003 | 0,8853 | 0,0007 | 0,8854 | 0,0001 |
| 43 | 0,6275 | 0,0002 | 0,43482 | 0,00018 | 0,09927 | 0,00002 | 0,8750 | 0,0007 | 0,8753 | 0,0003 |
| 44 | 0,6275 | 0,0002 | 0,48590 | 0,00020 | 0,04044 | 0,00001 | 0,8632 | 0,0007 | 0,8628 | -0,0004 |
| 45 | 1,6239 | 0,0005 | 0,11184 | 0,00005 | 1,40375 | 0,00033 | 1,3043 | 0,0009 | 1,3156 | 0,0113 |
| 46 | 1,6239 | 0,0005 | 0,21762 | 0,00009 | 1,28943 | 0,00030 | 1,2822 | 0,0009 | 1,2937 | 0,0115 |
| 47 | 1,6239 | 0,0005 | 0,33210 | 0,00014 | 1,16314 | 0,00027 | 1,2612 | 0,0009 | 1,2695 | 0,0083 |
| 48 | 1,6239 | 0,0005 | 0,44375 | 0,00018 | 1,03877 | 0,00024 | 1,2422 | 0,0009 | 1,2461 | 0,0039 |
| 49 | 1,6239 | 0,0005 | 0,56033 | 0,00023 | 0,91059 | 0,00021 | 1,2218 | 0,0009 | 1,2233 | 0,0016 |
| 50 | 1,6239 | 0,0005 | 0,66816 | 0,00028 | 0,79030 | 0,00018 | 1,2047 | 0,0009 | 1,2025 | -0,0022 |
| 51 | 1,6239 | 0,0005 | 0,78251 | 0,00033 | 0,66470 | 0,00015 | 1,1858 | 0,0009 | 1,1824 | -0,0034 |

Tab. 10.6 Osmotische Koeffizienten im System Fe(III)-Mg-Cl-H₂O. Alle Konzentrationen in [mol / kg H₂O].

| # | CaCl ₂ (Std.) | Fehler | FeCl ₃ | Fehler | MgCl ₂ | Fehler | ϕ | Fehler | ϕ (ber.) | Abw. |
|----|-----------------------------|--------|-------------------|---------|-------------------|---------|--------|--------|---------------|---------|
| 52 | 1,6239 | 0,0005 | 0,90182 | 0,00037 | 0,53103 | 0,00012 | 1,1684 | 0,0009 | 1,1616 | -0,0068 |
| 53 | 1,6239 | 0,0005 | 1,03244 | 0,00043 | 0,38501 | 0,00009 | 1,1497 | 0,0010 | 1,1407 | -0,0090 |
| 54 | 1,6239 | 0,0005 | 1,14466 | 0,00048 | 0,26132 | 0,00006 | 1,1330 | 0,0010 | 1,1248 | -0,0082 |
| 55 | 1,6239 | 0,0005 | 1,28337 | 0,00053 | 0,10681 | 0,00002 | 1,1141 | 0,0010 | 1,1066 | -0,0075 |
| 56 | 1,8674 | 0,0009 | 0,12863 | 0,00005 | 1,61436 | 0,00037 | 1,3923 | 0,0013 | 1,4148 | 0,0225 |
| 57 | 1,8674 | 0,0009 | 0,25034 | 0,00010 | 1,48328 | 0,00034 | 1,3684 | 0,0013 | 1,3874 | 0,0189 |
| 58 | 1,8674 | 0,0009 | 0,38232 | 0,00016 | 1,33901 | 0,00031 | 1,3450 | 0,0013 | 1,3574 | 0,0125 |
| 59 | 1,8674 | 0,0009 | 0,51219 | 0,00021 | 1,19899 | 0,00028 | 1,3213 | 0,0013 | 1,3298 | 0,0086 |
| 60 | 1,8674 | 0,0009 | 0,64759 | 0,00027 | 1,05239 | 0,00024 | 1,2979 | 0,0013 | 1,3020 | 0,0042 |
| 61 | 1,8674 | 0,0009 | 0,77380 | 0,00032 | 0,91527 | 0,00021 | 1,2771 | 0,0013 | 1,2772 | 0,0001 |
| 62 | 1,8674 | 0,0009 | 0,90728 | 0,00038 | 0,77069 | 0,00018 | 1,2556 | 0,0013 | 1,2525 | -0,0031 |
| 63 | 1,8674 | 0,0009 | 1,04795 | 0,00044 | 0,61707 | 0,00014 | 1,2344 | 0,0013 | 1,2277 | -0,0067 |
| 64 | 1,8674 | 0,0009 | 1,20126 | 0,00050 | 0,44797 | 0,00010 | 1,2131 | 0,0013 | 1,2022 | -0,0109 |
| 65 | 1,8674 | 0,0009 | 1,33338 | 0,00055 | 0,30440 | 0,00007 | 1,1941 | 0,0013 | 1,1829 | -0,0112 |
| 66 | 1,8674 | 0,0009 | 1,49725 | 0,00062 | 0,12461 | 0,00003 | 1,1724 | 0,0013 | 1,1610 | -0,0114 |
| 67 | 2,0117 | 0,0010 | 0,13880 | 0,00006 | 1,74207 | 0,00040 | 1,4442 | 0,0014 | 1,4767 | 0,0325 |

Tab. 10.6 Osmotische Koeffizienten im System Fe(III)-Mg-Cl-H₂O. Alle Konzentrationen in [mol / kg H₂O].

| # | CaCl ₂ (Std.) | Fehler | FeCl ₃ | Fehler | MgCl ₂ | Fehler | ϕ | Fehler | ϕ (ber.) | Abw. |
|----|-----------------------------|--------|-------------------|---------|-------------------|---------|--------|--------|---------------|---------|
| 68 | 2,0117 | 0,0010 | 0,27036 | 0,00011 | 1,60190 | 0,00037 | 1,4182 | 0,0014 | 1,4458 | 0,0275 |
| 69 | 2,0117 | 0,0010 | 0,41300 | 0,00017 | 1,44647 | 0,00034 | 1,3936 | 0,0014 | 1,4116 | 0,0181 |
| 70 | 2,0117 | 0,0010 | 0,55388 | 0,00023 | 1,29659 | 0,00030 | 1,3676 | 0,0014 | 1,3807 | 0,0131 |
| 71 | 2,0117 | 0,0010 | 0,70112 | 0,00029 | 1,13937 | 0,00026 | 1,3418 | 0,0014 | 1,3494 | 0,0076 |
| 72 | 2,0117 | 0,0010 | 0,83817 | 0,00035 | 0,99141 | 0,00023 | 1,3197 | 0,0014 | 1,3211 | 0,0014 |
| 73 | 2,0117 | 0,0010 | 0,98398 | 0,00041 | 0,83585 | 0,00019 | 1,2958 | 0,0014 | 1,2933 | -0,0025 |
| 74 | 2,0117 | 0,0010 | 1,13822 | 0,00047 | 0,67023 | 0,00016 | 1,2721 | 0,0014 | 1,2654 | -0,0067 |
| 75 | 2,0117 | 0,0010 | 1,30667 | 0,00054 | 0,48728 | 0,00011 | 1,2483 | 0,0014 | 1,2367 | -0,0116 |
| 76 | 2,0117 | 0,0010 | 1,45185 | 0,00060 | 0,33145 | 0,00008 | 1,2275 | 0,0014 | 1,2147 | -0,0128 |
| 77 | 2,0117 | 0,0010 | 1,63181 | 0,00068 | 0,13581 | 0,00003 | 1,2040 | 0,0014 | 1,1897 | -0,0143 |

Tab. 10.7 Osmotische Koeffizienten im System Fe(III)-Ca-Cl-H₂O. Alle Konzentrationen in [mol / kg H₂O].

| # | CaCl ₂ (Std.) | Fehler | FeCl ₃ | Fehler | CaCl ₂ | Fehler | ϕ | Fehler | ϕ (ber.) | Abw. |
|----|-----------------------------|--------|-------------------|---------|-------------------|---------|--------|--------|---------------|---------|
| 1 | 0,9392 | 0,0005 | 0,70187 | 0,00029 | 0,09049 | 0,00002 | 0,9441 | 0,0010 | 0,9340 | -0,0102 |
| 2 | 0,9392 | 0,0005 | 0,63524 | 0,00026 | 0,16992 | 0,00004 | 0,9528 | 0,0010 | 0,9430 | -0,0098 |
| 3 | 0,9392 | 0,0005 | 0,57758 | 0,00024 | 0,23961 | 0,00006 | 0,9596 | 0,0010 | 0,9513 | -0,0084 |
| 4 | 0,9392 | 0,0005 | 0,52046 | 0,00022 | 0,30813 | 0,00007 | 0,9670 | 0,0010 | 0,9593 | -0,0077 |
| 5 | 0,9392 | 0,0005 | 0,44997 | 0,00019 | 0,39324 | 0,00009 | 0,9756 | 0,0010 | 0,9693 | -0,0063 |
| 6 | 0,9392 | 0,0005 | 0,38505 | 0,00016 | 0,47077 | 0,00011 | 0,9845 | 0,0010 | 0,9783 | -0,0063 |
| 7 | 0,9392 | 0,0005 | 0,33307 | 0,00014 | 0,53353 | 0,00012 | 0,9911 | 0,0009 | 0,9855 | -0,0056 |
| 8 | 0,9392 | 0,0005 | 0,25935 | 0,00011 | 0,62245 | 0,00014 | 1,0007 | 0,0009 | 0,9956 | -0,0051 |
| 9 | 0,9392 | 0,0005 | 0,19443 | 0,00008 | 0,70151 | 0,00016 | 1,0085 | 0,0009 | 1,0045 | -0,0041 |
| 10 | 0,9392 | 0,0005 | 0,13766 | 0,00006 | 0,76935 | 0,00018 | 1,0168 | 0,0009 | 1,0116 | -0,0053 |
| 11 | 0,9392 | 0,0005 | 0,06881 | 0,00003 | 0,85418 | 0,00020 | 1,0243 | 0,0009 | 1,0205 | -0,0039 |
| 12 | 1,2041 | 0,0006 | 0,90437 | 0,00038 | 0,11660 | 0,00003 | 1,0118 | 0,0011 | 1,0011 | -0,0106 |
| 13 | 1,2041 | 0,0006 | 0,82010 | 0,00034 | 0,21937 | 0,00005 | 1,0191 | 0,0011 | 1,0112 | -0,0079 |
| 14 | 1,2041 | 0,0006 | 0,74568 | 0,00031 | 0,30934 | 0,00007 | 1,0264 | 0,0011 | 1,0201 | -0,0063 |
| 15 | 1,2041 | 0,0006 | 0,67169 | 0,00028 | 0,39766 | 0,00009 | 1,0346 | 0,0011 | 1,0287 | -0,0059 |
| 16 | 1,2041 | 0,0006 | 0,58043 | 0,00024 | 0,50724 | 0,00012 | 1,0444 | 0,0011 | 1,0397 | -0,0046 |
| 17 | 1,2041 | 0,0006 | 0,49677 | 0,00021 | 0,60735 | 0,00014 | 1,0538 | 0,0011 | 1,0499 | -0,0039 |

Tab. 10.7 Osmotische Koeffizienten im System Fe(III)-Ca-Cl-H₂O. Alle Konzentrationen in [mol / kg H₂O].

| # | CaCl ₂ (Std.) | Fehler | FeCl ₃ | Fehler | CaCl ₂ | Fehler | ϕ | Fehler | ϕ (ber.) | Abw. |
|----|-----------------------------|--------|-------------------|---------|-------------------|---------|--------|--------|---------------|---------|
| 18 | 1,2041 | 0,0006 | 0,42949 | 0,00018 | 0,68797 | 0,00016 | 1,0614 | 0,0011 | 1,0582 | -0,0032 |
| 19 | 1,2041 | 0,0006 | 0,33389 | 0,00014 | 0,80136 | 0,00019 | 1,0733 | 0,0011 | 1,0695 | -0,0038 |
| 20 | 1,2041 | 0,0006 | 0,25016 | 0,00010 | 0,90256 | 0,00021 | 1,0824 | 0,0011 | 1,0801 | -0,0023 |
| 21 | 1,2041 | 0,0006 | 0,17703 | 0,00007 | 0,98934 | 0,00023 | 1,0919 | 0,0011 | 1,0886 | -0,0033 |
| 22 | 1,2041 | 0,0006 | 0,08836 | 0,00004 | 1,09696 | 0,00025 | 1,1014 | 0,0010 | 1,0995 | -0,0019 |
| 23 | 0,4292 | 0,0002 | 0,32156 | 0,00013 | 0,04146 | 0,00001 | 0,8221 | 0,0008 | 0,8311 | 0,0090 |
| 24 | 0,4292 | 0,0002 | 0,29147 | 0,00012 | 0,07796 | 0,00002 | 0,8285 | 0,0008 | 0,8392 | 0,0107 |
| 25 | 0,4292 | 0,0002 | 0,26488 | 0,00011 | 0,10989 | 0,00003 | 0,8348 | 0,0008 | 0,8461 | 0,0113 |
| 26 | 0,4292 | 0,0002 | 0,23850 | 0,00010 | 0,14120 | 0,00003 | 0,8418 | 0,0008 | 0,8526 | 0,0108 |
| 27 | 0,4292 | 0,0002 | 0,20613 | 0,00009 | 0,18014 | 0,00004 | 0,8496 | 0,0008 | 0,8605 | 0,0109 |
| 28 | 0,4292 | 0,0002 | 0,17644 | 0,00007 | 0,21571 | 0,00005 | 0,8572 | 0,0007 | 0,8673 | 0,0102 |
| 29 | 0,4292 | 0,0002 | 0,15240 | 0,00006 | 0,24412 | 0,00006 | 0,8641 | 0,0007 | 0,8725 | 0,0084 |
| 30 | 0,4292 | 0,0002 | 0,11862 | 0,00005 | 0,28469 | 0,00007 | 0,8729 | 0,0007 | 0,8796 | 0,0067 |
| 31 | 0,4292 | 0,0002 | 0,08890 | 0,00004 | 0,32074 | 0,00007 | 0,8800 | 0,0007 | 0,8853 | 0,0054 |
| 32 | 0,4292 | 0,0002 | 0,06288 | 0,00003 | 0,35140 | 0,00008 | 0,8881 | 0,0007 | 0,8898 | 0,0016 |
| 33 | 0,4292 | 0,0002 | 0,03140 | 0,00001 | 0,38977 | 0,00009 | 0,8955 | 0,0007 | 0,8949 | -0,0007 |
| 34 | 0,6275 | 0,0002 | 0,47055 | 0,00020 | 0,06067 | 0,00001 | 0,8635 | 0,0007 | 0,8644 | 0,0010 |

Tab. 10.7 Osmotische Koeffizienten im System Fe(III)-Ca-Cl-H₂O. Alle Konzentrationen in [mol / kg H₂O].

| # | CaCl ₂ (Std.) | Fehler | FeCl ₃ | Fehler | CaCl ₂ | Fehler | ϕ | Fehler | ϕ (ber.) | Abw. |
|----|-----------------------------|--------|-------------------|---------|-------------------|---------|--------|--------|---------------|---------|
| 35 | 0,6275 | 0,0002 | 0,42638 | 0,00018 | 0,11405 | 0,00003 | 0,8705 | 0,0007 | 0,8734 | 0,0029 |
| 36 | 0,6275 | 0,0002 | 0,38763 | 0,00016 | 0,16081 | 0,00004 | 0,8768 | 0,0007 | 0,8811 | 0,0043 |
| 37 | 0,6275 | 0,0002 | 0,34919 | 0,00015 | 0,20673 | 0,00005 | 0,8837 | 0,0007 | 0,8884 | 0,0047 |
| 38 | 0,6275 | 0,0002 | 0,30175 | 0,00013 | 0,26370 | 0,00006 | 0,8920 | 0,0007 | 0,8974 | 0,0053 |
| 39 | 0,6275 | 0,0002 | 0,25807 | 0,00011 | 0,31551 | 0,00007 | 0,9008 | 0,0006 | 0,9051 | 0,0044 |
| 40 | 0,6275 | 0,0002 | 0,22299 | 0,00009 | 0,35720 | 0,00008 | 0,9077 | 0,0006 | 0,9112 | 0,0035 |
| 41 | 0,6275 | 0,0002 | 0,17348 | 0,00007 | 0,41638 | 0,00010 | 0,9173 | 0,0006 | 0,9195 | 0,0022 |
| 42 | 0,6275 | 0,0002 | 0,12996 | 0,00005 | 0,46890 | 0,00011 | 0,9252 | 0,0006 | 0,9265 | 0,0013 |
| 43 | 0,6275 | 0,0002 | 0,09205 | 0,00004 | 0,51442 | 0,00012 | 0,9325 | 0,0006 | 0,9321 | -0,0004 |
| 44 | 0,6275 | 0,0002 | 0,04594 | 0,00002 | 0,57033 | 0,00013 | 0,9407 | 0,0006 | 0,9385 | -0,0022 |
| 45 | 1,6239 | 0,0005 | 1,24395 | 0,00052 | 0,16038 | 0,00004 | 1,1135 | 0,0009 | 1,1077 | -0,0057 |
| 46 | 1,6239 | 0,0005 | 1,12623 | 0,00047 | 0,30125 | 0,00007 | 1,1234 | 0,0009 | 1,1197 | -0,0037 |
| 47 | 1,6239 | 0,0005 | 1,02307 | 0,00043 | 0,42442 | 0,00010 | 1,1324 | 0,0009 | 1,1307 | -0,0017 |
| 48 | 1,6239 | 0,0005 | 0,92046 | 0,00038 | 0,54494 | 0,00013 | 1,1428 | 0,0009 | 1,1415 | -0,0014 |
| 49 | 1,6239 | 0,0005 | 0,79434 | 0,00033 | 0,69418 | 0,00016 | 1,1552 | 0,0009 | 1,1556 | 0,0005 |
| 50 | 1,6239 | 0,0005 | 0,67862 | 0,00028 | 0,82968 | 0,00019 | 1,1677 | 0,0009 | 1,1687 | 0,0010 |
| 51 | 1,6239 | 0,0005 | 0,58579 | 0,00024 | 0,93834 | 0,00022 | 1,1779 | 0,0009 | 1,1794 | 0,0015 |

Tab. 10.7 Osmotische Koeffizienten im System Fe(III)-Ca-Cl-H₂O. Alle Konzentrationen in [mol / kg H₂O].

| # | CaCl ₂ (Std.) | Fehler | FeCl ₃ | Fehler | CaCl ₂ | Fehler | φ | Fehler | φ (ber.) | Abw. |
|----|-----------------------------|--------|-------------------|---------|-------------------|---------|--------|--------|----------|---------|
| 52 | 1,6239 | 0,0005 | 0,45468 | 0,00019 | 1,09126 | 0,00025 | 1,1931 | 0,0009 | 1,1948 | 0,0016 |
| 53 | 1,6239 | 0,0005 | 0,33998 | 0,00014 | 1,22662 | 0,00028 | 1,2056 | 0,0009 | 1,2090 | 0,0034 |
| 54 | 1,6239 | 0,0005 | 0,24021 | 0,00010 | 1,34243 | 0,00031 | 1,2181 | 0,0009 | 1,2208 | 0,0027 |
| 55 | 1,6239 | 0,0005 | 0,11955 | 0,00005 | 1,48407 | 0,00034 | 1,2324 | 0,0009 | 1,2358 | 0,0034 |
| 56 | 1,8674 | 0,0009 | 1,45305 | 0,00060 | 0,18734 | 0,00004 | 1,1703 | 0,0013 | 1,1629 | -0,0073 |
| 57 | 1,8674 | 0,0009 | 1,31452 | 0,00055 | 0,35162 | 0,00008 | 1,1816 | 0,0013 | 1,1775 | -0,0042 |
| 58 | 1,8674 | 0,0009 | 1,19300 | 0,00050 | 0,49491 | 0,00011 | 1,1922 | 0,0013 | 1,1908 | -0,0015 |
| 59 | 1,8674 | 0,0009 | 1,07178 | 0,00045 | 0,63453 | 0,00015 | 1,2050 | 0,0013 | 1,2038 | -0,0012 |
| 60 | 1,8674 | 0,0009 | 0,92414 | 0,00038 | 0,80762 | 0,00019 | 1,2190 | 0,0013 | 1,2213 | 0,0023 |
| 61 | 1,8674 | 0,0009 | 0,78818 | 0,00033 | 0,96363 | 0,00022 | 1,2343 | 0,0013 | 1,2371 | 0,0028 |
| 62 | 1,8674 | 0,0009 | 0,67929 | 0,00028 | 1,08812 | 0,00025 | 1,2471 | 0,0012 | 1,2500 | 0,0029 |
| 63 | 1,8674 | 0,0009 | 0,52656 | 0,00022 | 1,26379 | 0,00029 | 1,2648 | 0,0012 | 1,2690 | 0,0041 |
| 64 | 1,8674 | 0,0009 | 0,39292 | 0,00016 | 1,41764 | 0,00033 | 1,2807 | 0,0012 | 1,2860 | 0,0053 |
| 65 | 1,8674 | 0,0009 | 0,27710 | 0,00012 | 1,54863 | 0,00036 | 1,2963 | 0,0012 | 1,3002 | 0,0039 |
| 66 | 1,8674 | 0,0009 | 0,13784 | 0,00006 | 1,71116 | 0,00040 | 1,3122 | 0,0012 | 1,3192 | 0,0070 |
| 67 | 2,0117 | 0,0010 | 1,58328 | 0,00066 | 0,20413 | 0,00005 | 1,2021 | 0,0014 | 1,1919 | -0,0102 |

Tab. 10.7 Osmotische Koeffizienten im System Fe(III)-Ca-Cl-H₂O. Alle Konzentrationen in [mol / kg H₂O].

| # | CaCl ₂ (Std.) | Fehler | FeCl ₃ | Fehler | CaCl ₂ | Fehler | ϕ | Fehler | ϕ (ber.) | Abw. |
|----|-----------------------------|--------|-------------------|---------|-------------------|---------|--------|--------|---------------|---------|
| 68 | 2,0117 | 0,0010 | 1,43006 | 0,00059 | 0,38252 | 0,00009 | 1,2157 | 0,0014 | 1,2082 | -0,0075 |
| 69 | 2,0117 | 0,0010 | 1,29728 | 0,00054 | 0,53817 | 0,00012 | 1,2272 | 0,0014 | 1,2236 | -0,0036 |
| 70 | 2,0117 | 0,0010 | 1,16469 | 0,00048 | 0,68953 | 0,00016 | 1,2411 | 0,0014 | 1,2386 | -0,0026 |
| 71 | 2,0117 | 0,0010 | 1,00253 | 0,00042 | 0,87612 | 0,00020 | 1,2577 | 0,0014 | 1,2582 | 0,0005 |
| 72 | 2,0117 | 0,0010 | 0,85429 | 0,00036 | 1,04445 | 0,00024 | 1,2746 | 0,0014 | 1,2763 | 0,0017 |
| 73 | 2,0117 | 0,0010 | 0,73621 | 0,00031 | 1,17929 | 0,00027 | 1,2879 | 0,0014 | 1,2914 | 0,0034 |
| 74 | 2,0117 | 0,0010 | 0,57018 | 0,00024 | 1,36847 | 0,00032 | 1,3074 | 0,0014 | 1,3131 | 0,0056 |
| 75 | 2,0117 | 0,0010 | 0,42489 | 0,00018 | 1,53298 | 0,00036 | 1,3256 | 0,0014 | 1,3322 | 0,0066 |
| 76 | 2,0117 | 0,0010 | 0,29946 | 0,00012 | 1,67358 | 0,00039 | 1,3426 | 0,0014 | 1,3485 | 0,0059 |
| 77 | 2,0117 | 0,0010 | 0,14883 | 0,00006 | 1,84754 | 0,00043 | 1,3603 | 0,0014 | 1,3701 | 0,0098 |

10.2 Fe(II)-Daten

Tab. 10.8 Osmotische Koeffizienten im System Fe(II)-Cl-H₂O. Referenzen: USP = Univ. St. Petersburg, A = [26], B = [27], C = [28], D = [29]. Alle Konzentration in [mol / kg H₂O].

| Ref. | Standard | H ₂ SO ₄ / NaCl | Fehler | KCl/ CaCl ₂ | Fehler | FeCl ₂ | Fehler | ϕ | Fehler | ϕ (ber.) | Abw. |
|------|--------------------------------|--|--------|---------------------------|--------|-------------------|--------|--------|--------|---------------|---------|
| USP | H ₂ SO ₄ | 0,3129 | 0,0002 | | | 0,2392 | 0,0002 | 0,8683 | 0,0013 | 0,8539 | -0,0144 |
| A | KCl | | | 0,4565 | 0,0005 | 0,3132 | 0,0003 | 0,8753 | 0,002 | 0,8688 | -0,0066 |
| A | KCl | | | 0,5355 | 0,0005 | 0,3625 | 0,0004 | 0,8858 | 0,002 | 0,8801 | -0,0058 |
| D | k. A. | | | | | 0,3740 | 0,0007 | 0,868 | 0,026 | 0,8828 | 0,0144 |
| USP | H ₂ SO ₄ | 0,6002 | 0,0004 | | | 0,4456 | 0,0006 | 0,9142 | 0,0019 | 0,9008 | -0,0134 |
| D | k. A. | | | | | 0,5530 | 0,0011 | 0,916 | 0,019 | 0,9298 | 0,0140 |
| A | KCl | | | 0,9120 | 0,0009 | 0,5760 | 0,0006 | 0,9485 | 0,002 | 0,9362 | -0,0123 |
| USP | H ₂ SO ₄ | 0,9572 | 0,0004 | | | 0,6994 | 0,0005 | 0,9757 | 0,0011 | 0,9719 | -0,0039 |
| A | KCl | | | 1,300 | 0,0013 | 0,7876 | 0,0008 | 0,9931 | 0,002 | 0,9982 | 0,0051 |
| USP | KCl/NaCl | 1,5053 | 0,0015 | 1,5925 | 0,0013 | 0,9215 | 0,0008 | 1,0454 | 0,0018 | 1,0391 | -0,0063 |
| USP | CaCl ₂ | | | 0,9378 | 0,0008 | 0,9239 | 0,0006 | 1,0469 | 0,0018 | 1,0398 | -0,0071 |
| USP | KCl/NaCl | 1,5855 | 0,0014 | 1,6826 | 0,0014 | 0,9637 | 0,0008 | 1,0577 | 0,0018 | 1,0521 | -0,0056 |
| USP | CaCl ₂ | | | 0,9922 | 0,0009 | 0,9772 | 0,0008 | 1,0632 | 0,0021 | 1,0563 | -0,0069 |
| A | KCl | | | 1,871 | 0,0019 | 1,0560 | 0,0011 | 1,0781 | 0,002 | 1,0807 | 0,0027 |

Tab. 10.8 Osmotische Koeffizienten im System Fe(II)-Cl-H₂O. Referenzen: USP = Univ. St. Petersburg, A = [26], B = [27], C = [28], D = [29]. Alle Konzentration in [mol / kg H₂O].

| Ref. | Standard | H ₂ SO ₄ / NaCl | Fehler | KCl/ CaCl ₂ | Fehler | FeCl ₂ | Fehler | φ | Fehler | φ (ber.) | Abw. |
|------|--------------------------------|--|--------|---------------------------|--------|-------------------|--------|--------|--------|----------|---------|
| USP | KCl/NaCl | 1,8660 | 0,0012 | 1,9955 | 0,0017 | 1,1068 | 0,0008 | 1,1003 | 0,0016 | 1,0966 | -0,0037 |
| C | Dampfdruckmessung | | | | | 1,1560 | 0,0006 | 1,0895 | 0,008 | 1,1119 | 0,0224 |
| USP | CaCl ₂ | | | 1,1818 | 0,0013 | 1,1665 | 0,0008 | 1,1188 | 0,0024 | 1,1152 | -0,0036 |
| B | Dampfdruckmessung | | | | | 1,2640 | 0,0010 | 1,1030 | 0,0080 | 1,1456 | 0,0423 |
| A | KCl | | | 2,442 | 0,0024 | 1,3090 | 0,0013 | 1,1512 | 0,0020 | 1,1596 | 0,0083 |
| USP | KCl/NaCl | 2,3985 | 0,0018 | 2,6056 | 0,0016 | 1,3677 | 0,0011 | 1,1809 | 0,0017 | 1,1778 | -0,0030 |
| USP | CaCl ₂ | | | 1,4278 | 0,0011 | 1,4132 | 0,0010 | 1,1945 | 0,0022 | 1,1919 | -0,0025 |
| USP | H ₂ SO ₄ | 2,2123 | 0,0011 | | | 1,5653 | 0,0011 | 1,2341 | 0,0017 | 1,2387 | 0,0046 |
| C | Dampfdruckmessung | | | | | 1,6578 | 0,0008 | 1,2375 | 0,0060 | 1,2669 | 0,0293 |
| A | KCl | | | 3,340 | 0,0033 | 1,6640 | 0,0017 | 1,2699 | 0,0030 | 1,2687 | -0,0012 |
| A | KCl | | | 3,467 | 0,0035 | 1,7230 | 0,0017 | 1,2777 | 0,0030 | 1,2865 | 0,0088 |
| USP | KCl/NaCl | 3,3571 | 0,0029 | 3,7442 | 0,0024 | 1,8186 | 0,0014 | 1,3189 | 0,0026 | 1,3150 | -0,0039 |
| USP | CaCl ₂ | | | 1,8829 | 0,0013 | 1,8814 | 0,0013 | 1,3381 | 0,0023 | 1,3335 | -0,0046 |
| USP | H ₂ SO ₄ | 2,7352 | 0,0009 | | | 1,9267 | 0,0012 | 1,3488 | 0,0014 | 1,3468 | -0,0020 |
| B | Dampfdruckmessung | | | | | 2,0170 | 0,0010 | 1,3540 | 0,0050 | 1,3729 | 0,0192 |
| A | KCl | | | 4,374 | 0,0044 | 2,050 | 0,0021 | 1,3909 | 0,003 | 1,3824 | -0,0086 |

Tab. 10.8 Osmotische Koeffizienten im System Fe(II)-Cl-H₂O. Referenzen: USP = Univ. St. Petersburg, A = [26], B = [27], C = [28], D = [29]. Alle Konzentration in [mol / kg H₂O].

| Ref. | Standard | H ₂ SO ₄ / NaCl | Fehler | KCl/ CaCl ₂ | Fehler | FeCl ₂ | Fehler | φ | Fehler | φ (ber.) | Abw. |
|------|--------------------------------|--|--------|---------------------------|--------|-------------------|--------|--------|--------|----------|---------|
| USP | KCl/NaCl | 4,2236 | 0,0031 | KCl-auskrist. | | 2,2179 | | 1,4395 | 0,0024 | 1,4296 | -0,0100 |
| USP | H ₂ SO ₄ | 3,2086 | 0,0011 | | | 2,2664 | | 1,4477 | 0,0017 | 1,4429 | -0,0048 |
| USP | CaCl ₂ | | | 2,3591 | 0,0017 | 2,3988 | | 1,4894 | 0,0025 | 1,4787 | -0,0107 |
| B | Dampfdruckmessung | | | | | 2,550 | | 1,5060 | 0,0040 | 1,5183 | 0,0126 |
| USP | KCl/NaCl | 5,0449 | 0,0037 | KCl-auskrist. | | 2,6006 | | 1,5455 | 0,0025 | 1,5312 | -0,0142 |
| USP | H ₂ SO ₄ | 3,8298 | 0,0013 | | | 2,7264 | | 1,5741 | 0,0018 | 1,5627 | -0,0114 |
| USP | CaCl ₂ | | | 2,9006 | 0,0020 | 3,0361 | | 1,6549 | 0,0029 | 1,6358 | -0,0191 |
| USP | H ₂ SO ₄ | 4,4349 | 0,0015 | | | 3,1991 | | 1,6852 | 0,0019 | 1,6716 | -0,0136 |

Tab. 10.8 Osmotische Koeffizienten im System Fe(II)-Cl-H₂O. Referenzen: USP = Univ. St. Petersburg, A = [26], B = [27], C = [28], D = [29]. Alle Konzentration in [mol / kg H₂O].

| Ref. | Standard | H ₂ SO ₄ / NaCl | Fehler | KCl/ CaCl ₂ | Fehler | FeCl ₂ | Fehler | φ | Fehler | φ (ber.) | Abw. |
|------|--------------------------------|--|--------|---------------------------|--------|-------------------|--------|--------|--------|----------|---------|
| B | Dampfdruckmessung | | | | | 3,2670 | 0,001 | 1,6690 | 0,004 | 1,6861 | 0,0166 |
| USP | H ₂ SO ₄ | 4,9910 | 0,0013 | | | 3,6640 | 0,0021 | 1,7702 | 0,0018 | 1,7637 | -0,0065 |
| USP | CaCl ₂ | | | 3,4140 | 0,0023 | 3,7174 | 0,0027 | 1,7844 | 0,0034 | 1,7733 | -0,0111 |
| USP | H ₂ SO ₄ | 5,4389 | 0,0017 | | | 4,0442 | 0,0027 | 1,8358 | 0,0021 | 1,8273 | -0,0085 |
| B | Dampfdruckmessung | | | | | 4,1640 | 0,0010 | 1,8310 | 0,003 | 1,8451 | 0,0142 |
| USP | H ₂ SO ₄ | 6,0804 | 0,0015 | | | 4,6396 | 0,0027 | 1,9068 | 0,0019 | 1,9052 | -0,0016 |
| B | Dampfdruckmessung | | | | | 4,8100 | 0,0010 | 1,9140 | 0,0030 | 1,9225 | 0,0084 |
| C | Dampfdruckmessung | | | | | 4,9714 | 0,0025 | 1,9200 | 0,0040 | 1,9368 | 0,0168 |
| B | Dampfdruckmessung | | | | | 5,0870 | 0,0010 | 1,9550 | 0,0030 | 1,9458 | -0,0092 |
| USP | CaCl ₂ | | | 4,3030 | 0,0033 | 5,0881 | 0,0026 | 1,9468 | 0,0036 | 1,9459 | -0,0008 |

Tab. 10.9 Osmotische Koeffizienten im System Fe(II)-SO₄-H₂O. Konzentrationen in [mol / kg H₂O]. Referenzen: A = [32], B = [32].

| FeSO ₄ | Fehler | ϕ | Fehler | ϕ ber. | ϕ Abw. | Ref. |
|-------------------|--------|--------|--------|-------------|-------------|----------------------|
| 0,2000 | 0,0001 | 0,5144 | 0,0010 | 0,5362 | 0,0218 | A |
| 0,3000 | 0,0001 | 0,5102 | 0,0010 | 0,5203 | 0,0101 | A |
| 0,4000 | 0,0001 | 0,5084 | 0,0010 | 0,5132 | 0,0048 | A |
| 0,5000 | 0,0001 | 0,5186 | 0,0010 | 0,5109 | -0,0078 | A |
| 0,6000 | 0,0001 | 0,5210 | 0,0010 | 0,5119 | -0,0091 | A |
| 0,7000 | 0,0001 | 0,5268 | 0,0010 | 0,5155 | -0,0114 | A |
| 0,8000 | 0,0001 | 0,5314 | 0,0010 | 0,5212 | -0,0101 | A |
| 0,9000 | 0,0001 | 0,5413 | 0,0010 | 0,5289 | -0,0124 | A |
| 1,0000 | 0,0001 | 0,5466 | 0,0010 | 0,5383 | -0,0082 | A |
| 1,1000 | 0,0001 | 0,5561 | 0,0010 | 0,5493 | -0,0068 | A |
| 1,2000 | 0,0001 | 0,5619 | 0,0010 | 0,5617 | -0,0001 | A |
| 1,3000 | 0,0001 | 0,5734 | 0,0010 | 0,5754 | 0,0020 | A |
| 1,4000 | 0,0001 | 0,5834 | 0,0010 | 0,5903 | 0,0069 | A |
| 1,4013 | 0,0001 | 0,5868 | 0,0012 | 0,5905 | 0,0037 | GRS 2001-0009, TV 10 |
| 1,4033 | 0,0001 | 0,5860 | 0,0012 | 0,5908 | 0,0048 | GRS 2001-0009, TV 10 |
| 1,4983 | 0,0001 | 0,5943 | 0,0008 | 0,6061 | 0,0118 | GRS 2001-0009, TV 13 |
| 1,4994 | 0,0001 | 0,5939 | 0,0008 | 0,6063 | 0,0124 | GRS 2001-0009, TV 13 |
| 1,5000 | 0,0001 | 0,5979 | 0,0010 | 0,6064 | 0,0084 | A |
| 1,6000 | 0,0001 | 0,6162 | 0,0010 | 0,6235 | 0,0073 | A |
| 1,7000 | 0,0001 | 0,6359 | 0,0010 | 0,6416 | 0,0057 | A |
| 1,8000 | 0,0001 | 0,6568 | 0,0010 | 0,6606 | 0,0038 | A |
| 1,9000 | 0,0001 | 0,6848 | 0,0010 | 0,6804 | -0,0044 | A |
| 1,9400 | 0,0001 | 0,7037 | 0,0010 | 0,6886 | -0,0151 | B |
| 1,9641 | 0,0001 | 0,7040 | 0,0010 | 0,6936 | -0,0104 | A |

Tab. 10.10 Osmotische Koeffizienten im System Fe(II)-Na-Cl-H₂O. Alle Konzentrationen in [mol / kg H₂O]. Als Referenz wurden NaCl und KCl verwendet. Alle Daten von USP. * = Kristallbildung in der KCl-Referenzlösung; es wurde nur die Wasseraktivität der NaCl-Referenz gewertet.

| # | NaCl (Ref.) | Fehler | KCl (Ref.) | Fehler | FeCl ₂ | Fehler | NaCl | Fehler | ϕ (exp.) | Fehler | ϕ (ber.) | Abw. |
|----|-------------|--------|------------|--------|-------------------|---------|--------|--------|---------------|--------|---------------|--------|
| 1 | 1,5053 | 0,0015 | 1,5925 | 0,0013 | 0,8300 | 0,0004 | 0,1482 | 0,0001 | 1,037 | 0,001 | 1,032 | -0,005 |
| 2 | 1,5053 | 0,0015 | 1,5925 | 0,0013 | 0,7374 | 0,0004 | 0,2989 | 0,0002 | 1,028 | 0,001 | 1,025 | -0,003 |
| 3 | 1,5053 | 0,0015 | 1,5925 | 0,0013 | 0,6482 | 0,0003 | 0,4449 | 0,0003 | 1,020 | 0,001 | 1,018 | -0,002 |
| 4 | 1,5053 | 0,0015 | 1,5925 | 0,0013 | 0,5576 | 0,0003 | 0,5939 | 0,0004 | 1,010 | 0,001 | 1,011 | 0,000 |
| 5 | 1,5053 | 0,0015 | 1,5925 | 0,0013 | 0,4680 | 0,0002 | 0,7411 | 0,0005 | 1,001 | 0,001 | 1,003 | 0,001 |
| 6 | 1,5053 | 0,0015 | 1,5925 | 0,0013 | 0,3743 | 0,0002 | 0,8950 | 0,0006 | 0,992 | 0,001 | 0,994 | 0,002 |
| 7 | 1,5053 | 0,0015 | 1,5925 | 0,0013 | 0,2822 | 0,0001 | 1,0458 | 0,0007 | 0,984 | 0,001 | 0,986 | 0,002 |
| 8 | 1,5053 | 0,0015 | 1,5925 | 0,0013 | 0,1889 | 0,0001 | 1,1976 | 0,0008 | 0,976 | 0,001 | 0,977 | 0,001 |
| 9 | 1,5053 | 0,0015 | 1,5925 | 0,0013 | 0,0945 | 0,00005 | 1,3517 | 0,0009 | 0,968 | 0,001 | 0,967 | 0,000 |
| 10 | 1,5855 | 0,0014 | 1,6826 | 0,0014 | 0,8687 | 0,0004 | 0,1551 | 0,0001 | 1,049 | 0,001 | 1,044 | -0,004 |
| 11 | 1,5855 | 0,0014 | 1,6826 | 0,0014 | 0,7720 | 0,0004 | 0,3129 | 0,0002 | 1,039 | 0,001 | 1,036 | -0,003 |
| 12 | 1,5855 | 0,0014 | 1,6826 | 0,0014 | 0,6793 | 0,0003 | 0,4662 | 0,0003 | 1,030 | 0,001 | 1,028 | -0,001 |
| 13 | 1,5855 | 0,0014 | 1,6826 | 0,0014 | 0,5847 | 0,0003 | 0,6228 | 0,0004 | 1,019 | 0,001 | 1,020 | 0,001 |
| 14 | 1,5855 | 0,0014 | 1,6826 | 0,0014 | 0,4910 | 0,0002 | 0,7776 | 0,0005 | 1,010 | 0,001 | 1,012 | 0,002 |
| 15 | 1,5855 | 0,0014 | 1,6826 | 0,0014 | 0,3931 | 0,0002 | 0,9399 | 0,0006 | 1,000 | 0,001 | 1,002 | 0,003 |

Tab. 10.10 Osmotische Koeffizienten im System Fe(II)-Na-Cl-H₂O. Alle Konzentrationen in [mol / kg H₂O]. Als Referenz wurden NaCl und KCl verwendet. Alle Daten von USP. * = Kristallbildung in der KCl-Referenzlösung; es wurde nur die Wasseraktivität der NaCl-Referenz gewertet.

| # | NaCl (Ref.) | Fehler | KCl (Ref.) | Fehler | FeCl ₂ | Fehler | NaCl | Fehler | ϕ (exp.) | Fehler | ϕ (ber.) | Abw. |
|----|-------------|--------|------------|--------|-------------------|--------|--------|--------|---------------|--------|---------------|--------|
| 16 | 1,5855 | 0,0014 | 1,6826 | 0,0014 | 0,2966 | 0,0002 | 1,0991 | 0,0007 | 0,990 | 0,001 | 0,993 | 0,002 |
| 17 | 1,5855 | 0,0014 | 1,6826 | 0,0014 | 0,1987 | 0,0001 | 1,2597 | 0,0008 | 0,982 | 0,001 | 0,983 | 0,001 |
| 18 | 1,5855 | 0,0014 | 1,6826 | 0,0014 | 0,0995 | 0,0001 | 1,4229 | 0,0009 | 0,973 | 0,001 | 0,972 | 0,000 |
| 19 | 1,8660 | 0,0012 | 1,9955 | 0,0017 | 1,0002 | 0,0005 | 0,1785 | 0,0001 | 1,088 | 0,001 | 1,086 | -0,002 |
| 20 | 1,8660 | 0,0012 | 1,9955 | 0,0017 | 0,8909 | 0,0005 | 0,3612 | 0,0002 | 1,076 | 0,001 | 1,075 | -0,001 |
| 21 | 1,8660 | 0,0012 | 1,9955 | 0,0017 | 0,7857 | 0,0004 | 0,5393 | 0,0003 | 1,063 | 0,001 | 1,064 | 0,001 |
| 22 | 1,8660 | 0,0012 | 1,9955 | 0,0017 | 0,6778 | 0,0003 | 0,7220 | 0,0005 | 1,051 | 0,001 | 1,053 | 0,003 |
| 23 | 1,8660 | 0,0012 | 1,9955 | 0,0017 | 0,5704 | 0,0003 | 0,9033 | 0,0006 | 1,039 | 0,001 | 1,042 | 0,003 |
| 24 | 1,8660 | 0,0012 | 1,9955 | 0,0017 | 0,4575 | 0,0002 | 1,0940 | 0,0007 | 1,026 | 0,001 | 1,029 | 0,003 |
| 25 | 1,8660 | 0,0012 | 1,9955 | 0,0017 | 0,3460 | 0,0002 | 1,2823 | 0,0008 | 1,014 | 0,001 | 1,017 | 0,003 |
| 26 | 1,8660 | 0,0012 | 1,9955 | 0,0017 | 0,2325 | 0,0001 | 1,4738 | 0,0010 | 1,002 | 0,001 | 1,004 | 0,002 |
| 27 | 1,8660 | 0,0012 | 1,9955 | 0,0017 | 0,1167 | 0,0001 | 1,6695 | 0,0011 | 0,990 | 0,001 | 0,990 | 0,000 |
| 28 | 2,3985 | 0,0018 | 2,6056 | 0,0016 | 1,2405 | 0,0006 | 0,2214 | 0,0001 | 1,163 | 0,001 | 1,162 | -0,001 |
| 29 | 2,3985 | 0,0018 | 2,6056 | 0,0016 | 1,1091 | 0,0006 | 0,4496 | 0,0003 | 1,146 | 0,001 | 1,146 | 0,000 |
| 30 | 2,3985 | 0,0018 | 2,6056 | 0,0016 | 0,9819 | 0,0005 | 0,6739 | 0,0004 | 1,128 | 0,001 | 1,131 | 0,003 |
| 31 | 2,3985 | 0,0018 | 2,6056 | 0,0016 | 0,8504 | 0,0004 | 0,9058 | 0,0006 | 1,111 | 0,001 | 1,115 | 0,004 |

Tab. 10.10 Osmotische Koeffizienten im System Fe(II)-Na-Cl-H₂O. Alle Konzentrationen in [mol / kg H₂O]. Als Referenz wurden NaCl und KCl verwendet. Alle Daten von USP. * = Kristallbildung in der KCl-Referenzlösung; es wurde nur die Wasseraktivität der NaCl-Referenz gewertet.

| # | NaCl (Ref.) | Fehler | KCl (Ref.) | Fehler | FeCl ₂ | Fehler | NaCl | Fehler | ϕ (exp.) | Fehler | ϕ (ber.) | Abw. |
|----|-------------|--------|------------|--------|-------------------|--------|--------|--------|---------------|--------|---------------|--------|
| 32 | 2,3985 | 0,0018 | 2,6056 | 0,0016 | 0,7183 | 0,0004 | 1,1375 | 0,0007 | 1,094 | 0,001 | 1,099 | 0,005 |
| 33 | 2,3985 | 0,0018 | 2,6056 | 0,0016 | 0,5787 | 0,0003 | 1,3837 | 0,0009 | 1,076 | 0,001 | 1,081 | 0,005 |
| 34 | 2,3985 | 0,0018 | 2,6056 | 0,0016 | 0,4393 | 0,0002 | 1,6282 | 0,0010 | 1,059 | 0,001 | 1,064 | 0,004 |
| 35 | 2,3985 | 0,0018 | 2,6056 | 0,0016 | 0,2964 | 0,0002 | 1,8788 | 0,0012 | 1,043 | 0,001 | 1,045 | 0,003 |
| 36 | 2,3985 | 0,0018 | 2,6056 | 0,0016 | 0,1494 | 0,0001 | 2,1368 | 0,0014 | 1,026 | 0,001 | 1,026 | 0,000 |
| 37 | 3,3571 | 0,0029 | 3,7442 | 0,0024 | 1,6555 | 0,0008 | 0,2955 | 0,0002 | 1,295 | 0,002 | 1,291 | -0,004 |
| 38 | 3,3571 | 0,0029 | 3,7442 | 0,0024 | 1,4889 | 0,0008 | 0,6036 | 0,0004 | 1,268 | 0,002 | 1,267 | -0,001 |
| 39 | 3,3571 | 0,0029 | 3,7442 | 0,0024 | 1,3245 | 0,0007 | 0,9091 | 0,0006 | 1,242 | 0,002 | 1,244 | 0,002 |
| 40 | 3,3571 | 0,0029 | 3,7442 | 0,0024 | 1,1529 | 0,0006 | 1,2280 | 0,0008 | 1,217 | 0,002 | 1,221 | 0,004 |
| 41 | 3,3571 | 0,0029 | 3,7442 | 0,0024 | 0,9789 | 0,0005 | 1,5503 | 0,0010 | 1,192 | 0,002 | 1,197 | 0,005 |
| 42 | 3,3571 | 0,0029 | 3,7442 | 0,0024 | 0,7929 | 0,0004 | 1,8960 | 0,0012 | 1,166 | 0,002 | 1,172 | 0,006 |
| 43 | 3,3571 | 0,0029 | 3,7442 | 0,0024 | 0,6053 | 0,0003 | 2,2435 | 0,0014 | 1,142 | 0,002 | 1,147 | 0,006 |
| 44 | 3,3571 | 0,0029 | 3,7442 | 0,0024 | 0,4104 | 0,0002 | 2,6017 | 0,0017 | 1,118 | 0,002 | 1,122 | 0,003 |
| 45 | 3,3571 | 0,0029 | 3,7442 | 0,0024 | 0,2079 | 0,0001 | 2,9739 | 0,0019 | 1,095 | 0,002 | 1,096 | 0,001 |
| 46 | 4,2236 | 0,0031 | * | | 2,0266 | 0,0010 | 0,3618 | 0,0002 | 1,408 | 0,002 | 1,399 | -0,009 |
| 47 | 4,2236 | 0,0031 | * | | 1,8286 | 0,0009 | 0,7413 | 0,0005 | 1,375 | 0,002 | 1,368 | -0,006 |

Tab. 10.10 Osmotische Koeffizienten im System Fe(II)-Na-Cl-H₂O. Alle Konzentrationen in [mol / kg H₂O]. Als Referenz wurden NaCl und KCl verwendet. Alle Daten von USP. * = Kristallbildung in der KCl-Referenzlösung; es wurde nur die Wasseraktivität der NaCl-Referenz gewertet.

| # | NaCl (Ref.) | Fehler | KCl (Ref.) | Fehler | FeCl ₂ | Fehler | NaCl | Fehler | ϕ (exp.) | Fehler | ϕ (ber.) | Abw. |
|----|-------------|--------|------------|--------|-------------------|--------|--------|--------|---------------|--------|---------------|--------|
| 48 | 4,2236 | 0,0031 | * | | 1,6327 | 0,0008 | 1,1206 | 0,0007 | 1,342 | 0,002 | 1,340 | -0,002 |
| 49 | 4,2236 | 0,0031 | * | | 1,4253 | 0,0007 | 1,5182 | 0,0010 | 1,310 | 0,002 | 1,310 | 0,000 |
| 50 | 4,2236 | 0,0031 | * | | 1,2135 | 0,0006 | 1,9218 | 0,0012 | 1,280 | 0,002 | 1,281 | 0,001 |
| 51 | 4,2236 | 0,0031 | * | | 0,9860 | 0,0005 | 2,3577 | 0,0015 | 1,248 | 0,002 | 1,251 | 0,002 |
| 52 | 4,2236 | 0,0031 | * | | 0,7552 | 0,0004 | 2,7989 | 0,0018 | 1,218 | 0,002 | 1,221 | 0,003 |
| 53 | 4,2236 | 0,0031 | * | | 0,5134 | 0,0003 | 3,2546 | 0,0021 | 1,190 | 0,002 | 1,191 | 0,001 |
| 54 | 4,2236 | 0,0031 | * | | 0,2609 | 0,0001 | 3,7321 | 0,0024 | 1,161 | 0,002 | 1,161 | 0,000 |
| 55 | 5,0449 | 0,0037 | * | | 2,3830 | 0,0012 | 0,4254 | 0,0003 | 1,507 | 0,002 | 1,494 | -0,013 |
| 56 | 5,0449 | 0,0037 | * | | 2,1552 | 0,0011 | 0,8736 | 0,0006 | 1,468 | 0,002 | 1,457 | -0,011 |
| 57 | 5,0449 | 0,0037 | * | | 1,9271 | 0,0010 | 1,3226 | 0,0009 | 1,431 | 0,002 | 1,423 | -0,008 |
| 58 | 5,0449 | 0,0037 | * | | 1,6849 | 0,0009 | 1,7946 | 0,0012 | 1,395 | 0,002 | 1,388 | -0,007 |
| 59 | 5,0449 | 0,0037 | * | | 1,4377 | 0,0007 | 2,2768 | 0,0015 | 1,360 | 0,002 | 1,355 | -0,005 |
| 60 | 5,0449 | 0,0037 | * | | 1,1710 | 0,0006 | 2,8001 | 0,0018 | 1,323 | 0,002 | 1,321 | -0,002 |
| 61 | 5,0449 | 0,0037 | * | | 0,8974 | 0,0005 | 3,3259 | 0,0021 | 1,290 | 0,002 | 1,288 | -0,002 |
| 62 | 5,0449 | 0,0037 | * | | 0,6112 | 0,0003 | 3,8744 | 0,0025 | 1,258 | 0,002 | 1,256 | -0,002 |
| 63 | 5,0449 | 0,0037 | * | | 0,3109 | 0,0002 | 4,4480 | 0,0029 | 1,227 | 0,002 | 1,225 | -0,002 |

Tab. 10.11 Löslichkeitsdaten für das System Fe(II)-Na-Cl-H₂O. Alle Konzentrationen in [mol / kg H₂O]. Referenzen: A = [10]. Für Daten aus der GRS sind Labornummern angegeben. Koexistenzpunkt für zwei Mineralphasen in **Fett-druck**.

| FeCl ₂ | Fehler | NaCl | Fehler | Phase | lnK | lnK ber. | Abw. | Ref. |
|-------------------|--------------|--------------|---------------|---|---------------|---------------|----------------|----------|
| 0,513 | 0,005 | 5,342 | 0,0208 | NaCl | 3,6160 | 3,6328 | 0,0168 | 23556 |
| 0,593 | 0,002 | 5,171 | 0,0061 | NaCl | 3,6160 | 3,6037 | -0,0123 | A |
| 0,877 | 0,002 | 4,735 | 0,0061 | NaCl | 3,6160 | 3,5960 | -0,0200 | A |
| 1,001 | 0,005 | 4,645 | 0,0158 | NaCl | 3,6160 | 3,6482 | 0,0322 | 23557 |
| 1,568 | 0,003 | 3,680 | 0,0059 | NaCl | 3,6160 | 3,5478 | -0,0682 | A |
| 1,601 | 0,003 | 3,530 | 0,0058 | NaCl | 3,6160 | 3,4842 | -0,1317 | A |
| 2,001 | 0,011 | 3,275 | 0,0295 | NaCl | 3,6160 | 3,6392 | 0,0233 | 23558 |
| 2,496 | 0,005 | 2,699 | 0,0135 | NaCl | 3,6160 | 3,6406 | 0,0247 | 23559 |
| 2,638 | 0,003 | 2,363 | 0,0057 | NaCl | 3,6160 | 3,5208 | -0,0952 | A |
| 2,969 | 0,004 | 2,261 | 0,0034 | NaCl | 3,6160 | 3,6683 | 0,0523 | 23560 |
| 3,031 | 0,003 | 2,096 | 0,0058 | NaCl | 3,6160 | 3,5948 | -0,0212 | A |
| 3,966 | 0,026 | 1,473 | 0,0075 | NaCl | 3,6160 | 3,6415 | 0,0256 | 23561 |
| 4,840 | 0,004 | 1,049 | 0,0059 | FeCl₂·4H₂O | 6,9400 | 6,8696 | -0,0720 | A |
| 4,840 | 0,004 | 1,049 | 0,0061 | NaCl | 3,6160 | 3,6040 | -0,0120 | A |
| 4,880 | 0,027 | 1,111 | 0,0130 | NaCl | 3,6160 | 3,6792 | 0,0632 | 23562 |
| 4,911 | 0,004 | 0,665 | 0,0059 | FeCl ₂ ·4H ₂ O | 6,9400 | 6,8737 | -0,0679 | A |
| 5,085 | 0,036 | 0,264 | 0,0030 | FeCl ₂ ·4H ₂ O | 6,9400 | 6,9601 | 0,0185 | 23565 |

Tab. 10.12 Löslichkeitsdaten für das System Fe(II)-Na-SO₄-H₂O. Referenzen: A = [37].

Für Daten aus der GRS sind Labornummern angegeben. Alle Konzentrationen in [mol/kg H₂O]. Koexistenzpunkt für zwei Mineralphasen in **Fettdruck**.

| FeSO ₄ | Fehler | Na ₂ SO ₄ | Fehler | Phase | lnK | lnK ber. | Abw. | Ref. |
|-------------------|---------------|---------------------------------|---------------|--|--------------|--------------|--------------|--------------|
| 0,3253 | 0,0038 | 2,0132 | 0,0093 | Na ₂ SO ₄ ·10H ₂ O | -2,83 | -2,81 | 0,02 | 24712 |
| 0,4668 | 0,0021 | 2,0613 | 0,0023 | Na ₂ SO ₄ ·10H ₂ O | -2,83 | -2,79 | 0,03 | A |
| 0,4864 | 0,0004 | 2,0300 | 0,0059 | Na ₂ SO ₄ ·10H ₂ O | -2,83 | -2,81 | 0,01 | 24711 |
| 0,9367 | 0,0024 | 2,2222 | 0,0025 | Na ₂ SO ₄ ·10H ₂ O | -2,83 | -2,77 | 0,06 | A |
| 0,9968 | 0,0024 | 2,2333 | 0,0026 | Na₂SO₄·10H₂O | -2,83 | -2,78 | 0,05 | A |
| 1,9581 | 0,0057 | 0,7229 | 0,0042 | FeSO ₄ ·7H ₂ O | -5,17 | -5,24 | -0,07 | 24481 |
| 1,9597 | 0,0170 | 1,2741 | 0,0065 | FeSO₄·7H₂O | -5,17 | -5,30 | -0,12 | 24483 |
| 1,9618 | 0,0022 | 0,5885 | 0,0023 | FeSO ₄ ·7H ₂ O | -5,17 | -5,23 | -0,05 | A |
| 1,9683 | 0,0274 | 0,6827 | 0,0023 | FeSO ₄ ·7H ₂ O | -5,17 | -5,23 | -0,06 | 24533 |
| 1,9730 | 0,0020 | 0,1083 | 0,0021 | FeSO ₄ ·7H ₂ O | -5,17 | -5,19 | -0,01 | A |
| 1,9765 | 0,0021 | 0,2782 | 0,0022 | FeSO ₄ ·7H ₂ O | -5,17 | -5,19 | -0,02 | A |
| 1,9893 | 0,0107 | 1,0644 | 0,0082 | FeSO ₄ ·7H ₂ O | -5,17 | -5,25 | -0,08 | 24482 |
| 1,9930 | 0,0134 | 0,0500 | 0,0021 | FeSO ₄ ·7H ₂ O | -5,17 | -5,17 | 0,00 | 24531 |
| 2,0010 | 0,0078 | 0,3574 | 0,0022 | FeSO ₄ *7H ₂ O | -5,17 | -5,18 | -0,01 | 24532 |
| 2,0045 | 0,0022 | 0,7179 | 0,0024 | FeSO ₄ ·7H ₂ O | -5,17 | -5,20 | -0,03 | A |
| 0,9968 | 0,0024 | 2,2333 | 0,0026 | FeNa₂(SO₄)₂·4H₂O | -7,67 | -7,74 | -0,07 | A |
| 1,2300 | 0,0076 | 1,9623 | 0,0076 | FeNa ₂ (SO ₄) ₂ ·4H ₂ O | -7,67 | -7,69 | -0,02 | 24707 |
| 1,4314 | 0,0120 | 1,6512 | 0,0021 | FeNa ₂ (SO ₄) ₂ ·4H ₂ O | -7,67 | -7,76 | -0,09 | 24706 |
| 1,4426 | 0,0024 | 1,7505 | 0,0026 | FeNa ₂ (SO ₄) ₂ ·4H ₂ O | -7,67 | -7,65 | 0,02 | A |
| 1,5820 | 0,0044 | 1,6581 | 0,0116 | FeNa ₂ (SO ₄) ₂ ·4H ₂ O | -7,67 | -7,59 | 0,08 | 24537 |
| 1,6286 | 0,0249 | 1,5302 | 0,0116 | FeNa ₂ (SO ₄) ₂ ·4H ₂ O | -7,67 | -7,68 | -0,01 | 24485 |
| 1,7234 | 0,0067 | 1,4646 | 0,0040 | FeNa ₂ (SO ₄) ₂ ·4H ₂ O | -7,67 | -7,65 | 0,02 | 24536 |
| 1,8195 | 0,0024 | 1,3262 | 0,0025 | FeNa ₂ (SO ₄) ₂ ·4H ₂ O | -7,67 | -7,72 | -0,05 | A |
| 1,8196 | 0,0146 | 1,4427 | 0,0033 | FeNa ₂ (SO ₄) ₂ ·4H ₂ O | -7,67 | -7,58 | 0,09 | 24484 |
| 1,8593 | 0,0218 | 1,3335 | 0,0081 | FeNa ₂ (SO ₄) ₂ ·4H ₂ O | -7,67 | -7,67 | 0,00 | 24535 |
| 1,9597 | 0,0012 | 1,2741 | 0,0010 | FeNa₂(SO₄)₂·4H₂O | -7,67 | -7,65 | 0,02 | 24483 |
| 1,9836 | 0,0024 | 1,2375 | 0,0026 | FeNa ₂ (SO ₄) ₂ ·4H ₂ O | -7,67 | -7,67 | 0,00 | A |

Tab. 10.13 Osmotische Koeffizienten im System Fe(II)-K-Cl-H₂O. Alle Konzentrationen in [mol / kg H₂O]. Als Referenz wurden NaCl und KCl verwendet. Alle Daten von USP. * = Kristallbildung in der KCl-Referenzlösung; es wurde nur die Wasseraktivität der NaCl-Referenz gewertet.

| # | NaCl (Ref.) | Fehler | KCl (Ref.) | Fehler | FeCl ₂ | Fehler | KCl | Fehler | KCl | Fehler | ϕ (exp.) | Fehler | ϕ (ber.) | Abw. |
|----|-------------|--------|------------|--------|-------------------|--------|--------|--------|--------|--------|---------------|--------|---------------|--------|
| 1 | 1,5053 | 0,0015 | 1,5925 | 0,0013 | 0,0979 | 0,0000 | 1,4361 | 0,0007 | 1,4361 | 0,0007 | 0,913 | 0,001 | 0,907 | -0,005 |
| 2 | 1,5053 | 0,0015 | 1,5925 | 0,0013 | 0,1939 | 0,0001 | 1,2804 | 0,0007 | 1,2804 | 0,0007 | 0,920 | 0,001 | 0,912 | -0,007 |
| 3 | 1,5053 | 0,0015 | 1,5925 | 0,0013 | 0,2904 | 0,0001 | 1,1204 | 0,0006 | 1,1204 | 0,0006 | 0,929 | 0,001 | 0,920 | -0,009 |
| 4 | 1,5053 | 0,0015 | 1,5925 | 0,0013 | 0,3865 | 0,0002 | 0,9578 | 0,0005 | 0,9578 | 0,0005 | 0,940 | 0,001 | 0,930 | -0,010 |
| 5 | 1,5053 | 0,0015 | 1,5925 | 0,0013 | 0,4813 | 0,0002 | 0,7959 | 0,0004 | 0,7959 | 0,0004 | 0,952 | 0,001 | 0,942 | -0,010 |
| 6 | 1,5053 | 0,0015 | 1,5925 | 0,0013 | 0,5748 | 0,0003 | 0,6329 | 0,0003 | 0,6329 | 0,0003 | 0,967 | 0,001 | 0,957 | -0,009 |
| 7 | 1,5053 | 0,0015 | 1,5925 | 0,0013 | 0,6656 | 0,0003 | 0,4713 | 0,0002 | 0,4713 | 0,0002 | 0,983 | 0,001 | 0,975 | -0,009 |
| 8 | 1,5053 | 0,0015 | 1,5925 | 0,0013 | 0,7546 | 0,0004 | 0,3100 | 0,0002 | 0,3100 | 0,0002 | 1,002 | 0,001 | 0,994 | -0,008 |
| 9 | 1,5053 | 0,0015 | 1,5925 | 0,0013 | 0,8396 | 0,0004 | 0,1531 | 0,0001 | 0,1531 | 0,0001 | 1,023 | 0,001 | 1,016 | -0,007 |
| 10 | 1,5855 | 0,0014 | 1,6826 | 0,0014 | 0,1033 | 0,0001 | 1,5158 | 0,0008 | 1,5158 | 0,0008 | 0,915 | 0,001 | 0,910 | -0,005 |
| 11 | 1,5855 | 0,0014 | 1,6826 | 0,0014 | 0,2043 | 0,0001 | 1,3492 | 0,0007 | 1,3492 | 0,0007 | 0,923 | 0,001 | 0,915 | -0,008 |
| 12 | 1,5855 | 0,0014 | 1,6826 | 0,0014 | 0,3057 | 0,0002 | 1,1792 | 0,0006 | 1,1792 | 0,0006 | 0,934 | 0,001 | 0,924 | -0,010 |
| 13 | 1,5855 | 0,0014 | 1,6826 | 0,0014 | 0,4066 | 0,0002 | 1,0076 | 0,0005 | 1,0076 | 0,0005 | 0,945 | 0,001 | 0,935 | -0,011 |
| 14 | 1,5855 | 0,0014 | 1,6826 | 0,0014 | 0,5059 | 0,0003 | 0,8367 | 0,0004 | 0,8367 | 0,0004 | 0,958 | 0,001 | 0,948 | -0,010 |
| 15 | 1,5855 | 0,0014 | 1,6826 | 0,0014 | 0,6035 | 0,0003 | 0,6645 | 0,0003 | 0,6645 | 0,0003 | 0,974 | 0,001 | 0,965 | -0,009 |
| 16 | 1,5855 | 0,0014 | 1,6826 | 0,0014 | 0,6979 | 0,0004 | 0,4942 | 0,0003 | 0,4942 | 0,0003 | 0,992 | 0,001 | 0,983 | -0,009 |

Tab. 10.13 Osmotische Koeffizienten im System Fe(II)-K-Cl-H₂O. Alle Konzentrationen in [mol / kg H₂O]. Als Referenz wurden NaCl und KCl verwendet. Alle Daten von USP. * = Kristallbildung in der KCl-Referenzlösung; es wurde nur die Wasseraktivität der NaCl-Referenz gewertet.

| # | NaCl (Ref.) | Fehler | KCl (Ref.) | Fehler | FeCl ₂ | Fehler | KCl | Fehler | KCl | Fehler | ϕ (exp.) | Fehler | ϕ (ber.) | Abw. |
|----|-------------|--------|------------|--------|-------------------|--------|--------|--------|--------|--------|---------------|--------|---------------|--------|
| 17 | 1,5855 | 0,0014 | 1,6826 | 0,0014 | 0,7905 | 0,0004 | 0,3248 | 0,0002 | 0,3248 | 0,0001 | 1,012 | 0,001 | 1,004 | -0,008 |
| 18 | 1,5855 | 0,0014 | 1,6826 | 0,0014 | 0,8792 | 0,0004 | 0,1603 | 0,0001 | 0,1603 | 0,0001 | 1,034 | 0,001 | 1,027 | -0,006 |
| 19 | 1,8660 | 0,0012 | 1,9955 | 0,0017 | 0,1222 | 0,0001 | 1,7930 | 0,0009 | 1,7930 | 0,0001 | 0,924 | 0,001 | 0,918 | -0,006 |
| 20 | 1,8660 | 0,0012 | 1,9955 | 0,0017 | 0,2411 | 0,0001 | 1,5923 | 0,0008 | 1,5923 | 0,0001 | 0,935 | 0,001 | 0,926 | -0,009 |
| 21 | 1,8660 | 0,0012 | 1,9955 | 0,0017 | 0,3599 | 0,0002 | 1,3881 | 0,0007 | 1,3881 | 0,0001 | 0,948 | 0,001 | 0,938 | -0,010 |
| 22 | 1,8660 | 0,0012 | 1,9955 | 0,0017 | 0,4770 | 0,0002 | 1,1819 | 0,0006 | 1,1819 | 0,0001 | 0,963 | 0,001 | 0,952 | -0,011 |
| 23 | 1,8660 | 0,0012 | 1,9955 | 0,0017 | 0,5914 | 0,0003 | 0,9780 | 0,0005 | 0,9780 | 0,0001 | 0,979 | 0,001 | 0,970 | -0,010 |
| 24 | 1,8660 | 0,0012 | 1,9955 | 0,0017 | 0,7031 | 0,0004 | 0,7742 | 0,0004 | 0,7742 | 0,0001 | 0,999 | 0,001 | 0,990 | -0,009 |
| 25 | 1,8660 | 0,0012 | 1,9955 | 0,0017 | 0,8105 | 0,0004 | 0,5739 | 0,0003 | 0,5739 | 0,0001 | 1,021 | 0,001 | 1,013 | -0,007 |
| 26 | 1,8660 | 0,0012 | 1,9955 | 0,0017 | 0,9144 | 0,0005 | 0,3756 | 0,0002 | 0,3756 | 0,0001 | 1,046 | 0,001 | 1,039 | -0,006 |
| 27 | 1,8660 | 0,0012 | 1,9955 | 0,0017 | 1,0128 | 0,0005 | 0,1846 | 0,0001 | 0,1846 | 0,0001 | 1,072 | 0,001 | 1,067 | -0,005 |
| 28 | 2,3985 | 0,0018 | 2,6056 | 0,0016 | 0,1589 | 0,0001 | 2,3324 | 0,0012 | 2,3324 | 0,0001 | 0,942 | 0,001 | 0,936 | -0,007 |
| 29 | 2,3985 | 0,0018 | 2,6056 | 0,0016 | 0,3124 | 0,0002 | 2,0634 | 0,0011 | 2,0634 | 0,0001 | 0,957 | 0,001 | 0,948 | -0,008 |
| 30 | 2,3985 | 0,0018 | 2,6056 | 0,0016 | 0,4639 | 0,0002 | 1,7893 | 0,0009 | 1,7893 | 0,0001 | 0,975 | 0,001 | 0,965 | -0,010 |
| 31 | 2,3985 | 0,0018 | 2,6056 | 0,0016 | 0,6119 | 0,0003 | 1,5162 | 0,0008 | 1,5162 | 0,0001 | 0,995 | 0,001 | 0,986 | -0,009 |
| 32 | 2,3985 | 0,0018 | 2,6056 | 0,0016 | 0,7542 | 0,0004 | 1,2473 | 0,0007 | 1,2473 | 0,0001 | 1,018 | 0,001 | 1,011 | -0,008 |

Tab. 10.13 Osmotische Koeffizienten im System Fe(II)-K-Cl-H₂O. Alle Konzentrationen in [mol / kg H₂O]. Als Referenz wurden NaCl und KCl verwendet. Alle Daten von USP. * = Kristallbildung in der KCl-Referenzlösung; es wurde nur die Wasseraktivität der NaCl-Referenz gewertet.

| # | NaCl (Ref.) | Fehler | KCl (Ref.) | Fehler | FeCl ₂ | Fehler | KCl | Fehler | ϕ (exp.) | Fehler | ϕ (ber.) | Abw. |
|----|-------------|--------|------------|--------|-------------------|--------|--------|--------|---------------|--------|---------------|--------|
| 33 | 2,3985 | 0,0018 | 2,6056 | 0,0016 | 0,8911 | 0,0005 | 0,9813 | 0,0005 | 1,045 | 0,001 | 1,039 | -0,006 |
| 34 | 2,3985 | 0,0018 | 2,6056 | 0,0016 | 1,0208 | 0,0005 | 0,7229 | 0,0004 | 1,075 | 0,001 | 1,070 | -0,005 |
| 35 | 2,3985 | 0,0018 | 2,6056 | 0,0016 | 1,1448 | 0,0006 | 0,4703 | 0,0002 | 1,107 | 0,001 | 1,104 | -0,004 |
| 36 | 2,3985 | 0,0018 | 2,6056 | 0,0016 | 1,2592 | 0,0006 | 0,2295 | 0,0001 | 1,144 | 0,001 | 1,140 | -0,004 |
| 37 | 3,3571 | 0,0029 | 3,7442 | 0,0024 | 0,2275 | 0,0001 | 3,3388 | 0,0017 | 0,978 | 0,002 | 0,971 | -0,007 |
| 38 | 3,3571 | 0,0029 | 3,7442 | 0,0024 | 0,4452 | 0,0002 | 2,9403 | 0,0015 | 0,997 | 0,002 | 0,990 | -0,007 |
| 39 | 3,3571 | 0,0029 | 3,7442 | 0,0024 | 0,6572 | 0,0003 | 2,5350 | 0,0013 | 1,022 | 0,002 | 1,015 | -0,007 |
| 40 | 3,3571 | 0,0029 | 3,7442 | 0,0024 | 0,8601 | 0,0004 | 2,1312 | 0,0011 | 1,052 | 0,002 | 1,046 | -0,005 |
| 41 | 3,3571 | 0,0029 | 3,7442 | 0,0024 | 1,0521 | 0,0005 | 1,7401 | 0,0009 | 1,084 | 0,002 | 1,082 | -0,002 |
| 42 | 3,3571 | 0,0029 | 3,7442 | 0,0024 | 1,2327 | 0,0006 | 1,3574 | 0,0007 | 1,122 | 0,002 | 1,123 | 0,001 |
| 43 | 3,3571 | 0,0029 | 3,7442 | 0,0024 | 1,3988 | 0,0007 | 0,9906 | 0,0005 | 1,165 | 0,002 | 1,167 | 0,002 |
| 44 | 3,3571 | 0,0029 | 3,7442 | 0,0024 | 1,5515 | 0,0008 | 0,6374 | 0,0003 | 1,214 | 0,002 | 1,214 | 0,000 |
| 45 | 3,3571 | 0,0029 | 3,7442 | 0,0024 | 1,6906 | 0,0009 | 0,3082 | 0,0002 | 1,265 | 0,002 | 1,263 | -0,002 |
| 46 | 4,2236 | 0,0031 | * | | 0,2929 | 0,0001 | 4,2976 | 0,0022 | 1,011 | 0,001 | 1,004 | -0,007 |
| 47 | 4,2236 | 0,0031 | * | | 0,5712 | 0,0003 | 3,7728 | 0,0020 | 1,034 | 0,001 | 1,027 | -0,008 |
| 48 | 4,2236 | 0,0031 | * | | 0,8405 | 0,0004 | 3,2424 | 0,0017 | 1,063 | 0,002 | 1,057 | -0,006 |

Tab. 10.13 Osmotische Koeffizienten im System Fe(II)-K-Cl-H₂O. Alle Konzentrationen in [mol / kg H₂O]. Als Referenz wurden NaCl und KCl verwendet. Alle Daten von USP. * = Kristallbildung in der KCl-Referenzlösung; es wurde nur die Wasseraktivität der NaCl-Referenz gewertet.

| # | NaCl (Ref.) | Fehler | KCl (Ref.) | Fehler | FeCl ₂ | Fehler | KCl | Fehler | ϕ (exp.) | Fehler | ϕ (ber.) | Abw. |
|----|-------------|--------|------------|--------|-------------------|--------|--------|--------|---------------|--------|---------------|--------|
| 49 | 4,2236 | 0,0031 | * | | 1,0951 | 0,0006 | 2,7135 | 0,0014 | 1,099 | 0,002 | 1,096 | -0,004 |
| 50 | 4,2236 | 0,0031 | * | | 1,3315 | 0,0007 | 2,2022 | 0,0011 | 1,140 | 0,002 | 1,141 | 0,000 |
| 51 | 4,2236 | 0,0031 | * | | 1,5485 | 0,0008 | 1,7051 | 0,0009 | 1,189 | 0,002 | 1,191 | 0,002 |
| 52 | 4,2236 | 0,0031 | * | | 1,7430 | 0,0009 | 1,2343 | 0,0006 | 1,244 | 0,002 | 1,246 | 0,002 |
| 53 | 4,2236 | 0,0031 | * | | 1,9197 | 0,0010 | 0,7886 | 0,0004 | 1,306 | 0,002 | 1,305 | -0,001 |
| 54 | 4,2236 | 0,0031 | * | | 2,0769 | 0,0011 | 0,3786 | 0,0002 | 1,371 | 0,002 | 1,366 | -0,004 |
| 55 | 5,0449 | 0,0037 | * | | 1,6147 | 0,0008 | 2,6705 | 0,0014 | 1,184 | 0,002 | 1,189 | 0,005 |
| 56 | 5,0449 | 0,0037 | * | | 1,8667 | 0,0009 | 2,0555 | 0,0011 | 1,242 | 0,002 | 1,249 | 0,008 |
| 57 | 5,0449 | 0,0037 | * | | 2,0880 | 0,0011 | 1,4786 | 0,0008 | 1,308 | 0,002 | 1,315 | 0,007 |
| 58 | 5,0449 | 0,0037 | * | | 2,2842 | 0,0012 | 0,9384 | 0,0005 | 1,381 | 0,002 | 1,385 | 0,004 |
| 59 | 5,0449 | 0,0037 | * | | 2,4525 | 0,0012 | 0,4471 | 0,0002 | 1,461 | 0,002 | 1,457 | -0,004 |

Tab. 10.14 Löslichkeitsdaten für das System Fe(II)-K-Cl-H₂O. Für jeden Datenpunkt ist die dazugehörige Labornummer angegeben. Lösungen im Gleichgewicht mit FeCl₂ · 4H₂O wurden bei der Berechnung der Pitzer-Parameter nicht berücksichtigt.

| FeCl ₂ | Fehler | KCl | Fehler | Phase | lnK | lnK ber. | Abw. | Ref. |
|-------------------|--------|------|--------|-------|--------|----------|-------|---------|
| 4,66 | 0,04 | 2,11 | 0,03 | KCl | 2,0721 | 2,14 | 0,07 | 23620 |
| 4,33 | 0,01 | 2,11 | 0,04 | KCl | 2,0721 | 2,16 | 0,09 | 23621 |
| 3,72 | 0,03 | 2,08 | 0,02 | KCl | 2,0721 | 2,13 | 0,06 | 23622 |
| 3,29 | 0,03 | 2,17 | 0,02 | KCl | 2,0721 | 2,12 | 0,05 | 23623 |
| 2,90 | 0,02 | 2,24 | 0,04 | KCl | 2,0721 | 2,07 | 0,00 | 23624 |
| 2,50 | 0,02 | 2,39 | 0,05 | KCl | 2,0721 | 2,05 | -0,03 | 23625 |
| 2,08 | 0,01 | 2,64 | 0,04 | KCl | 2,0721 | 2,04 | -0,04 | 23626 |
| 1,27 | 0,01 | 3,30 | 0,05 | KCl | 2,0721 | 2,02 | -0,05 | 23628 |
| 0,96 | 0,00 | 3,52 | 0,02 | KCl | 2,0721 | 1,98 | -0,09 | 23629 |
| 0,68 | 0,00 | 3,96 | 0,04 | KCl | 2,0721 | 2,05 | -0,02 | 23630 |
| 0,30 | 0,00 | 4,48 | 0,05 | KCl | 2,0721 | 2,09 | 0,02 | 23631 |
| 5,73 | 0,04 | 2,29 | 0,02 | KCl | 2,0721 | 1,99 | -0,08 | 24923/1 |
| 5,66 | 0,02 | 2,28 | 0,03 | KCl | 2,0721 | 2,01 | -0,06 | 24924/1 |
| 5,19 | 0,02 | 2,20 | 0,00 | KCl | 2,0721 | 2,10 | 0,03 | 24925/1 |
| 5,30 | 0,02 | 2,20 | 0,01 | KCl | 2,0721 | 2,08 | 0,01 | 24926/1 |

Tab. 10.15 Löslichkeitsdaten für das System Fe(II)-K-SO₄-H₂O. Für Daten aus der GRS sind Labornummern angegeben. Alle Konzentrationen in [mol / kg H₂O].

| FeSO ₄ | Fehler | K ₂ SO ₄ | Fehler | Phase | lnK | lnK ber. | Abw. | Ref. |
|-------------------|--------|--------------------------------|--------|-------|---------|----------|--------|-------|
| 0,190 | 0,001 | 0,70 | 0,02 | K2SO4 | -4,0901 | -4,139 | -0,049 | 25904 |
| 0,300 | 0,001 | 0,73 | 0,01 | K2SO4 | -4,0901 | -4,088 | 0,002 | 25905 |
| 0,396 | 0,004 | 0,74 | 0,02 | K2SO4 | -4,0901 | -4,089 | 0,001 | 25906 |
| 0,451 | 0,003 | 0,75 | 0,01 | K2SO4 | -4,0901 | -4,081 | 0,010 | 25907 |
| 0,526 | 0,009 | 0,757 | 0,004 | K2SO4 | -4,0901 | -4,086 | 0,004 | 25908 |

Tab. 10.16 Osmotische Koeffizienten im System Fe(II)-Mg-Cl-H₂O. Alle Konzentrationen in [mol/kg H₂O]. Alle Daten von USP.
Als Referenz diente CaCl₂.

| # | Ref. | Fehler | FeCl ₂ | Fehler | MgCl ₂ | Fehler | φ (exp.) | Fehler | φ (ber.) | Abw. |
|----|--------|--------|-------------------|---------|-------------------|--------|----------|--------|----------|--------|
| 1 | 0,9378 | 0,0008 | 0,0914 | 0,00005 | 0,8089 | 0,0006 | 1,074 | 0,002 | 1,072 | -0,002 |
| 2 | 0,9378 | 0,0008 | 0,1846 | 0,0001 | 0,7182 | 0,0005 | 1,071 | 0,002 | 1,071 | 0,000 |
| 3 | 0,9378 | 0,0008 | 0,2780 | 0,0001 | 0,6271 | 0,0005 | 1,069 | 0,002 | 1,069 | 0,001 |
| 4 | 0,9378 | 0,0008 | 0,3715 | 0,0002 | 0,5359 | 0,0004 | 1,066 | 0,002 | 1,067 | 0,001 |
| 5 | 0,9378 | 0,0008 | 0,4647 | 0,0002 | 0,4461 | 0,0003 | 1,062 | 0,002 | 1,064 | 0,002 |
| 6 | 0,9378 | 0,0008 | 0,5581 | 0,0003 | 0,3555 | 0,0003 | 1,059 | 0,002 | 1,060 | 0,002 |
| 7 | 0,9378 | 0,0008 | 0,6510 | 0,0003 | 0,2656 | 0,0002 | 1,055 | 0,002 | 1,056 | 0,001 |
| 8 | 0,9378 | 0,0008 | 0,7426 | 0,0004 | 0,1764 | 0,0001 | 1,052 | 0,002 | 1,051 | -0,001 |
| 9 | 0,9378 | 0,0008 | 0,8342 | 0,0004 | 0,0871 | 0,0001 | 1,050 | 0,002 | 1,046 | -0,004 |
| 10 | 0,9922 | 0,0009 | 0,0964 | 0,0000 | 0,8530 | 0,0006 | 1,094 | 0,002 | 1,089 | -0,005 |
| 11 | 0,9922 | 0,0009 | 0,1948 | 0,0001 | 0,7579 | 0,0006 | 1,091 | 0,002 | 1,088 | -0,003 |
| 12 | 0,9922 | 0,0009 | 0,2935 | 0,0001 | 0,6619 | 0,0005 | 1,087 | 0,002 | 1,086 | -0,001 |
| 13 | 0,9922 | 0,0009 | 0,3926 | 0,0002 | 0,5662 | 0,0004 | 1,084 | 0,002 | 1,084 | 0,000 |
| 14 | 0,9922 | 0,0009 | 0,4911 | 0,0002 | 0,4714 | 0,0004 | 1,079 | 0,002 | 1,081 | 0,002 |
| 15 | 0,9922 | 0,0009 | 0,5899 | 0,0003 | 0,3758 | 0,0003 | 1,076 | 0,002 | 1,077 | 0,002 |
| 16 | 0,9922 | 0,0009 | 0,6881 | 0,0003 | 0,2807 | 0,0002 | 1,072 | 0,002 | 1,073 | 0,001 |
| 17 | 0,9922 | 0,0009 | 0,7853 | 0,0004 | 0,1866 | 0,0001 | 1,069 | 0,002 | 1,068 | -0,001 |

Tab. 10.16 Osmotische Koeffizienten im System Fe(II)-Mg-Cl-H₂O. Alle Konzentrationen in [mol/kg H₂O]. Alle Daten von USP.
Als Referenz diente CaCl₂.

| # | Ref. | Fehler | FeCl ₂ | Fehler | MgCl ₂ | Fehler | ϕ (exp.) | Fehler | ϕ (ber.) | Abw. |
|----|--------|--------|-------------------|--------|-------------------|--------|---------------|--------|---------------|--------|
| 18 | 0,9922 | 0,0009 | 0,8825 | 0,0004 | 0,0922 | 0,0001 | 1,066 | 0,002 | 1,062 | -0,003 |
| 19 | 1,1818 | 0,0013 | 0,1144 | 0,0001 | 1,0122 | 0,0008 | 1,158 | 0,003 | 1,153 | -0,005 |
| 20 | 1,1818 | 0,0013 | 0,2313 | 0,0001 | 0,8998 | 0,0007 | 1,154 | 0,002 | 1,152 | -0,002 |
| 21 | 1,1818 | 0,0013 | 0,3487 | 0,0002 | 0,7865 | 0,0006 | 1,150 | 0,002 | 1,149 | 0,000 |
| 22 | 1,1818 | 0,0013 | 0,4664 | 0,0002 | 0,6726 | 0,0005 | 1,146 | 0,002 | 1,146 | 0,000 |
| 23 | 1,1818 | 0,0013 | 0,5832 | 0,0003 | 0,5598 | 0,0004 | 1,142 | 0,002 | 1,142 | 0,000 |
| 24 | 1,1818 | 0,0013 | 0,7011 | 0,0004 | 0,4466 | 0,0003 | 1,137 | 0,002 | 1,138 | 0,001 |
| 25 | 1,1818 | 0,0013 | 0,8188 | 0,0004 | 0,3341 | 0,0003 | 1,132 | 0,002 | 1,133 | 0,001 |
| 26 | 1,1818 | 0,0013 | 0,9351 | 0,0005 | 0,2222 | 0,0002 | 1,128 | 0,002 | 1,128 | 0,000 |
| 27 | 1,1818 | 0,0013 | 1,0519 | 0,0005 | 0,1099 | 0,0001 | 1,123 | 0,002 | 1,122 | -0,002 |
| 28 | 1,4278 | 0,0011 | 0,1377 | 0,0001 | 1,2177 | 0,0009 | 1,245 | 0,002 | 1,241 | -0,004 |
| 29 | 1,4278 | 0,0011 | 0,2783 | 0,0001 | 1,0830 | 0,0008 | 1,240 | 0,002 | 1,238 | -0,002 |
| 30 | 1,4278 | 0,0011 | 0,4200 | 0,0002 | 0,9473 | 0,0007 | 1,235 | 0,002 | 1,234 | -0,001 |
| 31 | 1,4278 | 0,0011 | 0,5623 | 0,0003 | 0,8110 | 0,0006 | 1,229 | 0,002 | 1,229 | 0,000 |
| 32 | 1,4278 | 0,0011 | 0,7037 | 0,0004 | 0,6755 | 0,0005 | 1,224 | 0,002 | 1,224 | 0,000 |
| 33 | 1,4278 | 0,0011 | 0,8465 | 0,0004 | 0,5393 | 0,0004 | 1,218 | 0,002 | 1,218 | 0,000 |
| 34 | 1,4278 | 0,0011 | 0,9899 | 0,0005 | 0,4039 | 0,0003 | 1,211 | 0,002 | 1,213 | 0,002 |

Tab. 10.16 Osmotische Koeffizienten im System Fe(II)-Mg-Cl-H₂O. Alle Konzentrationen in [mol/kg H₂O]. Alle Daten von USP.
Als Referenz diente CaCl₂.

| # | Ref. | Fehler | FeCl ₂ | Fehler | MgCl ₂ | Fehler | φ (exp.) | Fehler | φ (ber.) | Abw. |
|----|--------|--------|-------------------|--------|-------------------|--------|----------|--------|----------|--------|
| 35 | 1,4278 | 0,0011 | 1,1311 | 0,0006 | 0,2687 | 0,0002 | 1,206 | 0,002 | 1,206 | 0,000 |
| 36 | 1,4278 | 0,0011 | 1,2730 | 0,0006 | 0,1330 | 0,0001 | 1,201 | 0,002 | 1,199 | -0,002 |
| 37 | 1,8829 | 0,0013 | 0,1805 | 0,0001 | 1,5969 | 0,0012 | 1,416 | 0,003 | 1,413 | -0,003 |
| 38 | 1,8829 | 0,0013 | 0,3655 | 0,0002 | 1,4222 | 0,0011 | 1,408 | 0,002 | 1,405 | -0,003 |
| 39 | 1,8829 | 0,0013 | 0,5528 | 0,0003 | 1,2467 | 0,0009 | 1,399 | 0,002 | 1,397 | -0,002 |
| 40 | 1,8829 | 0,0013 | 0,7413 | 0,0004 | 1,0691 | 0,0008 | 1,391 | 0,002 | 1,388 | -0,003 |
| 41 | 1,8829 | 0,0013 | 0,9291 | 0,0005 | 0,8919 | 0,0007 | 1,382 | 0,002 | 1,379 | -0,004 |
| 42 | 1,8829 | 0,0013 | 1,1201 | 0,0006 | 0,7135 | 0,0005 | 1,373 | 0,002 | 1,370 | -0,003 |
| 43 | 1,8829 | 0,0013 | 1,3113 | 0,0007 | 0,5350 | 0,0004 | 1,364 | 0,002 | 1,361 | -0,002 |
| 44 | 1,8829 | 0,0013 | 1,5011 | 0,0008 | 0,3566 | 0,0003 | 1,355 | 0,002 | 1,352 | -0,003 |
| 45 | 1,8829 | 0,0013 | 1,6929 | 0,0009 | 0,1768 | 0,0001 | 1,346 | 0,002 | 1,343 | -0,004 |
| 46 | 2,3591 | 0,0017 | 0,2254 | 0,0001 | 1,9937 | 0,0015 | 1,610 | 0,003 | 1,602 | -0,008 |
| 47 | 2,3591 | 0,0017 | 0,4573 | 0,0002 | 1,7792 | 0,0013 | 1,597 | 0,003 | 1,587 | -0,011 |
| 48 | 2,3591 | 0,0017 | 0,6930 | 0,0004 | 1,5628 | 0,0012 | 1,584 | 0,003 | 1,572 | -0,012 |
| 49 | 2,3591 | 0,0017 | 0,9310 | 0,0005 | 1,3427 | 0,0010 | 1,571 | 0,003 | 1,556 | -0,015 |
| 50 | 2,3591 | 0,0017 | 1,1701 | 0,0006 | 1,1232 | 0,0008 | 1,558 | 0,003 | 1,542 | -0,016 |
| 51 | 2,3591 | 0,0017 | 1,4149 | 0,0007 | 0,9013 | 0,0007 | 1,542 | 0,003 | 1,529 | -0,014 |

Tab. 10.16 Osmotische Koeffizienten im System Fe(II)-Mg-Cl-H₂O. Alle Konzentrationen in [mol/kg H₂O]. Alle Daten von USP.
Als Referenz diente CaCl₂.

| # | Ref. | Fehler | FeCl ₂ | Fehler | MgCl ₂ | Fehler | φ (exp.) | Fehler | φ (ber.) | Abw. |
|----|--------|--------|-------------------|--------|-------------------|--------|----------|--------|----------|--------|
| 52 | 2,3591 | 0,0017 | 1,6590 | 0,0008 | 0,6768 | 0,0005 | 1,530 | 0,003 | 1,515 | -0,015 |
| 53 | 2,3591 | 0,0017 | 1,9035 | 0,0010 | 0,4522 | 0,0003 | 1,517 | 0,003 | 1,502 | -0,015 |
| 54 | 2,3591 | 0,0017 | 2,1518 | 0,0011 | 0,2248 | 0,0002 | 1,503 | 0,003 | 1,490 | -0,014 |
| 55 | 2,9006 | 0,0020 | 0,2766 | 0,0001 | 2,4473 | 0,0018 | 1,845 | 0,004 | 1,827 | -0,018 |
| 56 | 2,9006 | 0,0020 | 0,5636 | 0,0003 | 2,1927 | 0,0016 | 1,823 | 0,003 | 1,802 | -0,021 |
| 57 | 2,9006 | 0,0020 | 0,8563 | 0,0004 | 1,9311 | 0,0014 | 1,803 | 0,003 | 1,776 | -0,026 |
| 58 | 2,9006 | 0,0020 | 1,1555 | 0,0006 | 1,6666 | 0,0013 | 1,780 | 0,003 | 1,752 | -0,028 |
| 59 | 2,9006 | 0,0020 | 1,4587 | 0,0007 | 1,4003 | 0,0011 | 1,757 | 0,003 | 1,730 | -0,027 |
| 60 | 2,9006 | 0,0020 | 1,7663 | 0,0009 | 1,1252 | 0,0008 | 1,738 | 0,003 | 1,708 | -0,030 |
| 61 | 2,9006 | 0,0020 | 2,0797 | 0,0011 | 0,8484 | 0,0006 | 1,716 | 0,003 | 1,687 | -0,029 |
| 62 | 2,9006 | 0,0020 | 2,3939 | 0,0012 | 0,5688 | 0,0004 | 1,696 | 0,003 | 1,668 | -0,028 |
| 63 | 2,9006 | 0,0020 | 2,7156 | 0,0014 | 0,2836 | 0,0002 | 1,675 | 0,003 | 1,651 | -0,025 |
| 64 | 3,4140 | 0,0023 | 0,3258 | 0,0002 | 2,8822 | 0,0022 | 2,068 | 0,004 | 2,047 | -0,021 |
| 65 | 3,4140 | 0,0023 | 0,6667 | 0,0003 | 2,5939 | 0,0019 | 2,034 | 0,004 | 2,011 | -0,023 |
| 66 | 3,4140 | 0,0023 | 1,0172 | 0,0005 | 2,2940 | 0,0017 | 2,003 | 0,004 | 1,975 | -0,029 |
| 67 | 3,4140 | 0,0023 | 1,3789 | 0,0007 | 1,9888 | 0,0015 | 1,970 | 0,004 | 1,940 | -0,029 |
| 68 | 3,4140 | 0,0023 | 1,7452 | 0,0009 | 1,6753 | 0,0013 | 1,939 | 0,003 | 1,906 | -0,033 |

Tab. 10.16 Osmotische Koeffizienten im System Fe(II)-Mg-Cl-H₂O. Alle Konzentrationen in [mol/kg H₂O]. Alle Daten von USP.
Als Referenz diente CaCl₂.

| # | Ref. | Fehler | FeCl ₂ | Fehler | MgCl ₂ | Fehler | ϕ (exp.) | Fehler | ϕ (ber.) | Abw. |
|----|--------|--------|-------------------|--------|-------------------|--------|---------------|--------|---------------|--------|
| 69 | 3,4140 | 0,0023 | 2,1252 | 0,0011 | 1,3539 | 0,0010 | 1,907 | 0,003 | 1,875 | -0,032 |
| 70 | 3,4140 | 0,0023 | 2,5128 | 0,0013 | 1,0251 | 0,0008 | 1,875 | 0,003 | 1,845 | -0,030 |
| 71 | 3,4140 | 0,0023 | 2,9032 | 0,0015 | 0,6897 | 0,0005 | 1,846 | 0,003 | 1,817 | -0,029 |
| 72 | 3,4140 | 0,0023 | 3,3077 | 0,0017 | 0,3455 | 0,0003 | 1,816 | 0,003 | 1,793 | -0,023 |
| 73 | 4,3030 | 0,0033 | 0,4108 | 0,0002 | 3,6341 | 0,0027 | 2,449 | 0,005 | 2,436 | -0,013 |
| 74 | 4,3030 | 0,0033 | 0,8477 | 0,0004 | 3,2981 | 0,0025 | 2,389 | 0,005 | 2,378 | -0,011 |
| 75 | 4,3030 | 0,0033 | 1,3063 | 0,0007 | 2,9460 | 0,0022 | 2,329 | 0,005 | 2,320 | -0,010 |
| 76 | 4,3030 | 0,0033 | 1,7863 | 0,0009 | 2,5764 | 0,0019 | 2,270 | 0,005 | 2,260 | -0,010 |
| 77 | 4,3030 | 0,0033 | 2,2825 | 0,0012 | 2,1910 | 0,0016 | 2,214 | 0,004 | 2,200 | -0,014 |
| 78 | 4,3030 | 0,0033 | 2,8059 | 0,0014 | 1,7875 | 0,0013 | 2,156 | 0,004 | 2,143 | -0,014 |
| 79 | 4,3030 | 0,0033 | 3,3462 | 0,0017 | 1,3652 | 0,0010 | 2,102 | 0,004 | 2,086 | -0,016 |
| 80 | 4,3030 | 0,0033 | 3,9036 | 0,0020 | 0,9274 | 0,0007 | 2,050 | 0,004 | 2,034 | -0,017 |
| 81 | 4,3030 | 0,0033 | 4,4864 | 0,0023 | 0,4686 | 0,0004 | 1,999 | 0,004 | 1,986 | -0,013 |

Tab. 10.17 Löslichkeitsdaten für das System Fe(II)-Mg-Cl-H₂O. Bei Daten der GRS werden Labornummern angegeben. Alle Konzentrationen in [mol / kg H₂O]. A = [46, B = [47]. Gleichgewichtsphase ist in allen Fällen FeCl₂·4H₂O.

| FeCl ₂ | Fehler | MgCl ₂ | Fehler | lnK (exp.) | lnK (ber.) | Abw. | Ref. |
|-------------------|--------|-------------------|--------|------------|------------|-------|-------|
| 1,159 | 0,002 | 4,460 | 0,003 | 6,94 | 7,11 | 0,17 | A |
| 1,165 | 0,002 | 4,662 | 0,003 | 6,94 | 7,26 | 0,32 | B |
| 1,232 | 0,006 | 4,248 | 0,019 | 6,94 | 7,04 | 0,10 | 23702 |
| 1,277 | 0,002 | 4,109 | 0,003 | 6,94 | 6,98 | 0,04 | B |
| 1,282 | 0,002 | 4,124 | 0,003 | 6,94 | 6,99 | 0,05 | A |
| 1,332 | 0,000 | 3,938 | 0,000 | 6,94 | 6,89 | -0,05 | 24789 |
| 1,472 | 0,008 | 3,861 | 0,034 | 6,94 | 6,99 | 0,05 | 23703 |
| 1,520 | 0,002 | 3,752 | 0,003 | 6,94 | 6,95 | 0,01 | A |
| 1,775 | 0,002 | 3,443 | 0,003 | 6,94 | 6,95 | 0,01 | A |
| 1,877 | 0,018 | 3,350 | 0,056 | 6,94 | 6,98 | 0,04 | 23704 |
| 2,142 | 0,002 | 2,941 | 0,003 | 6,94 | 6,87 | -0,07 | A |
| 2,623 | 0,002 | 2,229 | 0,002 | 6,94 | 6,67 | -0,27 | A |
| 2,867 | 0,016 | 2,278 | 0,019 | 6,94 | 6,97 | 0,03 | 23705 |
| 3,418 | 0,002 | 1,462 | 0,002 | 6,94 | 6,72 | -0,22 | A |
| 3,478 | 0,028 | 1,636 | 0,034 | 6,94 | 6,95 | 0,01 | 23706 |
| 4,093 | 0,051 | 1,090 | 0,008 | 6,94 | 7,01 | 0,07 | 23707 |
| 4,224 | 0,003 | 0,684 | 0,002 | 6,94 | 6,75 | -0,19 | A |
| 4,235 | 0,003 | 0,840 | 0,018 | 6,94 | 6,91 | -0,03 | 23708 |
| 4,668 | 0,019 | 0,496 | 0,003 | 6,94 | 6,99 | 0,05 | 23709 |
| 4,936 | 0,036 | 0,316 | 0,006 | 6,94 | 7,06 | 0,12 | 23710 |

Tab. 10.18 Löslichkeitsdaten für das System Fe(II)-Mg-SO₄-H₂O. Für Daten aus der GRS ist die Labornummer angegeben. A = [38]. Alle Konzentrationen in mol / kg H₂O. Gleichgewichtsphase ist in allen Fällen FeSO₄·7H₂O.

| FeSO ₄ | Fehler | MgSO ₄ | Fehler | lnK | lnK (ber.) | Abw. | Ref. |
|-------------------|--------|-------------------|--------|--------|------------|-------|-------|
| 0,693 | 0,001 | 2,268 | 0,011 | -5,17 | -5,26 | -0,09 | 23872 |
| 0,727 | 0,001 | 2,160 | 0,014 | -5,17 | -5,27 | -0,10 | 23869 |
| 0,737 | 0,001 | 2,273 | 0,038 | -5,17 | -5,17 | 0,00 | 23867 |
| 0,759 | 0,003 | 2,249 | 0,021 | -5,17 | -5,15 | 0,02 | 23868 |
| 0,870 | 0,002 | 2,163 | 0,003 | -5,17 | -5,03 | 0,14 | A |
| 0,905 | 0,011 | 1,881 | 0,010 | -5,17 | -5,18 | -0,01 | 23866 |
| 1,162 | 0,002 | 1,285 | 0,003 | -5,17 | -5,24 | -0,07 | A |
| 1,290 | 0,015 | 1,208 | 0,012 | -5,17 | -5,13 | 0,04 | 23865 |
| 1,359 | 0,002 | 1,007 | 0,003 | -5,17 | -5,18 | -0,01 | A |
| 1,398 | 0,010 | 1,024 | 0,008 | -5,17 | -5,13 | 0,04 | 23864 |
| 1,636 | 0,003 | 0,703 | 0,003 | -5,17 | -5,08 | 0,09 | 23863 |
| 1,701 | 0,017 | 0,513 | 0,002 | -5,17 | -5,13 | 0,04 | 23862 |
| 1,843 | 0,006 | 0,223 | 0,004 | -5,170 | -5,17 | 0,00 | 23861 |

Tab. 10.19 Osmotische Koeffizienten im System Fe(II)-Ca-Cl-H₂O. Alle Konzentrationen in mol/kg H₂O. Alle Daten von USP.
Als Referenz diente CaCl₂.

| # | CaCl ₂ (Ref.) | Fehler | FeCl ₂ | Fehler | CaCl ₂ | Fehler | ϕ (exp.) | Fehler | ϕ (ber.) | Abw. |
|----|-----------------------------|--------|-------------------|--------|-------------------|--------|---------------|--------|---------------|--------|
| 1 | 0,9378 | 0,0008 | 0,8358 | 0,0004 | 0,0891 | 0,0001 | 1,046 | 0,002 | 1,037 | -0,008 |
| 2 | 0,9378 | 0,0008 | 0,7459 | 0,0004 | 0,1802 | 0,0001 | 1,044 | 0,002 | 1,035 | -0,009 |
| 3 | 0,9378 | 0,0008 | 0,6543 | 0,0003 | 0,2734 | 0,0002 | 1,043 | 0,002 | 1,033 | -0,009 |
| 4 | 0,9378 | 0,0008 | 0,5622 | 0,0003 | 0,3669 | 0,0002 | 1,041 | 0,002 | 1,032 | -0,009 |
| 5 | 0,9378 | 0,0008 | 0,4694 | 0,0002 | 0,4609 | 0,0003 | 1,040 | 0,002 | 1,030 | -0,009 |
| 6 | 0,9378 | 0,0008 | 0,3747 | 0,0002 | 0,5571 | 0,0003 | 1,038 | 0,002 | 1,029 | -0,009 |
| 7 | 0,9378 | 0,0008 | 0,2814 | 0,0001 | 0,6522 | 0,0004 | 1,036 | 0,002 | 1,029 | -0,007 |
| 8 | 0,9378 | 0,0008 | 0,1875 | 0,0001 | 0,7477 | 0,0004 | 1,034 | 0,002 | 1,028 | -0,006 |
| 9 | 0,9378 | 0,0008 | 0,0932 | 0,0000 | 0,8434 | 0,0005 | 1,033 | 0,002 | 1,028 | -0,004 |
| 10 | 0,9922 | 0,0009 | 0,8832 | 0,0004 | 0,0942 | 0,0001 | 1,063 | 0,002 | 1,053 | -0,010 |
| 11 | 0,9922 | 0,0009 | 0,7887 | 0,0004 | 0,1905 | 0,0001 | 1,061 | 0,002 | 1,051 | -0,010 |
| 12 | 0,9922 | 0,0009 | 0,6918 | 0,0004 | 0,2890 | 0,0002 | 1,059 | 0,002 | 1,049 | -0,010 |
| 13 | 0,9922 | 0,0009 | 0,5946 | 0,0003 | 0,3881 | 0,0002 | 1,057 | 0,002 | 1,048 | -0,010 |
| 14 | 0,9922 | 0,0009 | 0,4967 | 0,0003 | 0,4878 | 0,0003 | 1,055 | 0,002 | 1,046 | -0,009 |
| 15 | 0,9922 | 0,0009 | 0,3968 | 0,0002 | 0,5899 | 0,0004 | 1,053 | 0,002 | 1,045 | -0,008 |
| 16 | 0,9922 | 0,0009 | 0,2978 | 0,0002 | 0,6903 | 0,0004 | 1,051 | 0,002 | 1,045 | -0,007 |

Tab. 10.19 Osmotische Koeffizienten im System Fe(II)-Ca-Cl-H₂O. Alle Konzentrationen in mol/kg H₂O. Alle Daten von USP.
Als Referenz diente CaCl₂.

| # | CaCl ₂ (Ref.) | Fehler | FeCl ₂ | Fehler | CaCl ₂ | Fehler | φ (exp.) | Fehler | φ (ber.) | Abw. |
|----|-----------------------------|--------|-------------------|--------|-------------------|--------|----------|--------|----------|--------|
| 17 | 0,9922 | 0,0009 | 0,1984 | 0,0001 | 0,7909 | 0,0005 | 1,050 | 0,002 | 1,044 | -0,006 |
| 18 | 0,9922 | 0,0009 | 0,0986 | 0,0001 | 0,8918 | 0,0005 | 1,049 | 0,002 | 1,044 | -0,005 |
| 19 | 1,1818 | 0,0013 | 1,0547 | 0,0005 | 0,1125 | 0,0001 | 1,118 | 0,002 | 1,112 | -0,006 |
| 20 | 1,1818 | 0,0013 | 0,9409 | 0,0005 | 0,2273 | 0,0001 | 1,117 | 0,002 | 1,109 | -0,008 |
| 21 | 1,1818 | 0,0013 | 0,8251 | 0,0004 | 0,3447 | 0,0002 | 1,116 | 0,002 | 1,106 | -0,009 |
| 22 | 1,1818 | 0,0013 | 0,7088 | 0,0004 | 0,4626 | 0,0003 | 1,114 | 0,002 | 1,105 | -0,010 |
| 23 | 1,1818 | 0,0013 | 0,5919 | 0,0003 | 0,5813 | 0,0003 | 1,112 | 0,002 | 1,103 | -0,009 |
| 24 | 1,1818 | 0,0013 | 0,4725 | 0,0002 | 0,7025 | 0,0004 | 1,111 | 0,002 | 1,102 | -0,009 |
| 25 | 1,1818 | 0,0013 | 0,3548 | 0,0002 | 0,8224 | 0,0005 | 1,109 | 0,002 | 1,102 | -0,007 |
| 26 | 1,1818 | 0,0013 | 0,2365 | 0,0001 | 0,9428 | 0,0006 | 1,107 | 0,002 | 1,102 | -0,005 |
| 27 | 1,1818 | 0,0013 | 0,1175 | 0,0001 | 1,0634 | 0,0006 | 1,105 | 0,002 | 1,102 | -0,003 |
| 28 | 1,4278 | 0,0011 | 1,2774 | 0,0006 | 0,1362 | 0,0001 | 1,194 | 0,002 | 1,188 | -0,006 |
| 29 | 1,4278 | 0,0011 | 1,1393 | 0,0006 | 0,2753 | 0,0002 | 1,193 | 0,002 | 1,185 | -0,008 |
| 30 | 1,4278 | 0,0011 | 0,9989 | 0,0005 | 0,4173 | 0,0002 | 1,192 | 0,002 | 1,182 | -0,010 |
| 31 | 1,4278 | 0,0011 | 0,8579 | 0,0004 | 0,5599 | 0,0003 | 1,191 | 0,002 | 1,180 | -0,010 |
| 32 | 1,4278 | 0,0011 | 0,7164 | 0,0004 | 0,7035 | 0,0004 | 1,189 | 0,002 | 1,179 | -0,009 |

Tab. 10.19 Osmotische Koeffizienten im System Fe(II)-Ca-Cl-H₂O. Alle Konzentrationen in mol/kg H₂O. Alle Daten von USP.
Als Referenz diente CaCl₂.

| # | CaCl ₂ (Ref.) | Fehler | FeCl ₂ | Fehler | CaCl ₂ | Fehler | φ (exp.) | Fehler | φ (ber.) | Abw. |
|----|-----------------------------|--------|-------------------|--------|-------------------|--------|----------|--------|----------|--------|
| 33 | 1,4278 | 0,0011 | 0,5716 | 0,0003 | 0,8499 | 0,0005 | 1,187 | 0,002 | 1,179 | -0,009 |
| 34 | 1,4278 | 0,0011 | 0,4291 | 0,0002 | 0,9948 | 0,0006 | 1,185 | 0,002 | 1,179 | -0,006 |
| 35 | 1,4278 | 0,0011 | 0,2858 | 0,0001 | 1,1395 | 0,0007 | 1,184 | 0,002 | 1,180 | -0,004 |
| 36 | 1,4278 | 0,0011 | 0,1420 | 0,0001 | 1,2852 | 0,0008 | 1,183 | 0,002 | 1,182 | -0,001 |
| 37 | 1,8829 | 0,0013 | 1,6999 | 0,0009 | 0,1813 | 0,0001 | 1,338 | 0,002 | 1,330 | -0,009 |
| 38 | 1,8829 | 0,0013 | 1,5149 | 0,0008 | 0,3660 | 0,0002 | 1,338 | 0,002 | 1,327 | -0,012 |
| 39 | 1,8829 | 0,0013 | 1,3271 | 0,0007 | 0,5545 | 0,0003 | 1,338 | 0,002 | 1,325 | -0,013 |
| 40 | 1,8829 | 0,0013 | 1,1388 | 0,0006 | 0,7432 | 0,0004 | 1,338 | 0,002 | 1,324 | -0,013 |
| 41 | 1,8829 | 0,0013 | 0,9499 | 0,0005 | 0,9328 | 0,0006 | 1,337 | 0,002 | 1,325 | -0,012 |
| 42 | 1,8829 | 0,0013 | 0,7573 | 0,0004 | 1,1260 | 0,0007 | 1,337 | 0,002 | 1,326 | -0,010 |
| 43 | 1,8829 | 0,0013 | 0,5680 | 0,0003 | 1,3165 | 0,0008 | 1,336 | 0,002 | 1,329 | -0,007 |
| 44 | 1,8829 | 0,0013 | 0,3778 | 0,0002 | 1,5061 | 0,0009 | 1,336 | 0,002 | 1,332 | -0,004 |
| 45 | 1,8829 | 0,0013 | 0,1875 | 0,0001 | 1,6965 | 0,0010 | 1,336 | 0,002 | 1,337 | 0,001 |
| 46 | 2,3591 | 0,0017 | 2,1653 | 0,0011 | 0,2310 | 0,0001 | 1,491 | 0,002 | 1,476 | -0,015 |
| 47 | 2,3591 | 0,0017 | 1,9265 | 0,0010 | 0,4655 | 0,0003 | 1,494 | 0,003 | 1,474 | -0,019 |
| 48 | 2,3591 | 0,0017 | 1,6850 | 0,0009 | 0,7040 | 0,0004 | 1,496 | 0,003 | 1,475 | -0,021 |

Tab. 10.19 Osmotische Koeffizienten im System Fe(II)-Ca-Cl-H₂O. Alle Konzentrationen in mol/kg H₂O. Alle Daten von USP.
Als Referenz diente CaCl₂.

| # | CaCl ₂ (Ref.) | Fehler | FeCl ₂ | Fehler | CaCl ₂ | Fehler | φ (exp.) | Fehler | φ (ber.) | Abw. |
|----|-----------------------------|--------|-------------------|--------|-------------------|--------|----------|--------|----------|--------|
| 49 | 2,3591 | 0,0017 | 1,4431 | 0,0007 | 0,9419 | 0,0006 | 1,498 | 0,003 | 1,476 | -0,022 |
| 50 | 2,3591 | 0,0017 | 1,2009 | 0,0006 | 1,1793 | 0,0007 | 1,501 | 0,003 | 1,479 | -0,022 |
| 51 | 2,3591 | 0,0017 | 0,9556 | 0,0005 | 1,4208 | 0,0008 | 1,503 | 0,003 | 1,484 | -0,019 |
| 52 | 2,3591 | 0,0017 | 0,7154 | 0,0004 | 1,6584 | 0,0010 | 1,505 | 0,003 | 1,491 | -0,014 |
| 53 | 2,3591 | 0,0017 | 0,4750 | 0,0002 | 1,8936 | 0,0011 | 1,508 | 0,003 | 1,498 | -0,010 |
| 54 | 2,3591 | 0,0017 | 0,2353 | 0,0001 | 2,1291 | 0,0013 | 1,511 | 0,003 | 1,507 | -0,004 |
| 55 | 2,9006 | 0,0020 | 2,7320 | 0,0014 | 0,2914 | 0,0002 | 1,662 | 0,003 | 1,635 | -0,027 |
| 56 | 2,9006 | 0,0020 | 2,4282 | 0,0012 | 0,5867 | 0,0004 | 1,667 | 0,003 | 1,638 | -0,029 |
| 57 | 2,9006 | 0,0020 | 2,1180 | 0,0011 | 0,8849 | 0,0005 | 1,673 | 0,003 | 1,642 | -0,031 |
| 58 | 2,9006 | 0,0020 | 1,8110 | 0,0009 | 1,1819 | 0,0007 | 1,679 | 0,003 | 1,649 | -0,030 |
| 59 | 2,9006 | 0,0020 | 1,5018 | 0,0008 | 1,4747 | 0,0009 | 1,688 | 0,003 | 1,657 | -0,031 |
| 60 | 2,9006 | 0,0020 | 1,1915 | 0,0006 | 1,7715 | 0,0011 | 1,696 | 0,003 | 1,667 | -0,029 |
| 61 | 2,9006 | 0,0020 | 0,8883 | 0,0005 | 2,0591 | 0,0012 | 1,705 | 0,003 | 1,679 | -0,026 |
| 62 | 2,9006 | 0,0020 | 0,5880 | 0,0003 | 2,3444 | 0,0014 | 1,713 | 0,003 | 1,692 | -0,021 |
| 63 | 2,9006 | 0,0020 | 0,2903 | 0,0001 | 2,6270 | 0,0016 | 1,722 | 0,003 | 1,708 | -0,014 |
| 64 | 3,4140 | 0,0023 | 3,3339 | 0,0017 | 0,3556 | 0,0002 | 1,798 | 0,003 | 1,778 | -0,020 |

Tab. 10.19 Osmotische Koeffizienten im System Fe(II)-Ca-Cl-H₂O. Alle Konzentrationen in mol/kg H₂O. Alle Daten von USP.
Als Referenz diente CaCl₂.

| # | CaCl ₂ (Ref.) | Fehler | FeCl ₂ | Fehler | CaCl ₂ | Fehler | φ (exp.) | Fehler | φ (ber.) | Abw. |
|----|-----------------------------|--------|-------------------|--------|-------------------|--------|----------|--------|----------|--------|
| 65 | 3,4140 | 0,0023 | 2,9509 | 0,0015 | 0,7130 | 0,0004 | 1,811 | 0,003 | 1,786 | -0,025 |
| 66 | 3,4140 | 0,0023 | 2,5652 | 0,0013 | 1,0717 | 0,0006 | 1,824 | 0,003 | 1,796 | -0,028 |
| 67 | 3,4140 | 0,0023 | 2,1832 | 0,0011 | 1,4248 | 0,0009 | 1,839 | 0,003 | 1,809 | -0,030 |
| 68 | 3,4140 | 0,0023 | 1,8049 | 0,0009 | 1,7724 | 0,0011 | 1,854 | 0,003 | 1,824 | -0,031 |
| 69 | 3,4140 | 0,0023 | 1,4257 | 0,0007 | 2,1197 | 0,0013 | 1,871 | 0,003 | 1,841 | -0,030 |
| 70 | 3,4140 | 0,0023 | 1,0585 | 0,0005 | 2,4537 | 0,0015 | 1,889 | 0,003 | 1,859 | -0,030 |
| 71 | 3,4140 | 0,0023 | 0,6975 | 0,0004 | 2,7809 | 0,0017 | 1,907 | 0,003 | 1,879 | -0,028 |

Tab. 10.19 Osmotische Koeffizienten im System Fe(II)-Ca-Cl-H₂O. Alle Konzentrationen in mol/kg H₂O. Alle Daten von USP.
Als Referenz diente CaCl₂.

| # | CaCl ₂ (Ref.) | Fehler | FeCl ₂ | Fehler | CaCl ₂ | Fehler | φ (exp.) | Fehler | φ (ber.) | Abw. |
|----|-----------------------------|--------|-------------------|--------|-------------------|--------|----------|--------|----------|--------|
| 72 | 3,4140 | 0,0023 | 0,3430 | 0,0002 | 3,1039 | 0,0019 | 1,924 | 0,003 | 1,901 | -0,023 |
| 73 | 4,3030 | 0,0033 | 4,5311 | 0,0023 | 0,4833 | 0,0003 | 1,975 | 0,004 | 1,971 | -0,004 |
| 74 | 4,3030 | 0,0033 | 3,9800 | 0,0020 | 0,9616 | 0,0006 | 2,004 | 0,004 | 2,000 | -0,004 |
| 75 | 4,3030 | 0,0033 | 3,4313 | 0,0017 | 1,4336 | 0,0009 | 2,036 | 0,004 | 2,032 | -0,004 |
| 76 | 4,3030 | 0,0033 | 2,8948 | 0,0015 | 1,8893 | 0,0011 | 2,070 | 0,004 | 2,065 | -0,006 |
| 77 | 4,3030 | 0,0033 | 2,3735 | 0,0012 | 2,3308 | 0,0014 | 2,106 | 0,004 | 2,099 | -0,006 |
| 78 | 4,3030 | 0,0033 | 1,8581 | 0,0009 | 2,7626 | 0,0017 | 2,144 | 0,004 | 2,135 | -0,009 |
| 79 | 4,3030 | 0,0033 | 1,3679 | 0,0007 | 3,1708 | 0,0019 | 2,182 | 0,004 | 2,170 | -0,012 |
| 80 | 4,3030 | 0,0033 | 0,8932 | 0,0005 | 3,5611 | 0,0021 | 2,224 | 0,004 | 2,204 | -0,019 |
| 81 | 4,3030 | 0,0033 | 0,4358 | 0,0002 | 3,9430 | 0,0024 | 2,262 | 0,004 | 2,242 | -0,021 |

Tab. 10.20 Löslichkeitsdaten für das System Fe(II)-Ca-Cl-H₂O. Für jeden Datenpunkt ist die dazugehörige Labornummer angegeben. Alle Konzentrationen in [mol / kg H₂O]. Gleichgewichtsphase ist in allen Fällen FeCl₂·4H₂O

| FeCl ₂ | Fehler | CaCl ₂ | Fehler | lnK | lnK (ber.) | Abw. | Referenz |
|-------------------|--------|-------------------|--------|------|------------|-------|-----------|
| 0,954 | 0,005 | 5,997 | 0,035 | 6,94 | 6,96 | 0,02 | GRS 23714 |
| 0,973 | 0,011 | 5,882 | 0,004 | 6,94 | 6,94 | 0,00 | GRS 25340 |
| 1,056 | 0,010 | 5,862 | 0,060 | 6,94 | 7,04 | 0,10 | GRS 25553 |
| 1,147 | 0,004 | 5,426 | 0,024 | 6,94 | 6,97 | 0,03 | GRS 23715 |
| 1,447 | 0,001 | 4,708 | 0,007 | 6,94 | 6,93 | -0,01 | GRS 23716 |
| 1,753 | 0,013 | 4,193 | 0,030 | 6,94 | 6,95 | 0,01 | GRS 23717 |
| 1,835 | 0,013 | 3,876 | 0,005 | 6,94 | 6,82 | -0,12 | GRS 25341 |
| 1,965 | 0,014 | 4,047 | 0,012 | 6,94 | 7,07 | 0,13 | GRS 25554 |
| 2,094 | 0,008 | 3,818 | 0,014 | 6,94 | 7,05 | 0,11 | GRS 23718 |
| 2,539 | 0,024 | 3,268 | 0,027 | 6,94 | 7,11 | 0,17 | GRS 23719 |
| 2,972 | 0,010 | 2,807 | 0,007 | 6,94 | 7,18 | 0,24 | GRS 23720 |
| 3,113 | 0,046 | 2,323 | 0,007 | 6,94 | 6,96 | 0,02 | GRS 25342 |
| 3,126 | 0,013 | 2,249 | 0,011 | 6,94 | 6,91 | -0,03 | GRS 25555 |
| 3,302 | 0,028 | 2,213 | 0,024 | 6,94 | 7,05 | 0,11 | GRS 23721 |
| 3,651 | 0,014 | 1,621 | 0,007 | 6,94 | 6,91 | -0,03 | GRS 23722 |
| 4,074 | 0,031 | 1,041 | 0,005 | 6,94 | 6,84 | -0,10 | GRS 25556 |
| 4,102 | 0,038 | 1,074 | 0,010 | 6,94 | 6,90 | -0,04 | GRS 23723 |
| 4,199 | 0,026 | 1,130 | 0,005 | 6,94 | 7,03 | 0,09 | GRS 25343 |
| 4,242 | 0,061 | 0,815 | 0,001 | 6,94 | 6,82 | -0,12 | GRS 25551 |
| 4,338 | 0,010 | 0,850 | 0,003 | 6,94 | 6,93 | -0,01 | GRS 25337 |
| 4,695 | 0,025 | 0,561 | 0,003 | 6,94 | 7,02 | 0,08 | GRS 25338 |
| 4,921 | 0,050 | 0,248 | 0,002 | 6,94 | 6,97 | 0,03 | GRS 25339 |
| 4,938 | 0,032 | 0,219 | 0,002 | 6,94 | 6,97 | 0,03 | GRS 25552 |

Tab. 10.21 Löslichkeitsdaten für das System Fe(II)-Ca-SO₄-H₂O. Für jeden Datenpunkt ist die dazugehörige Labornummer angegeben. Alle Konzentrationen in [mol / kg H₂O]. Gleichgewichtsphase ist in allen Fällen CaSO₄·2H₂O

| FeSO ₄ | Fehler | CaSO ₄ | Fehler | lnK | lnK (ber.) | Abw. | Referenz |
|-------------------|--------|-------------------|--------|---------|------------|--------|-------------|
| 0,0071 | 0,0001 | 0,0128 | 0,0002 | -10,547 | -10,654 | -0,107 | GRS 22206/1 |
| 0,1019 | 0,0014 | 0,0111 | 0,0002 | -10,547 | -10,579 | -0,032 | GRS 22208/1 |
| 0,3015 | 0,0026 | 0,0121 | 0,0001 | -10,547 | -10,496 | 0,051 | GRS 22209/1 |
| 0,5187 | 0,0027 | 0,0130 | 0,0001 | -10,547 | -10,443 | 0,104 | GRS 22210/1 |
| 0,7280 | 0,0071 | 0,0146 | 0,0002 | -10,547 | -10,336 | 0,211 | GRS 22211/1 |
| 1,0134 | 0,0122 | 0,0143 | 0,0002 | -10,547 | -10,341 | 0,206 | GRS 22212/1 |
| 1,2285 | 0,0101 | 0,0152 | 0,0001 | -10,547 | -10,254 | 0,293 | GRS 22213/1 |
| 1,4404 | 0,0052 | 0,0144 | 0,0001 | -10,547 | -10,269 | 0,278 | GRS 22214/1 |
| 1,6655 | 0,0161 | 0,0144 | 0,0002 | -10,547 | -10,214 | 0,333 | GRS 22215/1 |
| 1,8909 | 0,0284 | 0,0138 | 0,0003 | -10,547 | -10,186 | 0,361 | GRS 22216/1 |

Tab. 10.22 Löslichkeitsdaten für das System Fe(II)-Cl-SO₄-H₂O. A = [37]. Für Daten aus der GRS sind die Labornummern angegeben. Alle Konzentrationen in [mol/kg H₂O]. Koexistenzpunkt für zwei Mineralphasen in **Fettdruck**.

| # | FeCl ₂ | Fehler | FeSO ₄ | Fehler | Phase | lnK | lnK (ber.) | Abw. | Ref. |
|----|-------------------|--------|-------------------|--------|--------------------------------------|-------|------------|-------|-------|
| 1 | 0,164 | 0,010 | 1,783 | 0,018 | FeSO ₄ ·7H ₂ O | -5,17 | -5,19 | -0,02 | 24250 |
| 2 | 0,212 | 0,012 | 1,757 | 0,021 | FeSO ₄ ·7H ₂ O | -5,17 | -5,17 | 0,00 | 24249 |
| 3 | 0,543 | 0,004 | 1,442 | 0,007 | FeSO ₄ ·7H ₂ O | -5,17 | -5,18 | -0,01 | 24248 |
| 4 | 0,586 | 0,001 | 1,401 | 0,001 | FeSO ₄ ·7H ₂ O | -5,17 | -5,19 | -0,02 | A |
| 5 | 0,773 | 0,001 | 1,261 | 0,001 | FeSO ₄ ·7H ₂ O | -5,17 | -5,19 | -0,02 | A |
| 6 | 0,869 | 0,013 | 1,235 | 0,016 | FeSO ₄ ·7H ₂ O | -5,17 | -5,15 | 0,02 | 24247 |
| 7 | 1,018 | 0,006 | 1,171 | 0,004 | FeSO ₄ ·7H ₂ O | -5,17 | -5,11 | 0,06 | 24246 |
| 8 | 1,565 | 0,015 | 0,910 | 0,010 | FeSO ₄ ·7H ₂ O | -5,17 | -5,10 | 0,07 | 24245 |
| 9 | 1,664 | 0,002 | 0,786 | 0,001 | FeSO ₄ ·7H ₂ O | -5,17 | -5,22 | -0,05 | A |
| 10 | 1,920 | 0,018 | 0,746 | 0,015 | FeSO ₄ ·7H ₂ O | -5,17 | -5,16 | 0,01 | 24244 |
| 11 | 2,034 | 0,015 | 0,696 | 0,006 | FeSO ₄ ·7H ₂ O | -5,17 | -5,19 | -0,02 | 24243 |

Tab. 10.22 Löslichkeitsdaten für das System Fe(II)-Cl-SO₄-H₂O. A = [37]. Für Daten aus der GRS sind die Labornummern angegeben. Alle Konzentrationen in [mol/kg H₂O]. Koexistenzpunkt für zwei Mineralphasen in **Fettdruck**.

| # | FeCl ₂ | Fehler | FeSO ₄ | Fehler | Phase | lnK | lnK (ber.) | Abw. | Ref. |
|-----------|-------------------|--------------|-------------------|--------------|---|--------------|--------------|--------------|--------------|
| 12 | 2,072 | 0,002 | 0,637 | 0,001 | FeSO ₄ ·7H ₂ O | -5,17 | -5,27 | -0,10 | A |
| 13 | 2,585 | 0,024 | 0,559 | 0,015 | FeSO ₄ ·7H ₂ O | -5,17 | -5,23 | -0,06 | 24242 |
| 14 | 3,021 | 0,016 | 0,473 | 0,003 | FeSO ₄ ·7H ₂ O | -5,17 | -5,29 | -0,12 | 24241 |
| 15 | 3,455 | 0,023 | 0,428 | 0,007 | FeSO ₄ ·7H ₂ O | -5,17 | -5,31 | -0,14 | 24240 |
| 16 | 3,685 | 0,002 | 0,474 | 0,001 | FeSO ₄ ·7H ₂ O | -5,17 | -5,16 | 0,01 | A |
| 17 | 4,199 | 0,011 | 0,461 | 0,009 | FeSO ₄ ·7H ₂ O | -5,17 | -5,14 | 0,03 | 24239 |
| 18 | 4,644 | 0,024 | 0,458 | 0,001 | FeSO ₄ ·7H ₂ O | -5,17 | -5,11 | 0,06 | 24790 |
| 19 | 4,732 | 0,039 | 0,448 | 0,005 | FeSO ₄ ·7H ₂ O | -5,17 | -5,13 | 0,04 | 24791 |
| 20 | 4,795 | 0,013 | 0,454 | 0,011 | FeSO₄·7H₂O | -5,17 | -5,11 | 0,06 | 24792 |
| 21 | 4,795 | 0,013 | 0,454 | 0,011 | FeCl₂·4H₂O | 6,94 | 6,90 | -0,04 | 24792 |
| 22 | 4,827 | 0,011 | 0,364 | 0,007 | FeCl ₂ ·4H ₂ O | 6,94 | 6,88 | -0,06 | 24238 |
| 23 | 4,875 | 0,003 | 0,397 | 0,001 | FeCl ₂ ·4H ₂ O | 6,94 | 6,94 | 0,00 | A |
| 24 | 4,939 | 0,003 | 0,260 | 0,001 | FeCl ₂ ·4H ₂ O | 6,94 | 6,93 | -0,01 | A |
| 25 | 4,946 | 0,001 | 0,237 | 0,002 | FeCl ₂ ·4H ₂ O | 6,94 | 6,92 | -0,02 | 24237 |
| 26 | 5,030 | 0,005 | 0,087 | 0,002 | FeCl ₂ ·4H ₂ O | 6,94 | 6,92 | -0,02 | 24236 |

10.3 H₂S-Daten

Tab. 10.23 Löslichkeit von H₂S in Lösungen von NaCl

| # | Serie | NaCl-Konz. [mol/kg] | H ₂ S-Partialdruck [hPa] | H ₂ S-Konz. [mol/kg] | H ₂ S-Aktivitätskoeffizient | H ₂ S-Löslichkeit 10 ⁵ [mol/kg · Pa] |
|---|-------|---------------------|-------------------------------------|---------------------------------|--|--|
| 1 | 1 | 5,50 | 993 | 0,0500 | 2,02 | 0,0504 |
| 2 | 1 | 4,95 | 985 | 0,0512 | 1,96 | 0,0520 |
| 3 | 1 | 4,49 | 968 | 0,0542 | 1,82 | 0,0560 |
| 4 | 1 | 4,01 | 954 | 0,0556 | 1,75 | 0,0583 |
| 5 | 1 | 3,52 | 931 | 0,0576 | 1,64 | 0,0619 |

Tab. 10.24 Löslichkeit von H₂S in Lösungen von KCl

| # | Serie | KCl-Konz. [mol/kg] | H ₂ S-Partialdruck [hPa] | H ₂ S-Konz. [mol/kg] | H ₂ S-Aktivitätskoeffizient | H ₂ S-Löslichkeit 10 ⁵ [mol/kg · Pa] |
|----|-------|--------------------|-------------------------------------|---------------------------------|--|--|
| 1 | 1 | 4,50 | 922 | 0,0745 | 1,26 | 0,0808 |
| 2 | 1 | 4,04 | 917 | 0,0722 | 1,29 | 0,0787 |
| 3 | 1 | 3,54 | 901 | 0,0717 | 1,28 | 0,0796 |
| 4 | 1 | 2,99 | 876 | 0,0712 | 1,25 | 0,0814 |
| 5 | 2 | 4,50 | 930 | 0,0705 | 1,34 | 0,0759 |
| 6 | 2 | 4,03 | 917 | 0,0704 | 1,33 | 0,0767 |
| 7 | 2 | 3,48 | 893 | 0,0714 | 1,27 | 0,0799 |
| 8 | 2 | 2,97 | 869 | 0,0708 | 1,25 | 0,0815 |
| 9 | 2 | 2,45 | 833 | 0,0701 | 1,21 | 0,0842 |
| 10 | 2 | 2,00 | 793 | 0,0680 | 1,19 | 0,0858 |
| 11 | 2 | 1,47 | 721 | 0,0638 | 1,15 | 0,0884 |

Tab. 10.25 Löslichkeit von H₂S in Lösungen von MgSO₄

| # | Serie | MgSO ₄ -Konz. [mol/kg] | H ₂ S-Partialdruck [hPa] | H ₂ S-Konz. [mol/kg] | H ₂ S-Aktivitätskoeffizient | H ₂ S-Löslichkeit 10 ⁵ [mol/kg·Pa] |
|----|-------|-----------------------------------|-------------------------------------|---------------------------------|--|--|
| 1 | 3 | 2,16 | 1039 | 0,0309 | 3,42 | 0,0297 |
| 2 | 3 | 1,87 | 1032 | 0,0349 | 3,01 | 0,0338 |
| 3 | 3 | 1,62 | 1022 | 0,0388 | 2,68 | 0,0379 |
| 4 | 3 | 1,35 | 1001 | 0,0441 | 2,31 | 0,0440 |
| 5 | 4 | 1,31 | 1003 | 0,0441 | 2,31 | 0,0440 |
| 6 | 5 | 1,39 | 996 | 0,0448 | 2,26 | 0,0450 |
| 7 | 5 | 1,15 | 974 | 0,0502 | 1,97 | 0,0516 |
| 8 | 5 | 0,95 | 946 | 0,0544 | 1,77 | 0,0575 |
| 9 | 5 | 0,74 | 903 | 0,0578 | 1,59 | 0,0640 |
| 10 | 5 | 0,52 | 826 | 0,0593 | 1,42 | 0,0718 |
| 11 | 5 | 0,40 | 788 | 0,0560 | 1,43 | 0,0711 |

Tab. 10.26 Löslichkeit von H₂S in Lösungen von K₂SO₄

| # | Serie | K ₂ SO ₄ -Konz. [mol/kg] | H ₂ S-Partialdruck [hPa] | H ₂ S-Konz. [mol/kg] | H ₂ S-Aktivitätskoeffizient | H ₂ S-Löslichkeit 10 ⁵ [mol/kg·Pa] |
|----|-------|--|-------------------------------------|---------------------------------|--|--|
| 1 | 4 | 0,70 | 941 | 0,0678 | 1,41 | 0,0721 |
| 2 | 4 | 0,52 | 915 | 0,0713 | 1,31 | 0,0779 |
| 3 | 4 | 0,41 | 891 | 0,0718 | 1,26 | 0,0807 |
| 4 | 4 | 0,29 | 851 | 0,0709 | 1,22 | 0,0834 |
| 5 | 4 | 0,21 | 799 | 0,0675 | 1,21 | 0,0844 |
| 6 | 5 | 0,70 | 946 | 0,0681 | 1,41 | 0,0720 |
| 7 | 5 | 0,57 | 923 | 0,0705 | 1,33 | 0,0763 |
| 8 | 5 | 0,48 | 900 | 0,0715 | 1,28 | 0,0794 |
| 9 | 5 | 0,37 | 864 | 0,0716 | 1,23 | 0,0828 |
| 10 | 5 | 0,27 | 805 | 0,0689 | 1,19 | 0,0856 |

Tab. 10.27 Löslichkeit von H₂S in Lösungen von MgCl₂

| # | Serie | MgCl ₂ -Konz. [mol/kg] | H ₂ S-Partialdruck [hPa] | H ₂ S-Konz. [mol/kg] | H ₂ S-Aktivitätskoeffizient | H ₂ S-Löslichkeit 10 ⁵ [mol/kg·Pa] |
|---|-------|-----------------------------------|-------------------------------------|---------------------------------|--|--|
| 1 | 3 | 3,56 | 1021 | 0,0408 | 2,55 | 0,0400 |
| 2 | 3 | 3,07 | 1013 | 0,0436 | 2,37 | 0,0430 |
| 3 | 3 | 2,57 | 997 | 0,0477 | 2,13 | 0,0479 |
| 4 | 3 | 2,16 | 977 | 0,0511 | 1,95 | 0,0522 |
| 5 | 3 | 1,76 | 949 | 0,0541 | 1,78 | 0,0570 |
| 6 | 4 | 2,19 | 958 | 0,0518 | 1,88 | 0,0541 |
| 7 | 4 | 1,88 | 944 | 0,0543 | 1,77 | 0,0575 |
| 8 | 4 | 1,49 | 916 | 0,0572 | 1,63 | 0,0624 |
| 9 | 4 | 1,16 | 877 | 0,0593 | 1,50 | 0,0677 |

10.4 Die Datenbasis für CHEMAPP

Tab. 10.28 Lösungskonstituenten in der Datenbasis für CHEMAPP. A = [62], B = [63], C = [64], D = [65], E = [66], F = [67], G = [68], H = [69], K = [70]. Gesetzte Werte: $RT = 2478,971455 \text{ J/mol}$. Lösungskonstituenten, deren Freie Gibbs'sche Standardbildungsenthalpie direkt eingegeben wurden, sind **fettgedruckt**.

| # | Name | G_f^\ominus [J/mol] | Quelle, Bemerkungen |
|----|-----------------------|-----------------------|--|
| 1 | H2O | -237140 | A |
| 2 | H<+> | 0 | (Definition) |
| 3 | Na<+> | -261953 | A |
| 4 | OH<-> | -157255,9422 | berechnet mit $\log K = 13,995$ (B, p. 8-42). Reaktion für $\log K$: $\text{H<+>} + \text{OH<->} \rightarrow \text{H}_2\text{O}$. Der Wert für G_f^\ominus in A ist -157220 J/mol. Dieser Wert führte nicht zu einer befriedigenden Übereinstimmung mit dem gegebenen $\log K$ -Wert, dem wir eine höhere Verlässlichkeit beimessen. Der in A angegebene Wert für G_f^\ominus differiert von dem in A angegebenen um nur 0,02 %. |
| 5 | HCO3<-> | -586845 | A |
| 6 | CO3<2-> | -527900 | A |
| 7 | CO2(aq) | -385970 | A |
| 8 | Cl<-> | -131217 | A |
| 9 | K<+> | -282510 | A |
| 10 | Mg<2+> | -455375 | A |
| 11 | Ca<2+> | -552806 | A |
| 12 | SO4<2-> | -744004 | A |
| 13 | HSO4<-> | -755315 | A |
| 14 | CaCO3<aq> | -1098621,589 | berechnet aus $\log K = 7,1880$ (entnommen aus C). Reaktion für $\log K$: $\text{CaCO}_3\langle\text{aq}\rangle + \text{H<+>} \rightarrow \text{Ca<2+>} + \text{HCO}_3\langle\text{->}$ |
| 15 | MgCO3<aq> | -999918,837 | berechnet aus $\log K = 7,4108$ (entnommen aus C). Reaktion für $\log K$: $\text{MgCO}_3\langle\text{aq}\rangle + \text{H<+>} \rightarrow \text{Mg<2+>} + \text{HCO}_3\langle\text{->}$ |
| 16 | MgOH<+> | -625108,1527 | berechnet aus $\log K = 11,8091$ (entnommen aus C). Reaktion für $\log K$: $\text{MgOH<+>} + \text{H<+>} \rightarrow \text{Mg<2+>} + \text{H}_2\text{O}$ |
| 17 | Fe<2+> | -90500 | D (für 1 atm) |
| 18 | SiO2<aq> | -23890,61362 | eco, Umrechnungsfaktor: 1 J = 0,239006 cal (Originalwert = -5,71 kcal/mol) |
| 19 | Al<3+> | -491507 | A |
| 20 | H3SiO4<-> | -442154,7364 | berechnet aus $\log K = 9,8135$ (entnommen aus E). Reaktion für $\log K$: $\text{H}_3\text{SiO}_4\langle\text{->} + \text{H<+>} \rightarrow \text{SiO}_2\langle\text{aq}\rangle + 2\text{H}_2\text{O}$ |

Tab. 10.28 Lösungskonstituenten in der Datenbasis für CHEMAPP. A = [62], B = [63], C = [64], D = [65], E = [66], F = [67], G = [68], H = [69], K = [70]. Gesetzte Werte: $RT = 2478,971455 \text{ J/mol}$. Lösungskonstituenten, deren Freie Gibbs'sche Standardbildungsenthalpie direkt eingegeben wurden, sind **fettgedruckt**.

| # | Name | G_f^\ominus [J/mol] | Quelle, Bemerkungen |
|----|---|-----------------------|--|
| 21 | H ₂ SiO ₄ <2-> | -367388,5097 | berechnet aus logK = 22,9119 (entnommen aus E). Reaktion für logK: H ₃ SiO ₄ <-> + H<+> --> SiO ₂ <aq> + 2H ₂ O |
| 22 | Al(OH) ₄ <-> | -1313595,61 | berechnet aus logK = 22,1567 (entnommen aus E). Reaktion für logK: Al(OH) ₄ <-> + 4H<+> --> Al<3+> + 4H ₂ O |
| 23 | Pb<2+> | -24238 | A |
| 24 | Fe<3+> | -16230 | D (for 1 atm) |
| 25 | TcO₄<-> | -637408 | F |
| 26 | TcO<2+> | -116802,16 | berechnet aus logK = 4,0 (Quelle: F). Reaktion für logK: TcO(OH) ₂ <aq> + 2H<+> --> TcO<2+> + 2H ₂ O |
| 27 | TcO(OH)<+> | -345380,0959 | berechnet aus logK = 2,5 (Quelle: F). Reaktion für logK: TcO(OH) ₂ <aq> + H<+> --> TcO(OH)<+> + H ₂ O |
| 28 | TcO(OH) ₂ <aq> | -568249,9891 | berechnet aus logK = -8,4 (Quelle: F). Reaktion für logK: TcO ₂ *1,6H ₂ O --> 0,6H ₂ O + TcO(OH) ₂ <aq> |
| 29 | TcO(OH) ₃ <-> | -743172,3235 | berechnet aus logK = -10,9 (Quelle: F). Reaktion für logK: TcO(OH) ₂ <aq> + H ₂ O --> H<+> + TcO(OH) ₃ <-> |
| 30 | Tc(OH)₂(CO₃)<aq> | -968901 | F. Dieser Wert wurde in F berechnet aus einer Reaktion unter Beteiligung von CO ₂ (g): CO ₂ (g) + TcO(OH) ₂ <aq> --> Tc(OH) ₂ CO ₃ <aq>. In der zusammengestellten Datenbasis gibt es jedoch kein CO ₂ <g>. Daher wurde der Wert direkt eingegeben. Sollte später CO ₂ <g> hinzukommen oder der logK-Wert für die Bildung von TcO(OH) ₂ <aq> geändert werden, muß auch dieser Wert korrigiert werden. |
| 31 | Tc(OH)₃(CO₃)<-> | -1158664 | F. Dieser Wert wurde in F berechnet aus einer Reaktion unter Beteiligung von CO ₂ (g): CO ₂ (g) + H ₂ O + TcO(OH) ₂ <aq> --> H<+> + Tc(OH) ₃ CO ₃ <->. In der zusammengestellten Datenbasis gibt es jedoch kein CO ₂ <g>. Daher wurde der Wert direkt eingegeben. Sollte später CO ₂ <g> hinzukommen oder der logK-Wert für die Bildung von TcO(OH) ₂ <aq> geändert werden, muß auch dieser Wert korrigiert werden. |
| 32 | NpO ₂ <+> | -907765 | A |
| 33 | NpO ₂ (OH)<aq> | -1080404,117 | berechnet aus logK = -11,3 (Quelle: A) Reaktion für logK: NpO ₂ <+> + H ₂ O --> H<+> + NpO ₂ (OH)<aq> |
| 34 | NpO ₂ (OH) ₂ <-> | -1247335,192 | berechnet aus logK = -23,6 (Quelle: A) Reaktion für logK: NpO ₂ <+> + 2H ₂ O --> 2H<+> + NpO ₂ (OH) ₂ <-> |
| 35 | NpO ₂ (CO ₃)<-> | -1463988,308 | berechnet aus logK = 4,962 (Quelle: A) Reaktion für logK: CO ₃ <2-> + NpO ₂ <+> --> NpO ₂ CO ₃ <-> |
| 36 | NpO ₂ (CO ₃) ₂ <3-> | -2000861,351 | berechnet aus logK = 1,572 (Quelle: A) Reaktion für logK: CO ₃ <2-> + NpO ₂ CO ₃ <-> --> NpO ₂ (CO ₃) ₂ <3-> |

Tab. 10.28 Lösungskonstituenten in der Datenbasis für CHEMAPP. A = [62], B = [63], C = [64], D = [65], E = [66], F = [67], G = [68], H = [69], K = [70]. Gesetzte Werte: $RT = 2478,971455 \text{ J/mol}$. Lösungskonstituenten, deren Freie Gibbs'sche Standardbildungsenthalpie direkt eingegeben wurden, sind **fettgedruckt**.

| # | Name | G_f^\ominus [J/mol] | Quelle, Bemerkungen |
|----|---|-----------------------|--|
| 37 | $\text{NpO}_2(\text{CO}_3)_3<5->$ | -2522859,235 | berechnet aus $\log K = -1,034$ (Quelle: A) Reaktion für $\log K$: $\text{CO}_3<2-> + \text{NpO}_2(\text{CO}_3)_2<3-> \rightarrow \text{NpO}_2(\text{CO}_3)_3<5->$ |
| 38 | $\text{UO}_2<2+>$ | -952551 | G |
| 39 | $\text{UO}_2\text{OH}<+>$ | -1160009,178 | berechnet mit $\log K = 5,2$ (Quelle: G) Reaktion für $\log K$: $\text{UO}_2\text{OH}<+> + \text{H}<+> \rightarrow \text{UO}_2<2+> + \text{H}_2\text{O}$ |
| 40 | $\text{UO}_2(\text{OH})_2<\text{aq}>$ | -1368038,16 | berechnet mit $\log K = 10,3$ (Quelle: G) Reaktion für $\log K$: $\text{UO}_2(\text{OH})_2<\text{aq}> + 2\text{H}<+> \rightarrow \text{UO}_2<2+> + 2\text{H}_2\text{O}$ |
| 41 | $\text{UO}_2(\text{OH})_3<->$ | -1554376,58 | berechnet mit $\log K = 19,2$ (Quelle: G) Reaktion für $\log K$: $\text{UO}_2(\text{OH})_3<-> + 3\text{H}<+> \rightarrow \text{UO}_2<2+> + 3\text{H}_2\text{O}$ |
| 42 | $\text{UO}_2(\text{OH})_4<2->$ | -1712745,59 | berechnet mit $\log K = 33$ (Quelle: G) Reaktion für $\log K$: $\text{UO}_2(\text{OH})_4<2-> + 4\text{H}<+> \rightarrow \text{UO}_2<2+> + 4\text{H}_2\text{O}$ |
| 43 | $\text{UO}_2\text{Cl}<+>$ | -1084738,367 | berechnet mit $\log K = -0,17$ (Quelle: G) Reaktion für $\log K$: $\text{UO}_2\text{Cl}<+> \rightarrow \text{UO}_2<2+> + \text{Cl}<->$ |
| 44 | $\text{UO}_2\text{Cl}_2<\text{aq}>$ | -1208706,153 | berechnet mit $\log K = 1,1$ (Quelle: G) Reaktion für $\log K$: $\text{UO}_2\text{Cl}_2<\text{aq}> \rightarrow \text{UO}_2<2+> + 2\text{Cl}<->$ |
| 45 | $\text{UO}_2\text{CO}_3<\text{aq}>$ | -1535647,773 | berechnet mit $\log K = -9,67$ (Quelle: H, chapter 'Corrections to the Uranium NEA-TDB Review') Reaktion für $\log K$: $\text{UO}_2\text{CO}_3<\text{aq}> \rightarrow \text{UO}_2<2+> + \text{CO}_3<2->$ |
| 46 | $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2<2->$ | -2105045,244 | berechnet mit $\log K = -16,94$ (Quelle: G) Reaktion für $\log K$: $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2<2-> \rightarrow \text{UO}_2<2+> + 2\text{CO}_3<2->$ |
| 47 | $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3<4->$ | -2659544,723 | berechnet mit $\log K = -21,6$ (Quelle: G) Reaktion für $\log K$: $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3<4-> \rightarrow \text{UO}_2<2+> + 3\text{CO}_3<2->$ |
| 48 | $(\text{UO}_2)_2\text{OH}<3+>$ | -2126830,285 | berechnet mit $\log K = 2,7$ (Quelle: G) Reaktion für $\log K$: $(\text{UO}_2)_2\text{OH}<3+> + \text{H}<+> \rightarrow 2\text{UO}_2<2+> + \text{H}_2\text{O}$ |
| 49 | $(\text{UO}_2)_2(\text{OH})_2<2+>$ | -2347302,8 | berechnet mit $\log K = 5,62$ (Quelle: G) Reaktion für $\log K$: $(\text{UO}_2)_2(\text{OH})_2<2+> + 2\text{H}<+> \rightarrow 2\text{UO}_2<2+> + 2\text{H}_2\text{O}$ |
| 50 | $(\text{UO}_2)_3(\text{OH})_4<2+>$ | -3738287,292 | berechnet mit $\log K = 11,9$ (Quelle: G) Reaktion für $\log K$: $(\text{UO}_2)_3(\text{OH})_4<2+> + 4\text{H}<+> \rightarrow 3\text{UO}_2<2+> + 4\text{H}_2\text{O}$ |
| 51 | $(\text{UO}_2)_3(\text{OH})_5<+>$ | -3954592,936 | berechnet mit $\log K = 15,55$ (Quelle: G) Reaktion für $\log K$: $(\text{UO}_2)_3(\text{OH})_5<+> + 5\text{H}<+> \rightarrow 3\text{UO}_2<2+> + 5\text{H}_2\text{O}$ |
| 52 | $\text{Am}<3+>$ | -598698 | H |
| 53 | $\text{AmCl}<2+>$ | -728545,0697 | berechnet mit $\log K = 0,24$ (Quelle: K). Der Wert, der in H für dieses $\log K$ angegeben wird, ist -1,05. Dennoch wurden alle hier angegebenen Werte für $\log K$ (AmCl_x) der Quelle K entnommen, da diese mit den dort angegebenen Pitzer-Parametern konsistent sind. Reaktion für $\log K$: $\text{Am}<3+> + \text{Cl}<-> \rightarrow \text{AmCl}<2+>$ |

Tab. 10.28 Lösungskonstituenten in der Datenbasis für CHEMAPP. A = [62], B = [63], C = [64], D = [65], E = [66], F = [67], G = [68], H = [69], K = [70]. Gesetzte Werte: $RT = 2478,971455 \text{ J/mol}$. Lösungskonstituenten, deren Freie Gibbs'sche Standardbildungsenthalpie direkt eingegeben wurden, sind **fettgedruckt**.

| # | Name | G_f^\ominus [J/mol] | Quelle, Bemerkungen |
|----|---------------|-----------------------|---|
| 54 | AmCl2<+> | -865355,9516 | berechnet mit $\log K = -0,74$ (Quelle: K). Alle hier angegebenen Werte für $\log K$ (AmCl_x) wurden der Quelle K entnommen, da diese mit den dort angegebenen Pitzer-Parametern konsistent sind. Reaktion für $\log K$: $\text{Am}^{3+} + 2\text{Cl}^- \rightarrow \text{AmCl}_2^+$ |
| 55 | AmOH<2+> | -717710,056 | berechnet mit $\log K = 6,7$ (Quelle: K). Alle drei hier angegebenen Werte für $\log K$ ($\text{Am}(\text{OH})_x$) sind konsistent mit den dafür angegebenen Pitzer-Parametern und dürfen nicht unabhängig von diesen geändert werden. Reaktion für $\log K$: $\text{Am}^{3+} + \text{OH}^- \rightarrow \text{AmOH}^{2+}$ |
| 56 | Am(OH)2<+> | -840146,9376 | berechnet mit $\log K = 12,8$ (Quelle: K). Alle drei hier angegebenen Werte für $\log K$ ($\text{Am}(\text{OH})_x$) sind konsistent mit den dafür angegebenen Pitzer-Parametern und dürfen nicht unabhängig von diesen geändert werden. Reaktion für $\log K$: $\text{Am}^{3+} + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{Am}(\text{OH})_2^+$ |
| 57 | Am(OH)3<aq> | -1163421,302 | berechnet mit $\log K = 25,7$ (Quelle: H). Der Wert, der für dieses $\log K$ in K angegeben wird (dort als Zitat auf H!), ist ein anderer. Die Freie Gibbs'sche Standardbildungsenthalpie für $\text{Am}(\text{OH})_3$ ist jedoch in beiden Quellen identisch mit dem hier berechneten Wert. Wir nehmen daher an, daß der in K angegebene Wert für $\log K = 16,3$ auf einem Übertragungsfehler beruht. Alle drei hier angegebenen $\log K$ -Werte für $\text{Am}(\text{OH})_x$ sind konsistent mit den in dieser Datenbasis erhaltenen, dazugehörigen Pitzer-Parametern und sollten nicht unabhängig von diesen geändert werden. Reaktion für $\log K$: $\text{Am}(\text{OH})_3^{\text{aq}} + 3\text{H}^+ \rightarrow \text{Am}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O}$ |
| 58 | AmCO3<+> | -1172833,146 | berechnet mit $\log K = 8,1$ (Quelle: K). Alle $\log K$ -Werte für $\text{Am}(\text{CO}_3)_x$ sind konsistent mit den in dieser Datenbasis dafür angegebenen Pitzer-Parametern und sollten nicht unabhängig von diesen geändert werden. Reaktion für $\log K$: $\text{Am}^{3+} + \text{CO}_3^{2-} \rightarrow \text{AmCO}_3^+$ |
| 59 | Am(CO3)2<-> | -1728702,555 | berechnet mit $\log K = 13$ (Quelle: K). Alle $\log K$ -Werte für $\text{Am}(\text{CO}_3)_x$ sind konsistent mit den in dieser Datenbasis dafür angegebenen Pitzer-Parametern und sollten nicht unabhängig von diesen geändert werden. Reaktion für $\log K$: $\text{Am}^{3+} + 2\text{CO}_3^{2-} \rightarrow \text{Am}(\text{CO}_3)_2^-$ |
| 60 | Am(CO3)3<-3-> | -2269160,249 | berechnet mit $\log K = 15,2$ (Quelle: K). Alle $\log K$ -Werte für $\text{Am}(\text{CO}_3)_x$ sind konsistent mit den in dieser Datenbasis dafür angegebenen Pitzer-Parametern und sollten nicht unabhängig von diesen geändert werden. Reaktion für $\log K$: $\text{Am}^{3+} + 3\text{CO}_3^{2-} \rightarrow \text{Am}(\text{CO}_3)_3^{3-}$ |

Tab. 10.28 Lösungskonstituenten in der Datenbasis für CHEMAPP. A = [62], B = [63], C = [64], D = [65], E = [66], F = [67], G = [68], H = [69], K = [70]. Gesetzte Werte: $RT = 2478,971455 \text{ J/mol}$. Lösungskonstituenten, deren Freie Gibbs'sche Standardbildungsenthalpie direkt eingegeben wurden, sind **fettgedruckt**.

| # | Name | G_f^\ominus [J/mol] | Quelle, Bemerkungen |
|----|--|-----------------------|---|
| 61 | Am(CO ₃) ₄ <5-> | -2784502,555 | berechnet mit logK = 13,0 (Quelle: K). Alle logK-Werte für Am(CO ₃) _x sind konsistent mit den in dieser Datenbasis dafür angegebenen Pitzer-Parametern und sollten nicht unabhängig von diesen geändert werden. Reaktion für logK: Am<3+> + 4CO ₃ <2-> --> Am(CO ₃) ₄ <5-> |
| 62 | Pu<3+> | -578984 | A |
| 63 | PuCl<2+> | -711570,9303 | berechnet mit logK = 0,24 (Quelle: K). Alle logK-Werte für Pu-Komplexe sind identisch mit jenen für Am(III). Sie sind daher als konsistent mit den dazugehörigen Pitzer-Parametern zu betrachten und dürfen nicht unabhängig von diesen geändert werden. Reaktion für logK: Pu<3+> + Cl<-> --> PuCl<2+> |
| 64 | PuCl ₂ <+> | -837194,0484 | berechnet mit logK = -0,74 (Quelle: K). Alle logK-Werte für Pu-Komplexe sind identisch mit jenen für Am(III). Sie sind daher als konsistent mit den dazugehörigen Pitzer-Parametern zu betrachten und dürfen nicht unabhängig von diesen geändert werden. Reaktion für logK: Pu<3+> + 2Cl<-> --> PuCl ₂ <+> |
| 65 | PuOH<2+> | -774483,8284 | berechnet mit logK = 6,7 (Quelle: K). Alle logK-Werte für Pu-Komplexe sind identisch mit jenen für Am(III). Sie sind daher als konsistent mit den dazugehörigen Pitzer-Parametern zu betrachten und dürfen nicht unabhängig von diesen geändert werden. Reaktion für logK: Pu<3+> + OH<-> --> PuOH<2+> |
| 66 | Pu(OH) ₂ <+> | -966558,8311 | berechnet mit logK = 12,8 (Quelle: K). Alle logK-Werte für Pu-Komplexe sind identisch mit jenen für Am(III). Sie sind daher als konsistent mit den dazugehörigen Pitzer-Parametern zu betrachten und dürfen nicht unabhängig von diesen geändert werden. Reaktion für logK: Pu<3+> + 2OH<-> --> Pu(OH) ₂ <+> |
| 67 | Pu(OH) ₃ <aq> | -1143707,302 | berechnet mit logK = 25,7 (Quelle: K). Alle logK-Werte für Pu-Komplexe sind identisch mit jenen für Am(III). Sie sind daher als konsistent mit den dazugehörigen Pitzer-Parametern zu betrachten und dürfen nicht unabhängig von diesen geändert werden. Reaktion für logK: Pu(OH) ₃ <aq> + 3H<+> --> Pu<3+> + 3H ₂ O |
| 68 | PuCO ₃ <+> | -1153119,146 | berechnet mit logK = 8,1 (Quelle: K). Alle logK-Werte für Pu-Komplexe sind identisch mit jenen für Am(III). Sie sind daher als konsistent mit den dazugehörigen Pitzer-Parametern zu betrachten und dürfen nicht unabhängig von diesen geändert werden. Reaktion für logK: Pu<3+> + CO ₃ <2-> --> PuCO ₃ <+> |

Tab. 10.28 Lösungskonstituenten in der Datenbasis für CHEMAPP. A = [62], B = [63], C = [64], D = [65], E = [66], F = [67], G = [68], H = [69], K = [70]. Gesetzte Werte: $RT = 2478,971455 \text{ J/mol}$. Lösungskonstituenten, deren Freie Gibbs'sche Standardbildungsenthalpie direkt eingegeben wurden, sind **fettgedruckt**.

| # | Name | G_f^\ominus [J/mol] | Quelle, Bemerkungen |
|----|----------------------------|-----------------------|---|
| 69 | $\text{Pu}(\text{CO}_3)_2$ | -1708988,555 | berechnet mit $\log K = 13$ (Quelle: K). Alle $\log K$ -Werte für Pu-Komplexe sind identisch mit jenen für Am(III). Sie sind daher als konsistent mit den dazugehörigen Pitzer-Parametern zu betrachten und dürfen nicht unabhängig von diesen geändert werden. Reaktion für $\log K$: $\text{Pu}^{3+} + 2\text{CO}_3^{2-} \rightarrow \text{Pu}(\text{CO}_3)_2$ |
| 70 | $\text{Pu}(\text{CO}_3)_3$ | -2249446,249 | berechnet mit $\log K = 15,2$ (Quelle: K). Alle $\log K$ -Werte für Pu-Komplexe sind identisch mit jenen für Am(III). Sie sind daher als konsistent mit den dazugehörigen Pitzer-Parametern zu betrachten und dürfen nicht unabhängig von diesen geändert werden. Reaktion für $\log K$: $\text{Pu}^{3+} + 3\text{CO}_3^{2-} \rightarrow \text{Pu}(\text{CO}_3)_3$ |
| 71 | $\text{Pu}(\text{CO}_3)_4$ | -2764788,555 | berechnet mit $\log K = 13$ (Quelle: K). Alle $\log K$ -Werte für Pu-Komplexe sind identisch mit jenen für Am(III). Sie sind daher als konsistent mit den dazugehörigen Pitzer-Parametern zu betrachten und dürfen nicht unabhängig von diesen geändert werden. Reaktion für $\log K$: $\text{Pu}^{3+} + 4\text{CO}_3^{2-} \rightarrow \text{Pu}(\text{CO}_3)_4$ |

Tab. 10.29 Festphasen in der Datenbasis für CHEMAPP. A = [64], B = [71], C = [72], D = [73], E = [74], F = [75], G = [67], H = [76], K = [77], L = [78], M = [69], N = [79], P = [62]

| # | Name | G_f^\ominus [J/mol] | Quelle, Bemerkungen |
|----|--|-----------------------|--|
| 1 | NaHCO ₃ | -851098,3412 | logK = -0,403 (Quelle: A). Reaktion: NaHCO ₃ → Na ^{<+>} + HCO ₃ ^{<->} |
| 2 | Na ₂ CO ₃ ·10H ₂ O | -3427841,828 | logK = 9,5145 (Quelle: A). Reaktion: Na ₂ CO ₃ ·10H ₂ O → 2Na ^{<+>} + CO ₃ ^{<-2->} + 10H ₂ O |
| 3 | NaCl | -384206,0897 | logK = 1,5704 (Quelle: A). Reaktion: NaCl → Na ^{<+>} + Cl ^{<->} |
| 4 | KCl | -408590,3324 | logK = 0,8999 (Quelle: A). Reaktion: KCl → K ^{<+>} + Cl ^{<->} |
| 5 | CaCl ₂ ·6H ₂ O | -2214428,154 | logK = 4,1436 (Quelle: A). Reaktion: CaCl ₂ ·6H ₂ O → Ca ^{<2+>} + 2Cl ^{<->} + 6H ₂ O |
| 6 | CaCl ₂ ·4H ₂ O | -1731167,12 | logK = 5,717 (Quelle: A). Reaktion: CaCl ₂ ·4H ₂ O → Ca ^{<2+>} + 2Cl ^{<->} + 4H ₂ O |
| 7 | MgCl ₂ ·6H ₂ O | -2115217,386 | logK = 4,4554 (Quelle: A). Reaktion: MgCl ₂ ·6H ₂ O → Mg ^{<2+>} + 2Cl ^{<->} + 6H ₂ O |
| 8 | NaK ₃ (SO ₄) ₂ | -2619196,974 | logK = -3,8027 (Quelle: A). Reaktion: NaK ₃ (SO ₄) ₂ → Na ^{<+>} + 3K ^{<+>} + 2SO ₄ ^{<-2->} |
| 9 | Na ₂ Mg(SO ₄) ₂ ·4H ₂ O | -3429245,205 | logK = -2,3469 (Quelle: A). Reaktion: Na ₂ Mg(SO ₄) ₂ ·4H ₂ O → 2Na ^{<+>} + Mg ^{<2+>} + 2SO ₄ ^{<-2->} + 4H ₂ O |
| 10 | Mg(OH) ₂ | -831996,0971 | logK = 17,109 (Quelle: A). Reaktion: Mg(OH) ₂ → Mg ^{<2+>} + 2OH ^{<->} |
| 11 | KMgCl ₃ ·6H ₂ O | -2529657,892 | logK = 4,3304 (Quelle: A). Reaktion: KMgCl ₃ ·6H ₂ O → K ^{<+>} + Mg ^{<2+>} + 3Cl ^{<->} + 6H ₂ O |
| 12 | MgSO ₄ ·7H ₂ O | -2870096,399 | logK = -1,8811 (Quelle: A). Reaktion: MgSO ₄ ·7H ₂ O → Mg ^{<2+>} + SO ₄ ^{<-2->} + 7H ₂ O |
| 13 | MgSO ₄ ·6H ₂ O | -2631552,221 | logK = -1,6351 (Quelle: A). Reaktion: MgSO ₄ ·6H ₂ O → Mg ^{<2+>} + SO ₄ ^{<-2->} + 6H ₂ O |
| 14 | KMgClSO ₄ ·3H ₂ O | -2325625,369 | logK = -0,1926 (Quelle: A). Reaktion: KMgClSO ₄ ·3H ₂ O → K ^{<+>} + Mg ^{<2+>} + Cl ^{<->} + SO ₄ ^{<-2->} + 3H ₂ O |
| 15 | MgSO ₄ ·H ₂ O | -1437219,377 | logK = -0,1227 (Quelle: A). Reaktion: MgSO ₄ ·H ₂ O → Mg ^{<2+>} + SO ₄ ^{<-2->} + H ₂ O |
| 16 | K ₂ Mg(SO ₄) ₂ ·4H ₂ O | -3479675,302 | logK = -3,979 (Quelle: A). Reaktion: K ₂ Mg(SO ₄) ₂ ·4H ₂ O → 2K ^{<+>} + Mg ^{<2+>} + 2SO ₄ ^{<-2->} + 4H ₂ O |
| 17 | K ₂ Mg(SO ₄) ₂ ·6H ₂ O | -3955945,696 | logK = -4,3277 (Quelle: A). Reaktion: K ₂ Mg(SO ₄) ₂ ·6H ₂ O → 2K ^{<+>} + Mg ^{<2+>} + 2SO ₄ ^{<-2->} + 6H ₂ O |

Tab. 10.29 Festphasen in der Datenbasis für CHEMAPP. A = [64], B = [71], C = [72], D = [73], E = [74], F = [75], G = [67], H = [76], K = [77], L = [78], M = [69], N = [79], P = [62]

| # | Name | G_f^\ominus [J/mol] | Quelle, Bemerkungen |
|----|---------------------------------|-----------------------|---|
| 18 | $K_2MgCa_2(SO_4)_4 \cdot 2H_2O$ | -5654754,91 | logK = -13,7441 (Quelle: A). Reaktion: $K_2MgCa_2(SO_4)_4 \cdot 2H_2O \rightarrow 2K^{<+>} + Mg^{<2+>} + 2Ca^{<2+>} + 4SO_4^{<2->} + 2H_2O$ |
| 19 | $CaSO_4$ | -1321709,053 | logK = -4,3621 (Quelle: A). Reaktion: $CaSO_4 \rightarrow Ca^{<2+>} + SO_4^{<2->}$ |
| 20 | K_2SO_4 | -1319163,196 | logK = -1,7763 (Quelle: A). Reaktion: $K_2SO_4 \rightarrow 2K^{<+>} + SO_4^{<2->}$ |
| 21 | $Na_2Ca(SO_4)_2$ | -2594655,83 | logK = -5,2445 (Quelle: A). Reaktion: $Na_2Ca(SO_4)_2 \rightarrow 2Na^{<+>} + Ca^{<2+>} + 2SO_4^{<2->}$ |
| 22 | $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ | -1797235,69 | logK = -4,5805 (Quelle: A). Reaktion: $CaSO_4 \rightarrow Ca^{<2+>} + SO_4^{<2->} + 2H_2O$ |
| 23 | $K_3H(SO_4)_2$ | -2355758,741 | logK = -3,5425 (Quelle: A). Reaktion: $K_3H(SO_4)_2 \rightarrow 3K^{<+>} + H^{<+>} + 2SO_4^{<2->}$ |
| 24 | $KHSO_4$ | -1034513,822 | logK = -1,4015 (Quelle: A). Reaktion: $KHSO_4 \rightarrow K^{<+>} + H^{<+>} + SO_4^{<->}$ |
| 25 | $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ | -3646318,335 | logK = -1,2278 (Quelle: A). Reaktion: $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O \rightarrow 2Na^{<+>} + SO_4^{<2->} + 10H_2O$ |
| 26 | $Na_3H(SO_4)_2$ | -2278515,059 | logK = -0,8143 (Quelle: A). Reaktion: $Na_3H(SO_4)_2 \rightarrow 3Na^{<+>} + H^{<+>} + 2SO_4^{<2->}$ |
| 27 | $K_2Ca(SO_4)_2 \cdot H_2O$ | -2885489,785 | logK = -7,4484 (Quelle: A). Reaktion: $K_2Ca(SO_4)_2 \cdot H_2O \rightarrow 2K^{<+>} + Ca^{<2+>} + 2SO_4^{<2->} + H_2O$ |
| 28 | Na_2SO_4 | -1269551,062 | logK = -0,2875 (Quelle: A). Reaktion: $Na_2SO_4 \rightarrow 2Na^{<+>} + SO_4^{<2->}$ |
| 29 | $Ca_2Cl_2(OH)_2 \cdot H_2O$ | -1928024,206 | logK = 26,5313 (Quelle: A). Reaktion: $Ca_2Cl_2(OH)_2 \cdot H_2O \rightarrow 2Ca^{<2+>} + 2Cl^{<->} + 2OH^{<->} + H_2O$ |
| 30 | $Ca(OH)_2$ | -896922,6479 | logK = 22,8035 (Quelle: A). Reaktion: $Ca(OH)_2 \rightarrow Ca^{<2+>} + 2OH^{<->}$ |
| 31 | $CaCO_3$ (Aragonit) | -1127551,091 | logK = 2,1198 (Quelle: A). Reaktion: $CaCO_3$ (Aragonit) + $H^{<+>} \rightarrow Ca^{<2+>} + HCO_3^{<->}$ |
| 32 | $Na_6CO_3(SO_4)_2$ | -3591961,585 | logK = 9,5671 (Quelle: A). Reaktion: $Na_6CO_3(SO_4)_2 + H^{<+>} \rightarrow 6Na^{<+>} + HCO_3^{<2->} + 2SO_4^{<2->}$ |
| 33 | $Ca_4Cl_2(OH)_6 \cdot 13H_2O$ | -6586979,679 | logK = 68,7343 (Quelle: A). Reaktion: $Ca_4Cl_2(OH)_6 \cdot 13H_2O \rightarrow 4Ca^{<2+>} + 2Cl^{<->} + 6OH^{<->} + 13H_2O$ |
| 34 | $CaCO_3$ (Calcit) | -1128617,353 | logK = 1,933 (Quelle: A). Reaktion: $CaCO_3$ (Calcit) + $H^{<+>} \rightarrow Ca^{<2+>} + HCO_3^{<->}$ |

Tab. 10.29 Festphasen in der Datenbasis für CHEMAPP. A = [64], B = [71], C = [72], D = [73], E = [74], F = [75], G = [67], H = [76], K = [77], L = [78], M = [69], N = [79], P = [62]

| # | Name | G_f^\ominus [J/mol] | Quelle, Bemerkungen |
|----|--|-----------------------|--|
| 35 | CaMg(CO ₃) ₂ | -2161344,878 | logK = 3,596 (Quelle: A). Reaktion: CaMg(CO ₃) ₂ + H<+> --> Ca<2+> + Mg<2+> + 2HCO ₃ <-> |
| 36 | CaNa ₂ (CO ₃) ₂ ·5H ₂ O | -3371843,138 | logK = 11,2576 (Quelle: A). Reaktion: CaNa ₂ (CO ₃) ₂ ·5H ₂ O + H<+> --> ca<2+> + 2Na<+> + 2HCO ₃ <-> + 5H ₂ O |
| 37 | K ₂ CO ₃ ·1,5H ₂ O | -1431247,053 | logK = 13,372 (Quelle: A). Reaktion: K ₂ CO ₃ ·1,5H ₂ O + H<+> --> 2K<+> + HCO ₃ <-> + 1,5H ₂ O |
| 38 | K ₈ H ₄ (CO ₃) ₆ ·3H ₂ O | -6334529,138 | logK = 27,6874 (Quelle: A). Reaktion: K ₈ H ₄ (CO ₃) ₆ ·3H ₂ O + 2H<+> --> 8K<+> + 6HCO<-> + 3H ₂ O |
| 39 | KNaCO ₃ ·6H ₂ O | -2495792,967 | logK = 10,2233 (Quelle: A). Reaktion: KNaCO ₃ ·6H ₂ O + H<+> --> K<+> + Na<+> + HCO ₃ <-> + 6H ₂ O |
| 40 | KHCO ₃ | -867748,7568 | logK = 0,2814 (Quelle: A). Reaktion: KHCO ₃ --> K<+> + HCO ₃ <-> |
| 41 | MgCO ₃ | -1027919,07 | logK = 2,5054 (Quelle: A). Reaktion: MgCO ₃ + H<+> --> Mg<2+> + HCO ₃ <-> |
| 42 | K ₈ H ₆ (SO ₄) ₇ | -7529790,251 | logK = -10,8062 (Quelle: A). Reaktion: K ₈ H ₆ (SO ₄) ₇ --> 8K<+> + 6H<+> + 7SO ₄ <2-> |
| 43 | Na ₂ CO ₃ ·7H ₂ O | -2714340,675 | logK = 9,8791 (Quelle: A). Reaktion: Na ₂ CO ₃ ·7H ₂ O + H<+> --> 2Na<+> + HCO ₃ <-> + 7H ₂ O |
| 44 | Na ₄ Ca(SO ₄) ₃ ·2H ₂ O | -4339287,731 | logK = -5,6723 (Quelle: A). Reaktion: Na ₄ Ca(SO ₄) ₃ ·2H ₂ O --> 4Na<+> + Ca<2+> + 3SO ₄ <2-> + 2H ₂ O |
| 45 | MgCO ₃ ·3H ₂ O | -1724116,861 | logK = 5,1722 (Quelle: A). Reaktion: MgCO ₃ ·3H ₂ O + H<+> --> Mg<2+> + HCO ₃ <-> + 3H ₂ O |
| 46 | Mg ₂ Cl(OH) ₃ ·4H ₂ O | -2553368,36 | logK = 26,0297 (Quelle: A). Reaktion: Mg ₂ Cl(OH) ₃ ·4H ₂ O + 2Mg<2+> + Cl<-> + 3OH<-> + 4H ₂ O |
| 47 | Na ₂ Ca(CO ₃) ₂ ·2H ₂ O | -2659408,248 | logK = 11,4354 (Quelle: A). Reaktion: Na ₂ Ca(CO ₃) ₂ ·2H ₂ O + 2H<+> --> 2Na<+> + Ca<2+> + 2HCO ₃ <-> + 2H ₂ O |
| 48 | Mg ₂ CaCl ₆ ·12H ₂ O | -4997309,956 | logK = 17,3839 (Quelle: A). Reaktion: Mg ₂ CaCl ₆ ·12H ₂ O --> 2Mg<2+> + Ca<2+> + 6Cl<-> + 12H ₂ O |
| 49 | Na ₂ CO ₃ ·H ₂ O | -1286123,699 | logK = 10,8211 (Quelle: A). Reaktion: Na ₂ CO ₃ ·H ₂ O + H<+> --> 2Na<+> + HCO ₃ <-> + H ₂ O |
| 50 | Na ₃ H(CO ₃) ₂ ·2H ₂ O | -2380773,885 | logK = 9,2948 (Quelle: A). Reaktion: Na ₃ H(CO ₃) ₂ ·2H ₂ O + H<+> --> 3Na<+> + 2HCO ₃ <-> + 2H ₂ O |
| 51 | K ₂ NaH(CO ₃) ₂ ·2H ₂ O | -2408868,41 | logK = 11,5757 (Quelle: A). Reaktion: K ₂ NaH(CO ₃) ₂ ·2H ₂ O + H<+> --> 2K<+> + Na<+> + 2HCO ₃ <-> + 2H ₂ O |

Tab. 10.29 Festphasen in der Datenbasis für CHEMAPP. A = [64], B = [71], C = [72], D = [73], E = [74], F = [75], G = [67], H = [76], K = [77], L = [78], M = [69], N = [79], P = [62]

| # | Name | G_f^\ominus [J/mol] | Quelle, Bemerkungen |
|----|--|-----------------------|--|
| 52 | $KAl_3(OH)_6(SO_4)_2$ | -4684500,82 | logK = -2,912 (Quelle: B). Reaktion: $KAl_3(OH)_6(SO_4)_2 + H^{<+>} \rightarrow K^{<+>} + Al^{<3+>} + 6H_2O + 2SO_4^{<-2>}$ |
| 53 | AlOOH | -917660,2086 | logK = 8,4314 (Quelle: B). Reaktion: $AlOOH + 3H^{<+>} \rightarrow Al^{<3+>} + 2H_2O$ |
| 54 | $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$ | -2421941,114 | logK = 31,1254 (Quelle: B). Reaktion: $Mg_3Si_2O_5(OH)_4 + 6H^{<+>} \rightarrow 3Mg^{<2+>} + 2SiO_2^{<aq>} + 5H_2O$ |
| 55 | Mg_2SiO_4 | -1249879,703 | logK = 27,8626 (Quelle: B). Reaktion: $Mg_2SiO_4 + 4H^{<+>} \rightarrow 2Mg^{<2+>} + SiO_2^{<aq>} + 2H_2O$ |
| 56 | $Al(OH)_3$ | -1164132,288 | logK = 6,7965 (Quelle: B). Reaktion: $Al(OH)_3 + 3H^{<+>} \rightarrow Al^{<3+>} + 3H_2O$ |
| 57 | $Ca_4(Al_2O_6)SO_4 \cdot 12H_2O$ | -8206833,36 | logK = 71,36 (Quelle: C). Reaktion: $Ca_4(Al_2O_6)SO_4 \cdot 12H_2O + 12H^{<+>} \rightarrow 4Ca^{<2+>} + 2Al^{<3+>} + 18H_2O + SO_4^{<-2>}$ |
| 58 | $Ca_6(Al_2O_6)Cl_6 \cdot 30H_2O$ | -13299746,85 | logK = 56,84 (Quelle: C). Reaktion: $Ca_6(Al_2O_6)Cl_6 \cdot 30H_2O + 12H^{<+>} \rightarrow 2Al^{<3+>} + 6Ca^{<2+>} + 6Cl^{<->} + 36H_2O$ |
| 59 | $Ca_3(Al_2O_6) \cdot 6H_2O$ | -5027329,159 | logK = 80,55 (Quelle: D). Reaktion: $Ca_3(Al_2O_6) \cdot 6H_2O + 12H^{<+>} \rightarrow 2Al^{<3+>} + 3Ca^{<2+>} + 12H_2O$ |
| 60 | $Ca_4(Al_2O_7) \cdot 13H_2O$ | -7343401,557 | logK = 104 (Quelle: C). Reaktion: $Ca_4(Al_2O_7) \cdot 13H_2O + 14H^{<+>} \rightarrow 4Ca^{<2+>} + 2Al^{<3+>} + 20H_2O$ |
| 61 | $Ca_3(Al_2SiO_8) \cdot 4H_2O$ | -4640869,851 | logK = 69,35 (Quelle: C). Reaktion: $Ca_3(Al_2SiO_8) \cdot 4H_2O + 12H^{<+>} \rightarrow 3Ca^{<2+>} + 2Al^{<3+>} + SiO_2^{<aq>} + 10H_2O$ |
| 62 | $Ca_9(Si_6O_{21}) \cdot 11H_2O$ | -9000567,76 | logK = 150,81 (Quelle: C). Reaktion: $Ca_9(Si_6O_{21}) \cdot 11H_2O + 18H^{<+>} \rightarrow 9Ca^{<2+>} + 6SiO_2^{<aq>} + 20H_2O$ |
| 63 | $Ca_6Al_2(SO_4)_3(OH)_{12} \cdot 26H_2O$ | -15200699,44 | logK = 60 (Quelle: C). Reaktion: $Ca_6Al_2(SO_4)_3(OH)_{12} \cdot 26H_2O + 12H^{<+>} \rightarrow 2Al^{<3+>} + 6Ca^{<2+>} + 3SO_4^{<-2>} + 38H_2O$ |
| 64 | $Ca_5(Si_6O_{17}) \cdot 9H_2O$ | -5860021,133 | logK = 64,35 (Quelle: D). Reaktion: $Ca_5(Si_6O_{17}) \cdot 9H_2O + 10H^{<+>} \rightarrow 5Ca^{<2+>} + 6SiO_2^{<aq>} + 14H_2O$ |
| 65 | $Ca_2(Al_2SiO_7) \cdot 8H_2O$ | -4913473,464 | logK = 49,38 (Quelle: D). Reaktion: $Ca_2(Al_2SiO_7) \cdot 8H_2O + 10H^{<+>} \rightarrow 2Al^{<3+>} + 2Ca^{<2+>} + SiO_2^{<aq>} + 13H_2O$ |
| 66 | $Ca_2Al_2O_5 \cdot 8H_2O$ | -4830847,091 | logK = 59,67 (Quelle: C). Reaktion: $Ca_2Al_2O_5 \cdot 8H_2O + 10H^{<+>} \rightarrow 2Al^{<3+>} + 2Ca^{<2+>} + 13H_2O$ |
| 67 | $Ca_3(Al_2(Si_{0,5}O_7))$ | -3653137,181 | logK = 74,12 (Quelle: C). Reaktion: $Ca_3(Al_2(Si_{0,5}O_7)) + 12H^{<+>} \rightarrow 2Al^{<3+>} + 3Ca^{<2+>} + 0,5SiO_2^{<aq>} + 6H_2O$ |

Tab. 10.29 Festphasen in der Datenbasis für CHEMAPP. A = [64], B = [71], C = [72], D = [73], E = [74], F = [75], G = [67], H = [76], K = [77], L = [78], M = [69], N = [79], P = [62]

| # | Name | G_f^\ominus [J/mol] | Quelle, Bemerkungen |
|----|---|-----------------------|--|
| 68 | Ca(Al ₂ Si ₄ O ₁₂)·6H ₂ O | -3928577,899 | logK = 13 (Quelle: C). Reaktion: Ca(Al ₂ Si ₄ O ₁₂)·6H ₂ O + 8H<+> --> 2Al<3+> + Ca<2+> + 4SiO ₂ <aq> + 10H ₂ O |
| 69 | Mg ₄ (Si ₆ O ₁₅)(OH) ₂ ·6H ₂ O | -4399608,6 | logK = 30,4439 (Quelle: B). Reaktion: Mg ₄ (Si ₆ O ₁₅)(OH) ₂ ·6H ₂ O + 8H<+> --> 4Mg<2+> + 6SiO ₂ <aq> + 11H ₂ O |
| 70 | Mg ₃ (Si ₄ O ₁₁)·H ₂ O | -2282330,217 | logK = 22,41 (Quelle: B). Reaktion: Mg ₃ (Si ₄ O ₁₁)·H ₂ O + 6H<+> --> 3Mg<2+> + 4SiO ₂ <aq> + 4H ₂ O |
| 71 | Mg ₄ (Al ₂ O ₇)·10H ₂ O | -6360870,685 | logK = 83,22 (Quelle: C). Reaktion: Mg ₄ (Al ₂ O ₇)·10H ₂ O + 14H<+> --> 4Mg<2+> + 2Al<3+> + 17H ₂ O |
| 72 | SiO ₂ (am) | -39383,95397 | logK = -2,7143 (Quelle: C). Reaktion: SiO ₂ (am) --> SiO ₂ <aq> |
| 73 | Ca ₄ (Al ₂ O ₆)Cl ₂ ·10H ₂ O | -6847239,219 | logK = 70,72 (Quelle: D). Reaktion: Ca ₄ (Al ₂ O ₆)Cl ₂ ·10H ₂ O + 12H<+> --> 2Al<3+> + 4Ca<2+> + 2Cl<-> + 16H ₂ O |
| 74 | (Ca _{0,8})(SiO _{2,8})·H ₂ O | -829799,3807 | logK = 11,07 (Quelle: E). Reaktion: (Ca _{0,8})(SiO _{2,8})·H ₂ O + 1,6H<+> --> 0,8Ca<2+> + SiO ₂ <aq> + 1,8H ₂ O |
| 75 | (Ca _{1,1})(SiO _{3,1})·3H ₂ O | -1508869,82 | logK = 16,71 (Quelle: E). Reaktion: (Ca _{1,1})(SiO _{3,1})·3H ₂ O + 2,2H<+> --> 1,1Ca<2+> + SiO ₂ <aq> + 4,1H ₂ O |
| 76 | (Ca _{1,8})(SiO _{3,8})·5H ₂ O | -2445753,704 | logK = 32,54 (Quelle: E). Reaktion: (Ca _{1,8})(SiO _{3,8})·5H ₂ O + 3,6H<+> --> 1,8Ca<2+> + SiO ₂ <aq> + 6,8H ₂ O |
| 77 | PbSO ₄ | -813010,179 | logK = -7,843 (Quelle: F). Reaktion: PbSO ₄ --> Pb<2+> + SO ₄ <2-> a) |
| 78 | PbCl ₂ | -313765,2248 | logK = -4,7465 (Quelle: F). Reaktion: PbCl ₂ --> Pb<2+> + 2Cl<-> a) |
| 79 | 2PbCl ₂ ·KCl | -1046838,774 | logK = -10,4708 (Quelle: F). Reaktion: 2PbCl ₂ ·KCl --> 2Pb<2+> + K<+> + 3Cl<-> a) |
| 80 | 3PbCl ₂ ·3KCl·H ₂ O | -2423762,426 | logK = -14,9658 (Quelle: F). Reaktion: 3PbCl ₂ ·3KCl·H ₂ O --> 3Pb<2+> + 3K<+> + 9Cl<-> + H ₂ O a) |
| 81 | PbCl ₂ ·3MgCl ₂ ·19H ₂ O | -6909798,331 | logK = 6,3 (Quelle: F). Reaktion: PbCl ₂ ·3MgCl ₂ ·19H ₂ O --> Pb<2+> + 3Mg<2+> + 8Cl<-> + 19H ₂ O a) |
| 82 | PbCl ₂ ·PbSO ₄ ·2Na ₂ SO ₄ ·5H ₂ O | -4866792,316 | logK = -15,83 (Quelle: F). Reaktion: PbCl ₂ ·PbSO ₄ ·2Na ₂ SO ₄ ·5H ₂ O --> 2Pb<2+> + 4Na<+> + 2Cl<-> + 3SO ₄ <2-> + 5H ₂ O a) |
| 83 | PbSO ₄ ·K ₂ SO ₄ | -2150249,034 | logK = -12,786 (Quelle: F). Reaktion: PbSO ₄ ·K ₂ SO ₄ --> Pb<2+> + 2K<+> + 2SO ₄ <2-> a) |

Tab. 10.29 Festphasen in der Datenbasis für CHEMAPP. A = [64], B = [71], C = [72], D = [73], E = [74], F = [75], G = [67], H = [76], K = [77], L = [78], M = [69], N = [79], P = [62]

| # | Name | G_f^\ominus [J/mol] | Quelle, Bemerkungen |
|----|--|-----------------------|---|
| 84 | PbCO ₃ | -627008,4392 | logK = -2,79 (Quelle: F). Reaktion: PbCO ₃ + H<+> --> Pb<2+> + HCO ₃ <->a) |
| 85 | 2PbCO ₃ ·Pb(OH) ₂ | -1709838,719 | logK = 1,9 (Quelle: F). Reaktion: 2PbCO ₃ *Pb(OH) ₂ + 4H<+> --> 3Pb<2+> + 2HCO ₃ <-> + 2H ₂ O a) |
| 86 | Pb ₃ (CO ₃) ₂ (OH) ₂ | -1701169,344 | logK = 3,4188 (Quelle: F). Reaktion: Pb ₃ (CO ₃) ₂ (OH) ₂ + 4H<+> --> 3Pb<2+> + 2HCO ₃ <-> + 2H ₂ O a) |
| 87 | Pb(OH)Cl | -387514,842 | logK = 0,89 (Quelle: F). Reaktion: Pb(OH)Cl + H<+> --> Pb<2+> + Cl<-> + H ₂ O a) |
| 88 | 3Pb(OH) ₂ ·PbCl ₂ | -1688614,099 | logK = 16,4 (Quelle: F). Reaktion: 3Pb(OH) ₂ *PbCl ₂ + 6H<+> --> 4Pb<2+> + 2Cl<-> + 6H ₂ O a) |
| 89 | Pb(OH) ₂ ·PbSO ₄ | -1261622,762 | logK = 0,9 (Quelle: F). Reaktion: Pb(OH) ₂ *PbSO ₄ + 2H<+> --> 2Pb<2+> + SO ₄ <2-> + 2H ₂ O a) |
| 90 | 3Pb(OH) ₂ ·PbSO ₄ | -2177604,555 | logK = 15,1 (Quelle: F). Reaktion: 3Pb(OH) ₂ *PbSO ₄ + 6H<+> --> 4Pb<2+> + SO ₄ <2-> + 6H ₂ O a) |
| 91 | PbCO ₃ ·PbCl ₂ | -951753,0841 | logK = -9,46 (Quelle: F). Reaktion: PbCO ₃ *PbCl ₂ + H<+> --> 2Pb<2+> + 2Cl<-> + HCO ₃ <->a) |
| 92 | Pb ₂ (O)SO ₄ | -1032298,214 | logK = -0,4692 (Quelle: F). Reaktion: Pb ₂ (O)SO ₄ + 2H<+> --> 2Pb<2+> + SO ₄ <2-> + H ₂ O a) |
| 93 | NaPb ₂ (CO ₃) ₂ OH | -1700281,943 | logK = 3,675 (Quelle: F). Reaktion: NaPb ₂ (CO ₃) ₂ OH + 3H<+> --> 2Pb<2+> + Na<+> + 2HCO ₃ <-> + H ₂ O a) |
| 94 | FeCl ₂ ·4H ₂ O | -1284285,972 | logK = 3,0147 (dieser Bericht). Dieser Wert wurde mit den in dieser Datenbasis enthaltenen Pitzer-Parametern für eine Konzentration von m = 5,11 mol FeCl ₂ / kg H ₂ O berechnet und darf daher nicht unabhängig von diesen verändert werden. Reaktion: FeCl ₂ *4H ₂ O --> Fe<2+> + 2Cl<-> + 4H ₂ O |
| 95 | FeSO ₄ ·7H ₂ O | -2507304,249 | logK = -2,2460 (dieser Bericht). Dieser Wert wurde mit den in dieser Datenbasis enthaltenen Pitzer-Parametern für eine Konzentration von m = 1,97 mol FeSO ₄ / kg H ₂ O berechnet und darf daher nicht unabhängig von diesen verändert werden. Reaktion: FeSO ₄ *7H ₂ O --> Fe<2+> + SO ₄ <2-> + 7H ₂ O |
| 96 | FeNa ₂ (SO ₄) ₂ ·4H ₂ O | -3069987,463 | logK = -3,3310 (dieser Bericht). Dieser Wert wurde mit den in dieser Datenbasis enthaltenen Pitzer-Parametern berechnet und darf daher nicht unabhängig von diesen verändert werden. Reaktion: FeNa ₂ SO ₄ *4H ₂ O --> Fe<2+> + 2Na<+> + 2SO ₄ <2-> + 4H ₂ O |

Tab. 10.29 Festphasen in der Datenbasis für CHEMAPP. A = [64], B = [71], C = [72], D = [73], E = [74], F = [75], G = [67], H = [76], K = [77], L = [78], M = [69], N = [79], P = [62]

| # | Name | G_f^\ominus [J/mol] | Quelle, Bemerkungen |
|-----|---|-----------------------|--|
| 97 | $\text{FeK}_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ | -3591070,696 | berechnet nach $\log K$ ($\text{MgK}_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, „Picromerit“, diese Datenbasis) = -4,3277. Dieser Wert beruht nicht auf experimentellen Daten für das System $\text{Fe(II)-K-SO}_4\text{-H}_2\text{O}$. Es wird angenommen, daß Picromerit eine ähnliche Löslichkeitskonstante hat, da sich Fe(II) chemisch ähnlich wie Mg verhält. Reaktion: $\text{FeNa}_2\text{SO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2\text{K}^{+} + 2\text{SO}_4^{2-} + 6\text{H}_2\text{O}$ |
| 98 | TcO_2 | -401852 | G |
| 99 | $\text{TcO}_2 \cdot 1,6\text{H}_2\text{O}$ | -758481,548 | $\log K = -37,829$ (entnommen aus G). |
| 100 | KTcO_4 | -932698,3076 | $\log K = -2,239$ (Quelle: H). Der berechnete Wert für G_f^\ominus differiert geringfügig von jenem aus G (-932923 J/mol). Da der hier verwendete Wert für $\log K$ jedoch für die Anpassung von Pitzer-Parametern für TcO_4^{2-} verwendet wurde, wurde der $\log K$ -Wert aus H genommen. Allerdings ist die Ausfällung dieser Phase in einem realen System eher unwahrscheinlich. Reaktion: $\text{KTcO}_4 \rightarrow \text{K}^{+} + \text{TcO}_4^{2-}$ |
| 101 | $\text{NpO}_2\text{OH (am)}$ | -1115137,557 | $\log K = -8,78$ (Quelle: K). Pitzer-Parameter in dieser Datenbasis passen zu diesem $\log K$ -Wert und dürfen daher nicht unabhängig von diesem verändert werden. Der berechnete Wert für G_f^\ominus differiert nur geringfügig von dem in P angegebenen Wert (-1114,652 J/mol). Reaktion: $\text{NpO}_2\text{OH(am)} \rightarrow \text{NpO}_2^{2+} + \text{OH}^{2-}$ |
| 102 | $\text{NpO}_2\text{OH (aged)}$ | -1119133,187 | $\log K = -9,48$ (Quelle: K). Pitzer-Parameter in dieser Datenbasis passen zu diesem $\log K$ -Wert und dürfen daher nicht unabhängig von diesem verändert werden. Der berechnete Wert für G_f^\ominus differiert nur geringfügig von dem in P angegebenen Wert (-1118,078 J/mol). Reaktion: $\text{NpO}_2\text{OH(aged)} \rightarrow \text{NpO}_2^{2+} + \text{OH}^{2-}$ |
| 103 | $\text{NaNpO}_2\text{CO}_3$ | -1760006,907 | $\log K = -10,93$ (Quelle: K). Pitzer-Parameter in dieser Datenbasis passen zu diesem $\log K$ -Wert und dürfen daher nicht unabhängig von diesem verändert werden. Der berechnete Wert für G_f^\ominus differiert nur geringfügig von dem in P angegebenen Wert für $\text{NaNpO}_2\text{CO}_3(\text{s,aged})$ (-1764,157 J/mol). Reaktion: $\text{NaNpO}_2\text{CO}_3 \rightarrow \text{Na}^{+} + \text{NpO}_2^{2+} + \text{CO}_3^{2-}$ |
| 104 | $\text{NaNpO}_2\text{CO}_3 \cdot 3,5\text{H}_2\text{O}$ | -2590910,194 | $\log K = -11,09$ (Quelle: K). Pitzer-Parameter in dieser Datenbasis passen zu diesem $\log K$ -Wert und dürfen daher nicht unabhängig von diesem verändert werden. Der berechnete Wert für G_f^\ominus differiert nur geringfügig von dem in P angegebenen Wert für $\text{NaNpO}_2\text{CO}_3 \cdot 3,5\text{H}_2\text{O}(\text{s,fresh})$ (-2591,287 J/mol). Reaktion: $\text{NaNpO}_2\text{CO}_3 \cdot 3,5\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Na}^{+} + \text{NpO}_2^{2+} + \text{CO}_3^{2-} + 3,5\text{H}_2\text{O}$ |

Tab. 10.29 Festphasen in der Datenbasis für CHEMAPP. A = [64], B = [71], C = [72], D = [73], E = [74], F = [75], G = [67], H = [76], K = [77], L = [78], M = [69], N = [79], P = [62]

| # | Name | G_f^\ominus [J/mol] | Quelle, Bemerkungen |
|-----|--|-----------------------|--|
| 105 | $\text{Na}_3\text{NpO}_2(\text{CO}_3)_2$ | -2830364,046 | logK = -14,18 (Quelle: K). Pitzer-Parameter in dieser Datenbasis passen zu diesem logK-Wert und dürfen daher nicht unabhängig von diesem verändert werden. Der berechnete Wert für G_f^\ominus differiert nur geringfügig von dem in P angegebenen Wert (-2833,333 J/mol). Reaktion: $\text{Na}_3\text{NpO}_2(\text{CO}_3)_2 \rightarrow 3\text{Na}^{++} + \text{NpO}_2^{<+>} + 2\text{CO}_3^{<2->}$ |
| 106 | KNpO_2CO_3 | -1795804,381 | logK = -13,6 (Quelle: L). Pitzer-Parameter in dieser Datenbasis passen zu diesem logK-Wert und dürfen daher nicht unabhängig von diesem verändert werden. In P wird diese Phase nicht erwähnt, daher ist ein Vergleich nicht möglich. Reaktion: $\text{KNpO}_2\text{CO}_3 \rightarrow \text{K}^{<+>} + \text{NpO}_2^{<+>} + \text{CO}_3^{<2->}$ |
| 107 | $\text{K}_3\text{NpO}_2(\text{CO}_3)_2$ | -2901852,879 | logK = -15,9 (Quelle: L). Pitzer-Parameter in dieser Datenbasis passen zu diesem logK-Wert und dürfen daher nicht unabhängig von diesem verändert werden. In P wird diese Phase nicht erwähnt, daher ist ein Vergleich nicht möglich. Reaktion: $\text{K}_3\text{NpO}_2(\text{CO}_3)_2 \rightarrow 3\text{K}^{<+>} + \text{NpO}_2^{<+>} + 2\text{CO}_3^{<2->}$ |
| 108 | $\text{UO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ | -1636506 | NEA-U |
| 109 | UO_2CO_3 | -1563160,539 | logK = -14,49 (Quelle: M, chapter 'Corrections to the Uranium NEA-TDB Review'). Reaktion: $\text{UO}_2\text{CO}_3 \rightarrow \text{UO}_2^{<2+>} + \text{CO}_3^{<2->}$ |

Tab. 10.29 Festphasen in der Datenbasis für CHEMAPP. A = [64], B = [71], C = [72], D = [73], E = [74], F = [75], G = [67], H = [76], K = [77], L = [78], M = [69], N = [79], P = [62]

| # | Name | G_f^\ominus [J/mol] | Quelle, Bemerkungen |
|-----|--|-----------------------|---|
| 110 | Am ₂ O ₃ | -1613320 | M. |
| 111 | Am(OH) ₃ | -1223355,751 | logK = 15,2 (Quelle: M). Reaktion: Am(OH) ₃ + 3H ⁺ ↔ Am ³⁺ + 3H ₂ O |
| 112 | Am(OH)CO ₃ ·0,5H ₂ O<cr> | -1531996,512 | logK = -22,7 (Quelle: N). Reaktion: Am(OH)CO ₃ *0,5H ₂ O<cr> ↔ Am ³⁺ + OH ⁻ + CO ₃ ²⁻ + 0,5*H ₂ O |
| 113 | Am ₂ (CO ₃) ₃ ·4H ₂ O(am) | -3920304,627 | logK = -33,4 (Quelle: N). Reaktion: Am ₂ (CO ₃) ₃ *4H ₂ O(am) ↔ 2Am ³⁺ + 3CO ₃ ²⁻ + 4H ₂ O |
| 114 | NaAm(CO ₃) ₂ ·5H ₂ O | -3222019,897 | logK = -21 (Quelle: N). Reaktion: NaAm(CO ₃) ₂ *5H ₂ O ↔ Am ³⁺ + Na ⁺ + 2CO ₃ ²⁻ + 5H ₂ O |
| 115 | Pu ₂ O ₃ | -1580375 | P. |
| 116 | Pu(OH) ₃ | -1200216,925 | logK = 15,8 (Quelle: P). Reaktion: Pu(OH) ₃ + 3H ⁺ ↔ Pu ³⁺ + 3H ₂ O |
| 117 | Pu(OH)CO ₃ ·0,5H ₂ O<cr> | -1512282,512 | logK = -22,7 (Quelle: N). Reaktion: Pu(OH)CO ₃ *0,5H ₂ O<cr> ↔ Pu ³⁺ + OH ⁻ + CO ₃ ²⁻ + 0,5*H ₂ O |
| 118 | Pu ₂ (CO ₃) ₃ ·4H ₂ O(am) | -3880876,627 | logK = -33,4 (Quelle: N). Reaktion: Pu ₂ (CO ₃) ₃ *4H ₂ O(am) ↔ 2Pu ³⁺ + 3CO ₃ ²⁻ + 4H ₂ O |
| 119 | NaPu(CO ₃) ₂ ·5H ₂ O | -3202305,897 | logK = -21 (Quelle: N). Reaktion: NaPu(CO ₃) ₂ *5H ₂ O ↔ Pu ³⁺ + Na ⁺ + 2CO ₃ ²⁻ + 5H ₂ O |

a) Die in der Datenbasis enthaltenen Pitzer-Parameter sowie die logK-Werte für bleihaltige Lösungskonsumenten und Festphasen führen bei Modellierungen zu sehr guten Übereinstimmungen mit experimentellen Daten. Gleichwohl müssen diese Werte bis zu einer endgültigen Publikation als vorläufig betrachtet werden.

In der folgenden **Tabelle 10.30** sind einige Daten speziell markiert. Die Bedeutung der Markierungen lautet wie folgt.

a) Der Wert aus dieser Quelle, und nicht jener aus A wurde in C verwendet, um Pitzer-Parameter für die Wechselwirkungen zwischen Np(V) und Carbonat zu berechnen. Er wurde daher für diese Datenbasis übernommen. Daher kann es sein, daß andere Rechnungen mit Carbonat in konzentrierten Lösungen der ozeanischen Salze nicht völlig mit EQ36-Rechnungen (basierend auf den Daten von Harvie, Moeller und Weare) übereinstimmen.

b) Die in der Datenbasis enthaltenen Pitzer-Parameter sowie die $\log K$ -Werte für bleihaltige Lösungskonsumenten und Festphasen führen bei Modellierungen zu sehr guten Übereinstimmungen mit experimentellen Daten. Gleichwohl müssen diese Werte bis zu einer endgültigen Publikation von Hagemann als vorläufig betrachtet werden.

Tab. 10.30 Pitzer-Parameter der Datenbasis für CHEMAPP.

A = [64], B = [80], C = [77], D = [66], E = [75], F = [76], G = [78], H = [81], K = [82], L = [79], M = dieser Bericht

| # | Bezeichnung-Parameter | Wert | Quelle | # | Bezeichnung-Parameter | Wert | Quelle |
|----|-------------------------|----------|--------|-----|-----------------------------------|---------|--------|
| 1 | lambda (CO2(aq) Ca<2+>) | 0,183 | A | 202 | psi (Na<+> CO3<2->H2SiO4<2->) | -0,005 | D |
| 2 | lambda (CO2(aq) Cl<->) | -0,005 | A | 203 | psi (K<+> H3SiO4<->H2SiO4<2->) | -0,0677 | D |
| 3 | beta0 (Cl<-> Ca<2+>) | 0,3159 | A | 204 | psi (Mg<2+> H3SiO4<->H2SiO4<2->) | -0,0425 | D |
| 4 | beta1 (Cl<-> Ca<2+>) | 1,614 | A | 205 | psi (Na<+> H3SiO4<->H2SiO4<2->) | -0,0094 | D |
| 5 | cphi (Cl<-> Ca<2+>) | -0,00034 | A | 206 | psi (K<+> H2SiO4<2->Al(OH)4<->) | -0,0677 | D |
| 6 | beta0 (HCO3<-> Ca<2+>) | 0,4 | A | 207 | psi (Mg<2+> H2SiO4<2->Al(OH)4<->) | -0,0425 | D |
| 7 | beta1 (HCO3<-> Ca<2+>) | 2,977 | A | 208 | psi (Na<+> H2SiO4<2->Al(OH)4<->) | -0,0094 | D |
| 8 | beta0 (Ca<2+> HSO4<->) | 0,2145 | A | 209 | psi (Na<+> K<+>H2SiO4<2->) | -0,01 | D |
| 9 | beta1 (Ca<2+> HSO4<->) | 2,53 | A | 210 | psi (Na<+> Ca<2+>H2SiO4<2->) | -0,055 | D |
| 10 | beta0 (OH<-> Ca<2+>) | -0,1747 | A | 211 | psi (Na<+> Mg<2+>H2SiO4<2->) | -0,015 | D |
| 11 | beta1 (OH<-> Ca<2+>) | -0,2303 | A | 212 | psi (H<+> Na<+>H3SiO4<->) | -0,0129 | D |
| 12 | beta2 (OH<-> Ca<2+>) | -5,72 | A | 213 | psi (H<+> Na<+>Al(OH)4<->) | -0,0129 | D |
| 13 | beta0 (Ca<2+> SO4<2->) | 0,2 | A | 214 | psi (K<+> Mg<2+>H2SiO4<2->) | -0,084 | D |
| 14 | beta1 (Ca<2+> SO4<2->) | 3,1973 | A | 215 | psi (H<+> K<+>H3SiO4<->) | -0,0265 | D |
| 15 | beta2 (Ca<2+> SO4<2->) | -54,24 | A | 216 | psi (H<+> K<+>H2SiO4<2->) | 0,197 | D |

Tab. 10.30 Pitzer-Parameter der Datenbasis für CHEMAPP.

A = [64], B = [80], C = [77], D = [66], E = [75], F = [76], G = [78], H = [81], K = [82], L = [79], M = dieser Bericht

| # | Bezeichnung-Parameter | Wert | Quelle | # | Bezeichnung-Parameter | Wert | Quelle |
|----|--------------------------|---------|--------|-----|--------------------------------|----------|-----------------|
| 16 | lambda (CO2(aq) HSO4<->) | -0,003 | A | 217 | psi (H<+> K<+> Al(OH)4<->) | -0,0265 | D |
| 17 | lambda (CO2(aq) K<+>) | 0,051 | A | 218 | psi (Mg<2+> Ca<2+> H2SiO4<2->) | 0,024 | D |
| 18 | lambda (CO2(aq) Mg<2+>) | 0,183 | A | 219 | psi (H<+> Mg<2+> H3SiO4<->) | -0,0178 | D |
| 19 | lambda (Na<+> CO2(aq)) | 0,1 | A | 220 | psi (H<+> Mg<2+> Al(OH)4<->) | -0,0178 | D |
| 20 | lambda (CO2(aq) SO4<2->) | 0,097 | A | 221 | beta0 (Cl<-> Pb<2+>) | -0,5728 | E ^{b)} |
| 21 | beta0 (H<+> Cl<->) | 0,1775 | A | 222 | beta1 (Cl<-> Pb<2+>) | -0,55487 | E ^{b)} |
| 22 | beta1 (H<+> Cl<->) | 0,2945 | A | 223 | beta2 (Cl<-> Pb<2+>) | -25,3425 | E ^{b)} |
| 23 | cphi (H<+> Cl<->) | 0,0008 | A | 224 | cphi (Cl<-> Pb<2+>) | 0,24255 | E ^{b)} |
| 24 | beta0 (H<+> HSO4<->) | 0,2065 | A | 225 | beta0 (SO4<2-> Pb<2+>) | 0,08887 | E ^{b)} |
| 25 | beta1 (H<+> HSO4<->) | 0,5556 | A | 226 | beta1 (SO4<2-> Pb<2+>) | 1,35766 | E ^{b)} |
| 26 | beta0 (H<+> SO4<2->) | 0,0298 | A | 227 | beta2 (SO4<2-> Pb<2+>) | -146 | E ^{b)} |
| 27 | cphi (H<+> SO4<2->) | 0,0438 | A | 228 | cphi (SO4<2-> Pb<2+>) | -1,0027 | E ^{b)} |
| 28 | beta0 (CO3<2-> K<+>) | 0,1488 | A | 229 | psi (Na<+> Cl<-> Pb<2+>) | -0,18923 | E ^{b)} |
| 29 | beta1 (CO3<2-> K<+>) | 1,43 | A | 230 | psi (Cl<-> K<+> Pb<2+>) | -0,15916 | E ^{b)} |
| 30 | cphi (CO3<2-> K<+>) | -0,0015 | A | 231 | psi (Cl<-> Mg<2+> Pb<2+>) | -0,36637 | E ^{b)} |
| 31 | beta0 (Cl<-> K<+>) | 0,04835 | A | 232 | psi (Cl<-> Ca<2+> Pb<2+>) | -0,34872 | E ^{b)} |
| 32 | beta1 (Cl<-> K<+>) | 0,2122 | A | 233 | theta (Na<+> Pb<2+>) | 0,17719 | E ^{b)} |

Tab. 10.30 Pitzer-Parameter der Datenbasis für CHEMAPP.

A = [64], B = [80], C = [77], D = [66], E = [75], F = [76], G = [78], H = [81], K = [82], L = [79], M = dieser Bericht

| # | Bezeichnung-Parameter | Wert | Quelle | # | Bezeichnung-Parameter | Wert | Quelle |
|----|------------------------|----------|--------|-----|----------------------------|----------|-----------------|
| 33 | cphi (Cl<-> K<+>) | -0,00084 | A | 234 | theta (K<+> Pb<2+>) | 0,01426 | E ^{b)} |
| 34 | beta0 (HCO3<-> K<+>) | 0,0296 | A | 235 | theta (Mg<2+> Pb<2+>) | -0,0391 | E ^{b)} |
| 35 | beta1 (HCO3<-> K<+>) | -0,013 | A | 236 | psi (Na<+> SO4<2->Pb<2+>) | 0,3691 | E ^{b)} |
| 36 | cphi (HCO3<-> K<+>) | -0,008 | A | 237 | psi (K<+> SO4<2->Pb<2+>) | -0,0491 | E ^{b)} |
| 37 | beta0 (K<+> HSO4<->) | -0,0003 | A | 238 | psi (Mg<2+> SO4<2->Pb<2+>) | 1,00926 | E ^{b)} |
| 38 | beta1 (K<+> HSO4<->) | 0,1735 | A | 239 | psi (Cl<-> SO4<2->Pb<2+>) | -0,15113 | E ^{b)} |
| 39 | beta0 (OH<-> K<+>) | 0,1298 | A | 240 | beta0 (Cl<-> Fe<2+>) | 0,37324 | M |
| 40 | beta1 (OH<-> K<+>) | 0,32 | A | 241 | beta1 (Cl<-> Fe<2+>) | 1,13499 | M |
| 41 | cphi (OH<-> K<+>) | 0,0041 | A | 242 | cphi (Cl<-> Fe<2+>) | -0,02153 | M |
| 42 | beta0 (K<+> SO4<2->) | 0,04995 | A | 243 | beta0 (SO4<2-> Fe<2+>) | 0,28863 | M |
| 43 | beta1 (K<+> SO4<2->) | 0,7793 | A | 244 | beta1 (SO4<2-> Fe<2+>) | 2,70661 | M |
| 44 | beta0 (Cl<-> Mg<2+>) | 0,35235 | A | 245 | beta2 (SO4<2-> Fe<2+>) | -42 | M |
| 45 | beta1 (Cl<-> Mg<2+>) | 1,6815 | A | 246 | cphi (SO4<2-> Fe<2+>) | 0,00748 | M |
| 46 | cphi (Cl<-> Mg<2+>) | 0,00519 | A | 247 | theta (Na<+> Fe<2+>) | 0,12956 | M |
| 47 | beta0 (HCO3<-> Mg<2+>) | 0,329 | A | 248 | psi (Na<+> Cl<->Fe<2+>) | -0,02119 | M |
| 48 | beta1 (HCO3<-> Mg<2+>) | 0,6072 | A | 249 | psi (Na<+> SO4<2->Fe<2+>) | -0,06550 | M |
| 49 | beta0 (Mg<2+> HSO4<->) | 0,4746 | A | 250 | theta (K<+> Fe<2+>) | -0,02846 | M |

Tab. 10.30 Pitzer-Parameter der Datenbasis für CHEMAPP.

A = [64], B = [80], C = [77], D = [66], E = [75], F = [76], G = [78], H = [81], K = [82], L = [79], M = dieser Bericht

| # | Bezeichnung-Parameter | Wert | Quelle | # | Bezeichnung-Parameter | Wert | Quelle |
|----|------------------------|---------|------------------|-----|----------------------------|----------|--------|
| 50 | beta1 (Mg<2+> HSO4<->) | 1,729 | A | 251 | psi (Cl<-> K<+>Fe<2+>) | -0,01405 | M |
| 51 | beta0 (Mg<2+> SO4<2->) | 0,221 | A | 252 | psi (K<+> SO4<2->Fe<2+>) | -0,02598 | M |
| 52 | beta1 (Mg<2+> SO4<2->) | 3,343 | A | 253 | theta (Mg<2+> Fe<2+>) | 0,10934 | M |
| 53 | beta2 (Mg<2+> SO4<2->) | -37,23 | A | 254 | psi (Cl<-> Mg<2+>Fe<2+>) | -0,03012 | M |
| 54 | cphi (Mg<2+> SO4<2->) | 0,025 | A | 255 | psi (Mg<2+> SO4<2->Fe<2+>) | 0,02517 | M |
| 55 | beta0 (Na<+> CO3<2->) | 0,0362 | B ^a) | 256 | theta (Ca<2+> Fe<2+>) | -0,00764 | M |
| 56 | beta1 (Na<+> CO3<2->) | 1,51 | B ^a) | 257 | psi (Cl<-> Ca<2+>Fe<2+>) | -0,00909 | M |
| 57 | cphi (Na<+> CO3<2->) | 0,0052 | B ^a) | 258 | psi (Cl<-> SO4<2->Fe<2+>) | 0,01291 | M |
| 58 | beta0 (Na<+> Cl<->) | 0,0765 | A | 259 | beta0 (Cl<-> Fe<3+>) | 0,54404 | M |
| 59 | beta1 (Na<+> Cl<->) | 0,2644 | A | 260 | beta1 (Cl<-> Fe<3+>) | 6,12666 | M |
| 60 | cphi (Na<+> Cl<->) | 0,00127 | A | 261 | beta2 (Cl<-> Fe<3+>) | 91,13445 | M |
| 61 | beta0 (Na<+> HCO3<->) | 0,028 | B ^a) | 262 | cphi (Cl<-> Fe<3+>) | -0,06284 | M |
| 62 | beta1 (Na<+> HCO3<->) | 0,044 | B ^a) | 263 | beta0 (SO4<2-> Fe<3+>) | 0,59625 | M |
| 63 | beta0 (Na<+> HSO4<->) | 0,0454 | A | 264 | beta1 (SO4<2-> Fe<3+>) | 19,67406 | M |
| 64 | beta1 (Na<+> HSO4<->) | 0,398 | A | 265 | beta2 (SO4<2-> Fe<3+>) | 74,06636 | M |
| 65 | beta0 (Na<+> OH<->) | 0,0864 | A | 266 | cphi (SO4<2-> Fe<3+>) | -0,03108 | M |
| 66 | beta1 (Na<+> OH<->) | 0,253 | A | 267 | beta0 (Na<+> TcO4<->) | 0,01111 | F |

Tab. 10.30 Pitzer-Parameter der Datenbasis für CHEMAPP.

A = [64], B = [80], C = [77], D = [66], E = [75], F = [76], G = [78], H = [81], K = [82], L = [79], M = dieser Bericht

| # | Bezeichnung-Parameter | Wert | Quelle | # | Bezeichnung-Parameter | Wert | Quelle |
|----|----------------------------|---------|--------|-----|-----------------------------|---------|--------|
| 67 | cphi (Na<+> OH<->) | 0,0044 | A | 268 | beta1 (Na<+> TcO4<->) | 0,1595 | F |
| 68 | beta0 (Na<+> SO4<2->) | 0,01958 | A | 269 | cphi (Na<+> TcO4<->) | 0,00236 | F |
| 69 | beta1 (Na<+> SO4<2->) | 1,113 | A | 270 | beta0 (K<+> TcO4<->) | -0,0578 | F |
| 70 | cphi (Na<+> SO4<2->) | 0,00497 | A | 271 | beta1 (K<+> TcO4<->) | 0,006 | F |
| 71 | theta (H<+> Ca<2+>) | 0,092 | A | 272 | beta0 (Mg<2+> TcO4<->) | 0,3138 | F |
| 72 | psi (H<+> Cl<->Ca<2+>) | -0,015 | A | 273 | beta1 (Mg<2+> TcO4<->) | 1,84 | F |
| 73 | theta (Mg<2+> Ca<2+>) | 0,007 | A | 274 | cphi (Mg<2+> TcO4<->) | 0,0114 | F |
| 74 | psi (Cl<-> Mg<2+>Ca<2+>) | -0,012 | A | 275 | beta0 (Ca<2+> TcO4<->) | 0,2964 | F |
| 75 | psi (Mg<2+> Ca<2+>SO4<2->) | 0,024 | A | 276 | beta1 (Ca<2+> TcO4<->) | 1,661 | F |
| 76 | theta (CO3<2-> Cl<->) | -0,02 | A | 277 | theta (Cl<-> TcO4<->) | 0,067 | F |
| 77 | psi (CO3<2-> Cl<->K<+>) | 0,004 | A | 278 | theta (SO4<2-> TcO4<->) | 0,179 | F |
| 78 | psi (Na<+> CO3<2->Cl<->) | 0,0085 | A | 279 | psi (Na<+> Mg<2+>TcO4<->) | -0,02 | F |
| 79 | theta (HCO3<-> Cl<->) | 0,03 | A | 280 | psi (Na<+> Cl<-> TcO4<->) | -0,0085 | F |
| 80 | psi (HCO3<-> Cl<->Mg<2+>) | -0,096 | A | 281 | psi (Cl<-> K<+>TcO4<->) | -0,011 | F |
| 81 | psi (Na<+> HCO3<->Cl<->) | -0,015 | A | 282 | psi (Cl<-> Mg<2+>TcO4<->) | -0,0115 | F |
| 82 | theta (Cl<-> HSO4<->) | -0,006 | A | 283 | psi (Cl<-> Ca<2+> TcO4<->) | -0,033 | F |
| 83 | psi (H<+> Cl<->HSO4<->) | 0,013 | A | 284 | psi (Na<+> SO4<2-> TcO4<->) | -0,003 | F |

Tab. 10.30 Pitzer-Parameter der Datenbasis für CHEMAPP.

A = [64], B = [80], C = [77], D = [66], E = [75], F = [76], G = [78], H = [81], K = [82], L = [79], M = dieser Bericht

| # | Bezeichnung-Parameter | Wert | Quelle | # | Bezeichnung-Parameter | Wert | Quelle |
|-----|----------------------------|---------|--------|-----|----------------------------|-------|--------|
| 84 | psi (Na<+> Cl<->HSO4<->) | -0,006 | A | 285 | psi (K<+> SO4<2->TcO4<->) | 0,002 | F |
| 85 | theta (OH<-> Cl<->) | -0,05 | A | 286 | psi (Cl<-> Mg<2+>TcO4<->) | -0,03 | F |
| 86 | psi (OH<-> Cl<->Ca<2+>) | -0,025 | A | 287 | beta0 (Cl<-> TcO<2+>) | 0,3 | F |
| 87 | psi (OH<-> Cl<->K<+>) | -0,006 | A | 288 | beta1 (Cl<-> TcO<2+>) | 1,7 | F |
| 88 | psi (Na<+> OH<->Cl<->) | -0,006 | A | 289 | beta0 (SO4<2-> TcO<2+>) | 0,2 | F |
| 89 | theta (Cl<-> SO4<2->) | 0,02 | A | 290 | beta1 (SO4<2-> TcO<2+>) | 3 | F |
| 90 | psi (Cl<-> Ca<2+>SO4<2->) | -0,018 | A | 291 | beta2 (SO4<2-> TcO<2+>) | -40 | F |
| 91 | psi (Cl<-> Mg<2+>SO4<2->) | -0,004 | A | 292 | beta0 (Cl<-> TcO(OH)<+>) | 0,1 | F |
| 92 | psi (Na<+> Cl<->SO4<2->) | 0,0014 | A | 293 | beta1 (Cl<-> TcO(OH)<+>) | 0,2 | F |
| 93 | theta (HCO3<-> CO3<2->) | -0,04 | A | 294 | beta0 (SO4<2-> TcO(OH)<+>) | 0,1 | F |
| 94 | psi (HCO3<-> CO3<2->K<+>) | 0,012 | A | 295 | beta1 (SO4<2-> TcO(OH)<+>) | 1 | F |
| 95 | psi (Na<+> HCO3<->CO3<2->) | 0,002 | A | 296 | beta1 (Na<+> TcO(OH)3<->) | 0,1 | F |
| 96 | theta (K<+> Ca<2+>) | 0,032 | A | 297 | beta1 (K<+> TcO(OH)3<->) | 0,1 | F |
| 97 | psi (Cl<-> K<+>Ca<2+>) | -0,025 | A | 298 | beta0 (Mg<2+> TcO(OH)3<->) | 0,3 | F |
| 98 | theta (H<+> K<+>) | 0,005 | A | 299 | beta1 (Mg<2+> TcO(OH)3<->) | 1,7 | F |
| 99 | psi (H<+> Cl<->K<+>) | -0,011 | A | 300 | beta0 (Ca<2+> TcO(OH)3<->) | 0,3 | F |
| 100 | psi (H<+> K<+>HSO4<->) | -0,0265 | A | 301 | beta1 (Ca<2+> TcO(OH)3<->) | 1,7 | F |

Tab. 10.30 Pitzer-Parameter der Datenbasis für CHEMAPP.

A = [64], B = [80], C = [77], D = [66], E = [75], F = [76], G = [78], H = [81], K = [82], L = [79], M = dieser Bericht

| # | Bezeichnung-Parameter | Wert | Quelle | # | Bezeichnung-Parameter | Wert | Quelle |
|-----|---------------------------|---------|--------|-----|---------------------------------|--------|--------|
| 101 | psi (H<+> K<+>SO4<2->) | 0,197 | A | 302 | beta1 (Na<+> Tc(OH)3(CO3)<->) | 0,3 | F |
| 102 | psi (Cl<-> K<+>Mg<2+>) | -0,022 | A | 303 | beta1 (K<+> Tc(OH)3(CO3)<->) | 0,3 | F |
| 103 | psi (K<+> Mg<2+>SO4<2->) | -0,048 | A | 304 | beta0 (Mg<2+> Tc(OH)3(CO3)<->) | 0,3 | F |
| 104 | theta (H<+> Mg<2+>) | 0,1 | A | 305 | beta1 (Mg<2+> Tc(OH)3(CO3)<->) | 1,7 | F |
| 105 | psi (H<+> Cl<->Mg<2+>) | -0,011 | A | 306 | beta0 (Ca<2+> Tc(OH)3(CO3)<->) | 0,3 | F |
| 106 | psi (H<+> Mg<2+>HSO4<->) | -0,0178 | A | 307 | beta1 (Ca<2+> Tc(OH)3(CO3)<->) | 1,7 | F |
| 107 | theta (Na<+> Ca<2+>) | 0,07 | A | 308 | lambda (Cl<-> TcO(OH)2<aq>) | -0,05 | F |
| 108 | psi (Na<+> Cl<->Ca<2+>) | -0,007 | A | 309 | lambda (Cl<-> Tc(OH)2(CO3)<aq>) | -0,05 | F |
| 109 | psi (Na<+> Ca<2+>SO4<2->) | -0,055 | A | 310 | beta0 (Cl<-> NpO2<+>) | 0,1415 | C |
| 110 | theta (H<+> Na<+>) | 0,036 | A | 311 | beta1 (Cl<-> NpO2<+>) | 0,281 | C |
| 111 | psi (H<+> Na<+>Cl<->) | -0,004 | A | 312 | lambda (Cl<-> NpO2(OH)<aq>) | -0,19 | C |
| 112 | psi (H<+> Na<+>HSO4<->) | -0,0129 | A | 313 | theta (Cl<-> NpO2(OH)2<->) | -0,24 | C |
| 113 | theta (Na<+> K<+>) | -0,012 | A | 314 | beta0 (Na<+> NpO2(CO3)<->) | 0,1 | C |
| 114 | psi (Na<+> CO3<2->K<+>) | 0,003 | A | 315 | beta1 (Na<+> NpO2(CO3)<->) | 0,34 | C |
| 115 | psi (Na<+> Cl<->K<+>) | -0,0018 | A | 316 | theta (Cl<-> NpO2(CO3)<->) | -0,21 | C |
| 116 | psi (Na<+> HCO3<->K<+>) | -0,003 | A | 317 | beta0 (Na<+> NpO2(CO3)2<3->) | 0,48 | C |
| 117 | psi (Na<+> K<+>SO4<2->) | -0,01 | A | 318 | beta1 (Na<+> NpO2(CO3)2<3->) | 4,4 | C |

Tab. 10.30 Pitzer-Parameter der Datenbasis für CHEMAPP.

A = [64], B = [80], C = [77], D = [66], E = [75], F = [76], G = [78], H = [81], K = [82], L = [79], M = dieser Bericht

| # | Bezeichnung-Parameter | Wert | Quelle | # | Bezeichnung-Parameter | Wert | Quelle |
|-----|-----------------------------|---------|--------|-----|--------------------------------|---------|--------|
| 118 | theta (Na<+> Mg<2+>) | 0,07 | A | 319 | theta (Cl<-> NpO2(CO3)2<3->) | -0,26 | C |
| 119 | psi (Na<+> Cl<->Mg<2+>) | -0,012 | A | 320 | beta0 (Na<+> NpO2(CO3)3<5->) | 1,8 | C |
| 120 | psi (Na<+> Mg<2+>SO4<2->) | -0,015 | A | 321 | beta1 (Na<+> NpO2(CO3)3<5->) | 22,7 | C |
| 121 | theta (OH<-> CO3<2->) | 0,1 | A | 322 | theta (Cl<-> NpO2(CO3)3<5->) | -0,26 | C |
| 122 | psi (OH<-> CO3<2->K<+>) | -0,01 | A | 323 | theta (CO3<2-> NpO2(CO3)3<5->) | -1,9 | G |
| 123 | psi (Na<+> OH<->CO3<2->) | -0,017 | A | 324 | beta0 (K<+> NpO2(CO3)3<5->) | 2,34 | G |
| 124 | theta (CO3<2-> SO4<2->) | 0,02 | A | 325 | beta1 (K<+> NpO2(CO3)3<5->) | 22,7 | G |
| 125 | psi (CO3<2-> K<+>SO4<2->) | -0,009 | A | 326 | beta2 (K<+> NpO2(CO3)3<5->) | -96 | G |
| 126 | psi (Na<+> CO3<2->SO4<2->) | -0,005 | A | 327 | cphi (K<+> NpO2(CO3)3<5->) | -0,22 | G |
| 127 | theta (HCO3<-> SO4<2->) | 0,01 | A | 328 | beta0 (Cl<-> UO2<2+>) | 0,4274 | H |
| 128 | psi (HCO3<-> Mg<2+>SO4<2->) | -0,161 | A | 329 | beta1 (Cl<-> UO2<2+>) | 1,644 | H |
| 129 | psi (Na<+> HCO3<->SO4<2->) | -0,005 | A | 330 | cphi (Cl<-> UO2<2+>) | -0,0368 | H |
| 130 | psi (K<+> SO4<2->HSO4<->) | -0,0677 | A | 331 | theta (Na<+> UO2<2+>) | 0,0231 | H |
| 131 | psi (Mg<2+> SO4<2->HSO4<->) | -0,0425 | A | 332 | beta0 (Cl<-> (UO2)3(OH)5<+>) | -0,02 | H |
| 132 | psi (Na<+> SO4<2->HSO4<->) | -0,0094 | A | 333 | beta1 (Cl<-> (UO2)3(OH)5<+>) | 1,4 | H |
| 133 | theta (OH<-> SO4<2->) | -0,013 | A | 334 | beta0 (Cl<-> (UO2)2(OH)2<2+>) | 0,4 | H |
| 134 | psi (OH<-> K<+>SO4<2->) | -0,05 | A | 335 | beta1 (Cl<-> (UO2)2(OH)2<2+>) | 2 | H |

Tab. 10.30 Pitzer-Parameter der Datenbasis für CHEMAPP.

A = [64], B = [80], C = [77], D = [66], E = [75], F = [76], G = [78], H = [81], K = [82], L = [79], M = dieser Bericht

| # | Bezeichnung-Parameter | Wert | Quelle | # | Bezeichnung-Parameter | Wert | Quelle |
|-----|----------------------------|---------|--------|-----|-------------------------------|--------|--------|
| 135 | psi (Na<+> OH<-> SO4<2->) | -0,009 | A | 336 | beta0 (Cl<-> (UO2)3(OH)4<2+>) | -0,15 | H |
| 136 | beta0 (Cl<-> MgOH<+>) | -0,1 | A | 337 | beta1 (Cl<-> (UO2)3(OH)4<2+>) | 2,4 | H |
| 137 | beta1 (Cl<-> MgOH<+>) | 1,658 | A | 338 | beta0 (Na<+> UO2(CO3)3<4->) | 1,25 | K |
| 138 | psi (Cl<-> Mg<2+> MgOH<+>) | 0,028 | A | 339 | beta1 (Na<+> UO2(CO3)3<4->) | 11,6 | K |
| 139 | lambda (Mg<2+> SiO2<aq>) | 0,183 | D | 340 | lambda (Na<+> UO2CO3<aq>) | 0,05 | K |
| 140 | lambda (Ca<2+> SiO2<aq>) | 0,183 | D | 341 | beta0 (Na<+> UO2(CO3)2<2->) | 0,212 | K |
| 141 | lambda (K<+> SiO2<aq>) | 0,051 | D | 342 | beta1 (Na<+> UO2(CO3)2<2->) | 2,5 | K |
| 142 | lambda (Na<+> SiO2<aq>) | 0,1 | D | 343 | beta0 (Cl<-> Am<3+>) | 0,5856 | L |
| 143 | lambda (Cl<-> SiO2<aq>) | -0,005 | D | 344 | beta1 (Cl<-> Am<3+>) | 5,6 | L |
| 144 | lambda (SO4<2-> SiO2<aq>) | 0,097 | D | 345 | cphi (Cl<-> Am<3+>) | -0,016 | L |
| 145 | lambda (HCO3<-> SiO2<aq>) | 0,005 | D | 346 | beta0 (Cl<-> AmCl<2+>) | 0,593 | L |
| 146 | beta0 (Cl<-> Al<3+>) | 0,69937 | D | 347 | beta1 (Cl<-> AmCl<2+>) | 3,15 | L |
| 147 | beta1 (Cl<-> Al<3+>) | 5,84496 | D | 348 | cphi (Cl<-> AmCl<2+>) | -0,006 | L |
| 148 | cphi (Cl<-> Al<3+>) | 0,00273 | D | 349 | beta0 (Cl<-> AmCl2<+>) | 0,516 | L |
| 149 | beta0 (Ca<2+> H3SiO4<->) | 0,2145 | D | 350 | beta1 (Cl<-> AmCl2<+>) | 1,75 | L |
| 150 | beta1 (Ca<2+> H3SiO4<->) | 2,53 | D | 351 | cphi (Cl<-> AmCl2<+>) | 0,01 | L |
| 151 | beta0 (Ca<2+> H2SiO4<2->) | 0,2 | D | 352 | beta0 (Cl<-> AmOH<2+>) | 0,055 | L |

Tab. 10.30 Pitzer-Parameter der Datenbasis für CHEMAPP.

A = [64], B = [80], C = [77], D = [66], E = [75], F = [76], G = [78], H = [81], K = [82], L = [79], M = dieser Bericht

| # | Bezeichnung-Parameter | Wert | Quelle | # | Bezeichnung-Parameter | Wert | Quelle |
|-----|---------------------------|---------|--------|-----|----------------------------|--------|--------|
| 152 | beta1 (Ca<2+> H2SiO4<2->) | 3,1973 | D | 353 | beta1 (Cl<-> AmOH<2+>) | 1,81 | L |
| 153 | beta2 (Ca<2+> H2SiO4<2->) | -54,24 | D | 354 | beta0 (Cl<-> Am(OH)2<+>) | -0,414 | L |
| 154 | beta0 (Ca<2+> Al(OH)4<->) | 0,2145 | D | 355 | beta0 (Cl<-> AmCO3<+>) | -0,072 | L |
| 155 | beta1 (Ca<2+> Al(OH)4<->) | 2,53 | D | 356 | beta1 (Cl<-> AmCO3<+>) | 0,403 | L |
| 156 | beta0 (H<+> H3SiO4<->) | 0,2106 | D | 357 | cphi (Cl<-> AmCO3<+>) | 0,0388 | L |
| 157 | beta1 (H<+> H3SiO4<->) | 0,532 | D | 358 | beta0 (Na<+> Am(CO3)2<->) | -0,24 | L |
| 158 | beta0 (H<+> H2SiO4<2->) | 0,0217 | D | 359 | beta1 (Na<+> Am(CO3)2<->) | 0,224 | L |
| 159 | cphi (H<+> H2SiO4<2->) | 0,0411 | D | 360 | cphi (Na<+> Am(CO3)2<->) | 0,0284 | L |
| 160 | beta0 (H<+> Al(OH)4<->) | 0,2106 | D | 361 | beta0 (Na<+> Am(CO3)3<3->) | 0,125 | L |
| 161 | beta1 (H<+> Al(OH)4<->) | 0,532 | D | 362 | beta1 (Na<+> Am(CO3)3<3->) | 4,73 | L |
| 162 | beta0 (K<+> H3SiO4<->) | -0,0003 | D | 363 | cphi (Na<+> Am(CO3)3<3->) | 0,0007 | L |
| 163 | beta1 (K<+> H3SiO4<->) | 0,1735 | D | 364 | beta0 (Na<+> Am(CO3)4<5->) | 2,022 | L |
| 164 | beta0 (K<+> H2SiO4<2->) | 0,0499 | D | 365 | beta1 (Na<+> Am(CO3)4<5->) | 19,22 | L |
| 165 | beta1 (K<+> H2SiO4<2->) | 0,7793 | D | 366 | cphi (Na<+> Am(CO3)4<5->) | -0,305 | L |
| 166 | beta0 (K<+> Al(OH)4<->) | -0,0003 | D | 367 | theta (Na<+> Am<3+>) | 0,1 | L |
| 167 | beta1 (K<+> Al(OH)4<->) | 0,1735 | D | 368 | theta (Ca<2+> Am<3+>) | 0,2 | L |
| 168 | beta0 (Mg<2+> H3SiO4<->) | 0,4746 | D | 369 | theta (Ca<2+> AmCl<2+>) | -0,014 | L |

Tab. 10.30 Pitzer-Parameter der Datenbasis für CHEMAPP.

A = [64], B = [80], C = [77], D = [66], E = [75], F = [76], G = [78], H = [81], K = [82], L = [79], M = dieser Bericht

| # | Bezeichnung-Parameter | Wert | Quelle | # | Bezeichnung-Parameter | Wert | Quelle |
|-----|-------------------------------|--------|--------|-----|----------------------------|--------|--------|
| 169 | beta1 (Mg<2+> H3SiO4<->) | 1,729 | D | 370 | theta (Ca<2+> AmCl2<+>) | -0,196 | L |
| 170 | beta0 (Mg<2+> H2SiO4<2->) | 0,221 | D | 371 | lambda (Na<+> Am(OH)3<aq>) | -0,2 | L |
| 171 | beta1 (Mg<2+> H2SiO4<2->) | 3,343 | D | 372 | lambda (Cl<-> Am(OH)3<aq>) | -0,2 | L |
| 172 | beta2 (Mg<2+> H2SiO4<2->) | -37,23 | D | 373 | beta0 (Cl<-> Pu<3+>) | 0,5856 | L |
| 173 | cphi (Mg<2+> H2SiO4<2->) | 0,025 | D | 374 | beta1 (Cl<-> Pu<3+>) | 5,6 | L |
| 174 | beta0 (Mg<2+> Al(OH)4<->) | 0,4746 | D | 375 | cphi (Cl<-> Pu<3+>) | -0,016 | L |
| 175 | beta1 (Mg<2+> Al(OH)4<->) | 1,729 | D | 376 | beta0 (Cl<-> PuCl<2+>) | 0,593 | L |
| 176 | beta0 (Na<+> H3SiO4<->) | 0,0454 | D | 377 | beta1 (Cl<-> PuCl<2+>) | 3,15 | L |
| 177 | beta1 (Na<+> H3SiO4<->) | 0,398 | D | 378 | cphi (Cl<-> PuCl<2+>) | -0,006 | L |
| 178 | beta0 (Na<+> H2SiO4<2->) | 0,0196 | D | 379 | beta0 (Cl<-> PuCl2<+>) | 0,516 | L |
| 179 | beta1 (Na<+> H2SiO4<2->) | 1,113 | D | 380 | beta1 (Cl<-> PuCl2<+>) | 1,75 | L |
| 180 | cphi (Na<+> H2SiO4<2->) | 0,005 | D | 381 | cphi (Cl<-> PuCl2<+>) | 0,01 | L |
| 181 | beta0 (Na<+> Al(OH)4<->) | 0,0454 | D | 382 | beta0 (Cl<-> PuOH<2+>) | 0,055 | L |
| 182 | beta1 (Na<+> Al(OH)4<->) | 0,398 | D | 383 | beta1 (Cl<-> PuOH<2+>) | 1,81 | L |
| 183 | theta (Cl<-> H3SiO4<->) | -0,006 | D | 384 | beta0 (Cl<-> Pu(OH)2<+>) | -0,414 | L |
| 184 | psi (H<+> Cl<-> H3SiO4<->) | 0,013 | D | 385 | beta0 (Cl<-> PuCO3<+>) | -0,072 | L |
| 185 | psi (Cl<-> Ca<2+> H2SiO4<2->) | -0,018 | D | 386 | beta1 (Cl<-> PuCO3<+>) | 0,403 | L |

Tab. 10.30 Pitzer-Parameter der Datenbasis für CHEMAPP.

A = [64], B = [80], C = [77], D = [66], E = [75], F = [76], G = [78], H = [81], K = [82], L = [79], M = dieser Bericht

| # | Bezeichnung-Parameter | Wert | Quelle | # | Bezeichnung-Parameter | Wert | Quelle |
|-----|--------------------------------|---------|--------|-----|----------------------------|--------|--------|
| 186 | psi (Cl<-> Mg<2+>H2SiO4<2->) | -0,004 | D | 387 | cphi (Cl<-> PuCO3<+>) | 0,0388 | L |
| 187 | psi (Na<+> Cl<->H2SiO4<2->) | 0,0014 | D | 388 | beta0 (Na<+> Pu(CO3)2<->) | -0,24 | L |
| 188 | theta (Cl<-> Al(OH)4<->) | -0,006 | D | 389 | beta1 (Na<+> Pu(CO3)2<->) | 0,224 | L |
| 189 | psi (H<+> Cl<->Al(OH)4<->) | 0,013 | D | 390 | cphi (Na<+> Pu(CO3)2<->) | 0,0284 | L |
| 190 | psi (Na<+> Cl<->Al(OH)4<->) | -0,006 | D | 391 | beta0 (Na<+> Pu(CO3)3<3->) | 0,125 | L |
| 191 | psi (HCO3<-> Mg<2+>H2SiO4<2->) | -0,161 | D | 392 | beta1 (Na<+> Pu(CO3)3<3->) | 4,73 | L |
| 192 | psi (Na<+> HCO3<->H2SiO4<2->) | -0,005 | D | 393 | cphi (Na<+> Pu(CO3)3<3->) | 0,0007 | L |
| 193 | psi (OH<-> K<+>H2SiO4<2->) | -0,05 | D | 394 | beta0 (Na<+> Pu(CO3)4<5->) | 2,022 | L |
| 194 | psi (Na<+> OH<->H2SiO4<2->) | -0,009 | D | 395 | beta1 (Na<+> Pu(CO3)4<5->) | 19,22 | L |
| 195 | psi (K<+> SO4<2->H3SiO4<->) | -0,0677 | D | 396 | cphi (Na<+> Pu(CO3)4<5->) | -0,305 | L |
| 196 | psi (Mg<2+> SO4<2->H3SiO4<->) | -0,0425 | D | 397 | theta (Na<+> Pu<3+>) | 0,1 | L |
| 197 | psi (Na<+> SO4<2->H3SiO4<->) | -0,0094 | D | 398 | theta (Ca<2+> Pu<3+>) | 0,2 | L |
| 198 | psi (K<+> SO4<2->Al(OH)4<->) | -0,0677 | D | 399 | theta (Ca<2+> PuCl<2+>) | -0,014 | L |
| 199 | psi (Mg<2+> SO4<2->Al(OH)4<->) | -0,0425 | D | 400 | theta (Ca<2+> PuCl<2+>) | -0,196 | L |
| 200 | psi (Na<+> SO4<2->Al(OH)4<->) | -0,0094 | D | 401 | lambda (Na<+> Pu(OH)3<aq>) | -0,2 | L |
| 201 | psi (CO3<2-> K<+>H2SiO4<2->) | -0,009 | D | 402 | lambda (Cl<-> Pu(OH)3<aq>) | -0,2 | L |

Literatur

- [1] Pitzer K. S. and Mayorga G. (1973): Thermodynamics of electrolytes. II. Activity and osmotic coefficients for strong electrolytes with one or both ions univalent. *J. Phys. Chem.* (77) 2300-2308.
- [2] Pitzer K. S. and Kim J. J. (1974) Thermodynamics of electrolytes IV. Activity and osmotic coefficients for mixed electrolytes. *J. Am. Chem. Soc.* (96) 5701-5708.
- [3] Pitzer K. S. (1975) Thermodynamics of electrolytes V. Effects of higher-order electrostatic terms. *J. Solution Chem.* (4) 249-265.
- [4] Pabalan R. T. and Pitzer K. S. (1987) Thermodynamics of concentrated electrolyte mixtures and the prediction of mineral solubilities to high temperatures for mixtures in the system Na-K-Mg-Cl-SO₄-OH-H₂O. *Geochim. Cosmochim. Acta* (51) 2429-2443.
- [5] Harvie C. E., Møller 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.
- [6] Herbert H.-J. (1996) Zur Geochemie und geochemischen Modellierung hochsalinärer Lösungen. Doctorate-Thesis (Habilitationsschrift), University of Kiel, Germany.
- [7] Hagemann, S. (2000): Thermodynamische Eigenschaften des Bleis in Lösungen der ozeanischen Salze, Dissertation, TU Braunschweig, 160 S.
- [8] Herbert, H.-J.; Mönig, J. (1996): Exemplarische Untersuchungen von Wechselwirkungsreaktionen UTD-relevanter chemisch-toxischer Abfälle mit hochsalinären Lösungen, Gesellschaft für Anlagen- und Reaktorsicherheit mbH, Abschlußbericht zum Forschungsvorhaben 02 C 0072 6, GRS-126, ISBN 3-923875-79-7.

- [9] H. C. Moog, H.-J. Herbert (2000): Modeling of Hg(II)-solubility in binary and ternary solutions containing Na⁺, K⁺, Mg²⁺, Ca²⁺, H⁺, and Cl⁻, Z. Physikal. Chemie 214, 313-332.
- [10] 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.
- [11] Setschenow, J. (1899) Über die Konstitution der Salzlösungen auf Grund ihres Verhaltens zur Kohlensäure, J. Phys. Chem. (4), 117-128.
- [12] Pitzer, K. S. und Silvester L. F. (1976) Thermodynamics of electrolytes: VI. Weak electrolytes including H₃PO₄. J. Solution Chem. (5), 269-278.
- [13] Pitzer K. S. (1991) Activity Coefficients in Electrolyte Solutions. 2nd edition, CRC Press.
- [14] Friedman H. L. (1962): Ionic Solution Theory. Interscience, New York.
- [15] 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.
- [16] D. G. Archer (1999): Thermodynamic properties of the KCl + H₂O system, J. Phys. Chem. Ref. Data (28,1), 1-17.
- [17] J. A. Rard, S. L. Clegg (1997), J. Chem. Eng. Data (42), 819-849.
- [18] Rard, J. A.; Habenschuss, A.; Spedding, F. H. (1976): A review of the osmotic coefficients of aqueous H₂SO₄ at 25°C, J. Chem. Eng. Data (21,3), 374-379.
- [19] Rard, J. A. (1983): Isopiestic determination of the osmotic coefficients of aqueous H₂SO₄ at 25°C, J. Chem. Eng. Data (28), 384-387.

- [20] Johnson, K. S. (1979): Ion association and activity coefficients in electrolyte solutions, Ph. D. Thesis, Oregon State University. (Diese Quelle liegt uns nicht vor, wird aber in [21] als primäre Quelle für die Stabilitätskonstante von CaCl^+ genannt.
- [21] Johnson, K. S. (1981): The calculation of ion pair diffusion coefficients: a comment, *Mar. Chem.* (10), 195-208.
- [22] Sposito, G. (1989): *The Chemistry of Soils*, Oxford University Press.
- [23] Majima, H.; Awakura, Y. (1985): Water and solute activities of $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-Fe}_2(\text{SO}_4)_3\text{-H}_2\text{O}$ and $\text{HCl-FeCl}_3\text{-H}_2\text{O}$ solution systems: Part I. Activities of water, *Metallurgical Transactions* (16B), 433-439.
- [24] Hummel, W.; Berner, U.; Curti, E.; Pearson, F. J.; Thoenen, T. (2002): *Nagra / PSI Chemical Thermodynamic Data Base 01/01*, Technical Report 02-16, ISSN 1015-2636.
- [25] Susarev, M. P.; Prokof'eva, P. V. (1963): Ravnovesie zidkost' - par v sisteme voda - chloristyj vodorod - chlornoe zelezo pri 25°, *Zurn. Fiz. Chim.* (37), 2408-2412.
- [26] Stokes, R. H.; Robinson, R. A. (1941): A thermodynamical study of bivalent metal ions in aqueous solution. Part VIII. The activity coefficient of ferrous chloride, *Trans. Faraday Soc.* (37), 419-421.
- [27] Groeneveld, A. (1956): Ein Beitrag zur Thermodynamik konzentrierter wäßriger Lösungen, Ph. D. Thesis (), 62 S.
- [28] Susarev, M. P. M.; Gorbunov, A. N.; Stalyugin, V. V. (1976): Liquid-vapor and solid-liquid-vapor equilibria in the system $\text{FeCl}_2\text{-HCl-H}_2\text{O}$ at 25°C, *J. Appl. Chem. USSR (Engl. Transl.)* (49), 1287-1289.

- [29] Nikolaev, V. P.; Dikaya, N. N.; Stanish-Levitska, M.; Vorob'ev, A. F. (1989): Activity coefficients of Iron(II) sulfate in the systems $\text{FeSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ and $\text{FeSO}_4\text{-FeCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ at 298 K, *The Journal of general chemistry of the USSR* (59,2), 241-244.
- [30] Susarev, M. P.; Gorelik, L. I.; Toikka, A. M.; Lyzlova, R. V.; Ponomarev, Yu. L. (1976): Vapor pressure of water over ferrous chloride solutions, *J. Appl. Chem. USSR (Engl. Transl.)* (49), 1086-1089.
- [31] Oykova, T. G.; Balarew, C. (1974): Thermodynamic study of magnesium sulfate-ferrosulfate-water system at 25°C, *Comptes rendus de l'Académie bulgare des Sciences* (27,9), 1211-1214.
- [32] Reardon, E. J.; Beckie, R. D. (1987): Modelling chemical equilibria of acid mine-drainage: The $\text{FeSO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ system, *Geochim. Cosmochim. Acta* (51), 2355-2368.
- [33] Apelblat, A. (1993): The vapour pressures of saturated aqueous solutions of potassium bromide, ammonium sulfate, copper(II) sulfate, iron(II) sulfate, and manganese(II) dichloride, at temperatures from 283K to 308K, *J. Chem. Thermodynamics* (25), 1513-1520.
- [34] Adams, D. (1997): *The Hitchhiker's Guide to the Galaxy*, Randomhouse, UK, 0-345-41891-3 .
- [35] "Activity Coefficients in Electrolyte Solutions", 2nd ed., K.S.Pitzer, ed., CRC Press, 1991. J.A.Rard and R.F.Plaford, Chapter 5, §5A, p.254.
- [36] Bursa, S.; Przepiera, A. (1975): Równowaga fazowa ciezs-ciala stałe w trójskladnikowych układach $\text{FeSO}_4\text{-Na}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ i $\text{FeCl}_2\text{-NaCl-H}_2\text{O}$, *Chem. Stosow* (19,4), 391-401.
- [37] Zdanovskij, A. B.; Sokolov, I. D.; Kydaseva, A. N.; Ceremnych, P. M.; Safrygin, A. N. (1974): Rastvorimost' v trexkomponentnykh vodno-solevych sistemach c sulfatom zeleza (II), *Trudy Vses. Naucno-issled. Proektn. Inst. Galurgii* (72), 90-101.

- [38] Kononova, G. N.; Redzhepov, B. A. (1996): Solubility in the $\text{FeSO}_4\text{-MgSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ and $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3\text{-MgSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ Systems at 25 and 90°C, Russ. J. Inorg. Chem. (41,7), 1173-1177.
- [39] Boeke, H. E. (1909): Das Rinneitvorkommen von Wolframshausen am Südharz, Neues Jahrbuch für Mineralogie, Abhandlungen (2), 19-56.
- [40] Legrand, M.; Paris, R. A. (1966): Étude à 20°C des systemes: eau, sulfate ferreux, sulfate de potassium; eau, chlorure ferreux, sulfate ferreux; eau, chlorure ferreux, chlorure de potassium; eau, chlorure de potassium, sulfate de potassium, Bull. Soc. Chim. Fr. (8), 2699-2701.
- [41] Atbir, A.; Aneflous, L.; El Hadek, M.; Cohen-Adad, R.; Cohen-Adad, M.-T. (1996): Etude du diagramme polythermique du systeme quaternaire K^+ , Na^+ , $\text{Fe}^{2+}/\text{Cl}^-$ - H_2O . II - Isothermes 30 et 40°C, Ann. Chim. Fr. (21), 347-358.
- [42] Boeke, H. E. (1912): Über die Eisensalze in den Kalisalzlagernstätten, Neues Jahrbuch für Mineralogie, Abhandlungen (1), 48-76.
- [43] Balarev, Kh.; Spasov, D. (1980): Formation of double salts from bivalent metals, Russ. J. Inorg. Chem. (25,10), 1551-1556.
- [44] Shchedrina, A. P.; Krasnova, L. I. (1969): The $\text{FeCl}_2\text{-MgCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ system at 50°C, Russ. J. Inorg. Chem. (14,8), 1151-1152.
- [45] Afonickin, O. V.; Gajdukova, T. I. (1975): Rastvorimost' solej v sistemach $\text{NaCl-FeCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ i $\text{MgCl}_2\text{-FeCl}_2\text{-H}_2\text{O}$, Trudy Vsesoyuz.Nauch.-Issledovatel Inst. Galurgii, Ministersvo Khim. (74), 30-34.
- [46] Afonickin, O. V.; Gajdukova, T. I. (1975): Rastvorimost' solej v sistemach $\text{NaCl-FeCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ i $\text{MgCl}_2\text{-FeCl}_2\text{-H}_2\text{O}$, Trudy Vsesoyuz.Nauch.-Issledovatel Inst. Galurgii, Ministersvo Khim. (74), 30-34.
- [47] Balarev, Kh.; Spasov, D. (1980): Formation of double salts from bivalent metals, Russ. J. Inorg. Chem. (25,10), 1551-1556.

- [48] D'Ans, J. (1933): Die Lösungsgleichgewichte der Systeme der Salze ozeanischer Salzablagerungen, Verlagsgesellschaft für Ackerbau, Hrsg. Kali-Forschungsanstalt GmbH, Berlin.
- [49] M. Pourbaix (1974): Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions, National Association of Corrosion Engineers.
- [50] 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.
- [51] Licht, S.; Manassen, J. (1987): The second dissociation constant of H₂S, *J. Electrochem. Soc.* (134,4), 918-921.
- [52] 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).
- [53] Dede, L.; Becker, T. (1926): Über die Beeinflussung der Sulfidfällung durch den Zusatz von Neutralsalzen, *Z. Anorg. Ch.* (152), 185-196.
- [54] McLauchlan, W. H. (1903): Über den Einfluss von Salzen auf die Wasserlöslichkeit von Schwefelwasserstoff, Jod und Brom, *Z. Phys. Chem.* (44), 600-633.
- [55] Kapustinsky, A. F.; Anvaer, B. I. (1941): Setschenoff's rule and the solubility of hydrogen sulphide in hydrochloric acid solutions, *Compt. rend. Acad. Sci URSS* (30,7), 625-628.
- [56] 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.
- [57] Gamsjäger, H.; Schindler, P. (1969): Löslichkeiten und Aktivitätskoeffizienten von H₂S in Elektrolytmischungen, *Helv. Chim. Acta* (52), 1395-1402.

- [58] Hershey, J. P.; Millero, F. J. (1986): The dependence of the acidity constants of silicic acid on NaCl concentration using Pitzer's equations, *Mar. Chem.* (18), 101-105.
- [59] Millero, F. J. (2000): The activity coefficients of non-electrolytes in seawater, *Mar. Chem.* (70), 5-22.
- [60] Long, F. A. und McDevit, W. F. (1952): Activity coefficient of non-electrolytes in aqueous salt solutions. *Chem. Rev.* (51), 119-169.
- [61] Herbert, H.-J. und Meyer Th. (2001): Experimentelle Untersuchungen von Einzeleffekten zur Langzeitsicherheit, GRS-Bericht GRS-A-2884 für das BfS, PSP-Element 9M 212 200 11, 171 S., 2001.
- [62] R. J. Lemire, J. Fuger, H. Nitsche, P. Potter, M. H. Rand, J. Rydberg, K. Spahiu, J. C. Sullivan, W. J. Ullman, P. Vitorge, H. Wanner (2001): *Chemical Thermodynamics. Vol. 4: Chemical Thermodynamics of Neptunium and Plutonium*, NEA, OECD, Elsevier, ISBN: 0-444-50379-X.
- [63] D. R. Lide (Editor-in-Chief, 1991): *Handbook of Chemistry and Physics*, 72nd edition, 1991-1992, Special Student Edition, CRC-Press, ISBN-0-8493-0565-9.
- [64] DATA0.HMW, as delivered with EQ36. version 7.2
- [65] 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* (24,5), 1699-1745.
- [66] Reardon, E. J. (1990): An ion interaction model for the determination of chemical equilibria in cement/water systems, *Cement and Concrete Research* (20), 175-192.
- [67] J. A. Rard, M. H. Rand, G. Andernegg, H. Wanner (OECD, NEA-TDB) (1998): *Chemical Thermodynamics of Technetium*, (Eds. M. C. A. Sandino, E. Östhols)

- [68] H. Wanner, I. Forest (eds., 1992): Chemical Thermodynamics of Uranium, NEA, OECD, ISBN: 0 444 89381 4.
- [69] R. J. Silva, G. Bidoglio, M. H. Rand, P. B. Robouch, H. Wanner, I. Puigdomenech (1995): Chemical Thermodynamics of Americium, NEA, OECD, ISBN: 0 444 82281 X.
- [70] V. Neck, T. Fanghänel, J. I. Kim (1998): Aquatische Chemie und thermodynamische Modellierung von trivalenten Actiniden, Forschungszentrum Karlsruhe, Wissenschaftliche Berichte, FZKA 6110, ISSN: 0947-8620.
- [71] Datenbasis, die mit EQ3/6 ausgeliefert wird. Die Quellen dieser Daten wurden im Rahmen dieses Projektes nicht überprüft.
- [72] Revertegat, E.; Adenot, F.; Richet, C.; Wu, L.; Glasser, F.P.; Damidot, D.; Stronach, S.A. (1997): Theoretical and experimental study of degradation mechanisms of cement in the repository environment, Report EUR 17642 EN.
- [73] Glasser, F.P., Paul M., Dickinson C.L., Reed D. (2001): Barrier performance of cements and concretes in nuclear waste repositories, Report EUR 19780 EN.
- [74] Berner U. (1990): A thermodynamic description of the evolution of pore water chemistry and uranium speciation during the degradation of cement, PSI report No. 62.
- [75] data0.pb0, EQ36-Datenbasis, erzeugt von Sven Hagemann. Diese Datenbasis enthält die Daten von Harvie, Møller und Weare (1984) [5] und Pitzer-Parameter für Blei. Letztere wurden bisher nicht publiziert. Die Modellergebnisse stimmen jedoch sehr gut mit allen experimentellen Löslichkeitsdaten des Bleis überein. Es handelt sich hierbei um den komplexfreien Parametersatz.
- [76] V. Neck, T. Fanghänel, J. I. Kim (1999): Thermodynamische Modellierung von Technetium in natürlichen aquatischen Systemen, Forschungszentrum Karlsruhe, Wissenschaftliche Berichte, FZKA 6340.

- [77] Fanghänel, T.; Neck, V.; Kim, J. I. (1995): Thermodynamics of neptunium(V) in concentrated salt solutions: II. Ion interaction (Pitzer) parameters for Np(V) hydrolysis species and carbonate complexes, *Radiochimica Acta* (69), 169-176.
- [78] Novak, C. F.; Mahamid, I. A.; Becraft, K. A.; Carpenter, S. A.; Hakem, N.; Prussin, T. (1997): Measurement and thermodynamic modeling of Np(V) solubility in aqueous K₂CO₃ solutions to high concentrations, *J. Solution Chem.* (26,7), 681-697.
- [79] V. Neck, T. Fanghänel, J. I. Kim (1998): Aquatische Chemie und thermodynamische Modellierung von trivalenten Actiniden, Forschungszentrum Karlsruhe, Wissenschaftliche Berichte, FZKA 6110, ISSN: 0947-8620.
- [80] Peiper, J. C.; Pitzer, K. S. (1982): Thermodynamics of aqueous carbonate solutions including mixtures of sodium carbonate, bicarbonate, and chloride, *J. Chem. Thermodynamics* (14), 613-638.
- [81] Plyasunov, A.; Fanghänel, T.; Grenthe, I. (1998): Estimation of the Pitzer equation parameters for aqueous complexes. A case study for uranium at 298.15 K and 1 atm, *Acta Chem. Scand.* (52), 250-260.
- [82] Pashalidis, I.; Czerwinski, K. R.; Fanghänel, T.; Kim, J. I. (1997): Solid-liquid phase equilibria of Pu(VI) and U(VI) in aqueous carbonate systems. Determination of stability constants, *Radiochimica Acta* (76), 55-62.
- [83] „Entwicklung einer Methode zur verbesserten Rückhaltung von Iod und Selen im Nahbereich eines Endlagers“, Förderkennzeichen 02 E 9440 6.

Abbildungsverzeichnis

| | | |
|-----------|---|----|
| Abb. 2.1 | Aufbau eines isopiesticen Topfes | 7 |
| Abb. 2.2 | Die isopiestic Apparatur im Einsatz. | 8 |
| Abb. 2.3 | Versuchsaufbau zur Bestimmung der H ₂ S-Löslichkeit in wässrigen Lösungen..... | 13 |
| Abb. 2.4 | Typische Meßkurve bei der Bestimmung von H ₂ S-Löslichkeiten | 14 |
| Abb. 2.5 | Relativer Fehler osmotischer Koeffizienten, wenn die Anpassung von Pitzer-Parametern nach Gleichung (2.43) durchgeführt wird (Minimierung absoluter Fehler) | 24 |
| Abb. 2.6 | Relativer Fehler osmotischer Koeffizienten, wenn die Anpassung von Pitzer-Parametern nach Gleichung (2.44) durchgeführt wird (Minimierung relativer Fehler) | 25 |
| Abb. 3.1 | Speziation des zweiwertigen Eisens in NaCl-Lösung..... | 31 |
| Abb. 3.2 | Speziation des dreiwertigen Eisens in NaCl-Lösung..... | 32 |
| Abb. 4.1 | Osmotische Koeffizienten im System Fe(III)-SO ₄ -H ₂ O. | 37 |
| Abb. 4.2 | Osmotische Koeffizienten im System Fe(III)-Cl-H ₂ O..... | 39 |
| Abb. 4.3 | Isoaktivitätslinien im System Fe(III)-Na-Cl-H ₂ O | 40 |
| Abb. 4.4 | Isoaktivitätslinien im System Fe(III)-K-Cl-H ₂ O..... | 41 |
| Abb. 4.5 | Isoaktivitätslinien im System Fe(III)-Mg-Cl-H ₂ O | 43 |
| Abb. 4.6 | Isoaktivitätslinien im System Fe(III)-Ca-Cl-H ₂ O | 44 |
| Abb. 5.1 | Osmotische Koeffizienten im System Fe(II)-Cl-H ₂ O..... | 46 |
| Abb. 5.2 | Osmotische Koeffizienten im System Fe(II)-SO ₄ -H ₂ O. | 49 |
| Abb. 5.3 | Löslichkeitsdiagramm des Systems Fe(II)-Na-Cl-H ₂ O. | 52 |
| Abb. 5.4 | Löslichkeitsdiagramm des Systems Fe(II)-Na-SO ₄ -H ₂ O..... | 52 |
| Abb. 5.5 | Löslichkeitsdiagramm des Systems Fe(II)-K-Cl-H ₂ O. | 55 |
| Abb. 5.6 | Löslichkeitsdiagramm des Systems Fe(II)-K-SO ₄ -H ₂ O. | 56 |
| Abb. 5.7 | Löslichkeitsdiagramm des Systems Fe(II)-Mg-Cl-H ₂ O..... | 58 |
| Abb. 5.8 | Löslichkeitsdiagramm des Systems Fe(II)-Mg-SO ₄ -H ₂ O. | 59 |
| Abb. 5.9 | Löslichkeitsdiagramm des Systems Fe(II)-Ca-Cl-H ₂ O. | 61 |
| Abb. 5.10 | Löslichkeitsdiagramm des Systems Fe(II)-Ca-SO ₄ -H ₂ O..... | 62 |
| Abb. 5.11 | Löslichkeitsdiagramm des Systems Fe(II)-Cl-SO ₄ -H ₂ O..... | 64 |
| Abb. 6.1 | Experimentell bestimmte H ₂ S-Löslichkeiten in Elektrolytlösungen. | 67 |

| | | |
|----------|--|-----|
| Abb. 6.2 | Experimentell bestimmte H_2S -Löslichkeiten in NaCl-Lösungen..... | 68 |
| Abb. 6.3 | Experimentell bestimmte H_2S -Aktivitätskoeffizienten in Elektrolytlösungen. | 69 |
| Abb. 6.4 | H_2S -Löslichkeit in Lösungen mit NaCl, KCl und $MgCl_2$ | 70 |
| Abb. 6.5 | H_2S -Löslichkeit in Lösungen mit Na_2SO_4 , K_2SO_4 und $MgSO_4$ | 71 |
| Abb. 7.1 | Löslichkeitsdiagramm des Systems Na-K- SO_4 - H_2O | 86 |
| Abb. 7.2 | Modellierung der Reaktion von Hartsalz mit gesättigter NaCl-Lösung im Vergleich zwischen CHEMAPP und EQ3/6: Lösungskonzentrationen. | 87 |
| Abb. 7.3 | Modellierung der Reaktion von Hartsalz mit gesättigter NaCl-Lösung im Vergleich zwischen CHEMAPP und EQ3/6: Gebildete Festphasen. | 88 |
| Abb. 8.1 | Nahfeldszenario für die erste Kopplung | 94 |
| Abb. 8.2 | Mineralphaseninventar in der BFA-Strecke. | 96 |
| Abb. 8.3 | Verlauf der Bleikonzentration in allen Segmenten des Nahfelds..... | 97 |
| Abb. 8.4 | Berechneter pH in der BFA-Strecke für alle drei Varianten | 100 |
| Abb. 8.5 | Bleikonzentration in Strecke-2 im Vergleich für alle drei Varianten | 101 |
| Abb. 8.6 | Nahfeldszenario für die zweite Kopplung | 102 |
| Abb. 8.7 | Uran-Konzentration in allen Segmenten des zweiten Szenarios | 103 |
| Abb. 8.8 | Neptunium-Konzentration in allen Segmenten des zweiten Szenarios | 103 |
| Abb. 8.9 | Ausschnitt aus einer NATHAN-Ausgabe. | 105 |

Tabellenverzeichnis

| | | |
|----------|--|----|
| Tab. 4.1 | Pitzer-Parameter für das System Fe(III)-SO ₄ -H ₂ O..... | 36 |
| Tab. 4.2 | Pitzer-Parameter für das System Fe(III)-Cl-H ₂ O | 39 |
| Tab. 4.3 | Ternäre Pitzer-Parameter für die Systeme Fe(III)-Na-Cl-H ₂ O und Fe(III)-K-Cl-H ₂ O..... | 42 |
| Tab. 4.4 | Ternäre Pitzer-Parameter für die Systeme Fe(III)-Mg-Cl-H ₂ O und Fe(III)-Ca-Cl-H ₂ O..... | 44 |
| Tab. 5.1 | Pitzer-Parameter für das System Fe(II)-Cl-H ₂ O | 45 |
| Tab. 5.2 | Sättigungskonzentration von FeCl ₂ · 4H ₂ O in reinem Wasser bei 298,15 K | 47 |
| Tab. 5.3 | Pitzer-Parameter für das System Fe(II)-SO ₄ -H ₂ O..... | 48 |
| Tab. 5.4 | Sättigungskonzentration von FeSO ₄ · 7H ₂ O in reinem Wasser bei 298,15 K | 50 |
| Tab. 5.5 | Ternäre Pitzer-Parameter für die Systeme Fe(II)-Na-Cl-H ₂ O | 51 |
| Tab. 5.6 | Ternäre Pitzer-Parameter für die Systeme Fe(II)-K-Cl-H ₂ O und Fe(II)-K-SO ₄ -H ₂ O | 57 |
| Tab. 5.7 | Ternäre Pitzer-Parameter für die Systeme Fe(II)-Mg-Cl-H ₂ O und Fe(II)-Mg-SO ₄ -H ₂ O..... | 60 |
| Tab. 5.8 | Ternäre Pitzer-Parameter für die Systeme Fe(II)-Ca-Cl-H ₂ O und Fe(II)-Ca-SO ₄ -H ₂ O | 63 |
| Tab. 5.9 | Ternärer Pitzer-Parameter für das System Fe(II)-Cl-SO ₄ -H ₂ O..... | 64 |
| Tab. 6.1 | Frühere Arbeiten zur Löslichkeit von H ₂ S in Elektrolytlösungen bei 298 K | 66 |
| Tab. 6.2 | Pitzer-Parameter für H ₂ S in Lösungen der ozeanischen Salze bei 298,15 K | 69 |
| Tab. 7.1 | Liste der Anwendungsgebiete für CHEMAPP | 75 |
| Tab. 7.2 | Liste einer Auswahl von kommerziellen Anwendern und akademischen Institutionen, die CHEMAPP verwenden | 76 |
| Tab. 7.3 | Löslichkeiten in den binären Subsystemen von Na,K,Mg,Ca-Cl,SO ₄ -H ₂ O..... | 85 |
| Tab. 8.1 | Freisetzung von Blei aus Elektrofilterstaub: Startwerte für die stoffliche Zusammensetzung jedes Segments zum Zeitpunkt Null..... | 95 |

| | | |
|------------|--|-----|
| Tab. 8.2 | Aktiviere Mineralphasen in den drei Varianten der gekoppelten Rechnungen..... | 99 |
| Tab. 10.1 | Isopiestic Konzentrationen im System $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ | 111 |
| Tab. 10.2 | Osmotische Koeffizienten im System $\text{Fe(III)-SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ | 120 |
| Tab. 10.3 | Osmotische Koeffizienten im System $\text{Fe(III)-Cl-H}_2\text{O}$ | 121 |
| Tab. 10.4 | Osmotische Koeffizienten im System $\text{Fe(III)-Na-Cl-H}_2\text{O}$ | 124 |
| Tab. 10.5 | Osmotische Koeffizienten im System $\text{Fe(III)-K-Cl-H}_2\text{O}$ | 131 |
| Tab. 10.6 | Osmotische Koeffizienten im System $\text{Fe(III)-Mg-Cl-H}_2\text{O}$ | 138 |
| Tab. 10.7 | Osmotische Koeffizienten im System $\text{Fe(III)-Ca-Cl-H}_2\text{O}$ | 143 |
| Tab. 10.8 | Osmotische Koeffizienten im System $\text{Fe(II)-Cl-H}_2\text{O}$ | 148 |
| Tab. 10.9 | Osmotische Koeffizienten im System $\text{Fe(II)-SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ | 152 |
| Tab. 10.10 | Osmotische Koeffizienten im System $\text{Fe(II)-Na-Cl-H}_2\text{O}$ | 153 |
| Tab. 10.11 | Löslichkeitsdaten für das System $\text{Fe(II)-Na-Cl-H}_2\text{O}$ | 157 |
| Tab. 10.12 | Löslichkeitsdaten für das System $\text{Fe(II)-Na-SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ | 158 |
| Tab. 10.13 | Osmotische Koeffizienten im System $\text{Fe(II)-K-Cl-H}_2\text{O}$ | 159 |
| Tab. 10.14 | Löslichkeitsdaten für das System $\text{Fe(II)-K-Cl-H}_2\text{O}$ | 163 |
| Tab. 10.15 | Löslichkeitsdaten für das System $\text{Fe(II)-K-SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ | 163 |
| Tab. 10.16 | Osmotische Koeffizienten im System $\text{Fe(II)-Mg-Cl-H}_2\text{O}$ | 164 |
| Tab. 10.17 | Löslichkeitsdaten für das System $\text{Fe(II)-Mg-Cl-H}_2\text{O}$ | 169 |
| Tab. 10.18 | Löslichkeitsdaten für das System $\text{Fe(II)-Mg-SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ | 170 |
| Tab. 10.19 | Osmotische Koeffizienten im System $\text{Fe(II)-Ca-Cl-H}_2\text{O}$ | 171 |
| Tab. 10.20 | Löslichkeitsdaten für das System $\text{Fe(II)-Ca-Cl-H}_2\text{O}$ | 177 |
| Tab. 10.21 | Löslichkeitsdaten für das System $\text{Fe(II)-Ca-SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ | 178 |
| Tab. 10.22 | Löslichkeitsdaten für das System $\text{Fe(II)-Cl-SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ | 178 |
| Tab. 10.23 | Löslichkeit von H_2S in Lösungen von NaCl | 180 |
| Tab. 10.24 | Löslichkeit von H_2S in Lösungen von KCl | 180 |
| Tab. 10.25 | Löslichkeit von H_2S in Lösungen von MgSO_4 | 181 |
| Tab. 10.26 | Löslichkeit von H_2S in Lösungen von K_2SO_4 | 181 |
| Tab. 10.27 | Löslichkeit von H_2S in Lösungen von MgCl_2 | 182 |
| Tab. 10.28 | Lösungskonstituenten in der Datenbasis für CHEMAPP | 183 |
| Tab. 10.29 | Festphasen in der Datenbasis für CHEMAPP | 189 |
| Tab. 10.30 | Pitzer-Parameter der Datenbasis für CHEMAPP..... | 199 |

**Gesellschaft für Anlagen-
und Reaktorsicherheit
(GRS) mbH**

Schwertnergasse 1
50667 Köln
Telefon +49 221 2068-0
Telefax +49 221 2068-888

Forschungsinstitute
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