

**Rückhaltung und
thermodynamische
Modellierung von Iod
und Selen in hoch-
salinaren Lösungen**

Rückhaltung und thermodynamische Modellierung von Iod und Selen in hoch- salinaren Lösungen

Gewinnung von Daten für
Selenit, Selenat und Iodid
für Belange der Langzeit-
sicherheitsanalyse des
Nahfelds eines Endlagers
für gefährliche Abfälle

Sven Hagemann
Helge C. Moog
Horst-Jürgen Herbert
Agathe Erich

April 2012

Anmerkung:

Die diesem Bericht zugrunde-
liegenden Arbeiten wurden mit
Mitteln des Bundesministeriums
für Wirtschaft und Technologie
(BMWA) unter dem Förderkenn-
zeichen 02 E 9440 6 gefördert.

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

Die Verantwortung für den In-
halt dieser Veröffentlichung liegt
alleine bei den Autoren.

Deskriptoren:

Endlager, Hochsalinare Lösung, Jod, Jodid, Langzeitsicherheitsanalyse, Nahfeld, Rückhaltung, Selen, Selenat, Selenit, Thermodynamische Modellierung

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung und Zielsetzung	1
2	Gegenwärtiger Wissensstand	3
2.1	Rückhaltung anionischer Kontaminanten aus wässrigen Lösungen	3
2.1.1	Ergebnisse einer Literaturstudie	3
2.1.2	Wissensdefizite zu einer technisch realisierbaren Rückhaltung anionischer Kontaminanten aus wässrigen Lösungen	10
2.1.3	Kriterien für die Tauglichkeit alternativer Methoden zur Rückhaltung der anionischen Radionuklide Selen und Iod	11
2.2	Physikalische Chemie von Iod und Selen in natürlichen wässrigen Lösungen	12
2.2.1	Chemie des Iods in aquatischen Systemen	12
2.2.2	Physikalisch-chemische Eigenschaften gelösten Iodids	13
2.2.3	Chemie des Selens in wässriger Lösung	14
2.2.4	Physikalisch-chemische Eigenschaften gelösten Selens	15
3	Experimentelle und numerische Methoden	17
3.1	Spezifische Oberfläche der untersuchten Sorbentien	17
3.1.1	Beschreibung des Messverfahrens	17
3.1.2	Durchführung der Messung	20
3.2	Rückhaltung von Iod und Selen	21
3.2.1	Messunsicherheit	23
3.3	Isopiestic Messungen	23
3.4	Löslichkeitsversuche	28
3.5	Bestimmung von Pitzer-Ionenwechselwirkungsparametern	28
4	Thermodynamische Eigenschaften des Selenits und des Hydrogenselenits in Lösungen der ozeanischen Salze	35
4.1	Die Dissoziation der selenigen Säure	35
4.2	Die binären Systeme $\text{Na}_2\text{SeO}_3\text{-H}_2\text{O}$ und $\text{K}_2\text{SeO}_3\text{-H}_2\text{O}$	35
4.3	Die binären Systeme $\text{MgSeO}_3\text{-H}_2\text{O}$ und $\text{CaSeO}_3\text{-H}_2\text{O}$	39

4.4	Das System $\text{Na}_2\text{SeO}_3\text{-K}_2\text{SeO}_3\text{-H}_2\text{O}$	41
4.5	Die Systeme $\text{NaCl-Na}_2\text{SeO}_3\text{-H}_2\text{O}$ und $\text{KCl-K}_2\text{SeO}_3\text{-H}_2\text{O}$	43
4.6	Die Systeme $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-Na}_2\text{SeO}_3\text{-H}_2\text{O}$ und $\text{K}_2\text{SO}_4\text{-K}_2\text{SeO}_3\text{-H}_2\text{O}$	43
4.7	Untersuchungen an Hydrogenseleniten	46
4.8	Die Bestimmung der Selenit-Speziation auf Basis der gemessenen Titrationskurven	51
4.9	Das System $\text{NaCl-NaHSeO}_3\text{-Na}_2\text{SeO}_3$	52
4.10	Das System $\text{KCl-KHSeO}_3\text{-K}_2\text{SeO}_3$	53
4.11	Sättigungskonzentration von Selenit in natürlichen gesättigten Salzlösungen	55
4.12	Zusammenfassung: Selenit	56
5	Thermodynamische Eigenschaften des Selenats in Lösungen der ozeanischen Salze	59
5.1	Das binäre System $\text{Na}_2\text{SeO}_4\text{-H}_2\text{O}$	59
5.2	Das binäre System $\text{K}_2\text{SeO}_4\text{-H}_2\text{O}$	61
5.3	Das binäre System $\text{MgSeO}_4\text{-H}_2\text{O}$	62
5.3.1	Herstellung von Magnesiumselenat	62
5.3.2	Experimentelle Arbeiten und Ergebnisse	63
5.4	Die ternären Systeme $\text{KCl-K}_2\text{SeO}_4\text{-H}_2\text{O}$ und $\text{MgCl}_2\text{-MgSeO}_4\text{-H}_2\text{O}$	65
5.5	Das ternäre System $\text{NaCl-Na}_2\text{SeO}_4\text{-H}_2\text{O}$	66
5.6	Das System $\text{Na}_2\text{SeO}_4\text{-K}_2\text{SeO}_4\text{-H}_2\text{O}$	70
5.7	Das ternäre System $\text{Na}_2\text{SeO}_4\text{-MgSeO}_4\text{-H}_2\text{O}$	72
5.8	Das ternäre System $\text{K}_2\text{SeO}_4\text{-MgSeO}_4\text{-H}_2\text{O}$	75
5.9	Das ternäre System $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-Na}_2\text{SeO}_4\text{-H}_2\text{O}$	76
5.10	Das ternäre System $\text{K}_2\text{SO}_4\text{-K}_2\text{SeO}_4\text{-H}_2\text{O}$	76
5.11	Das ternäre System $\text{MgSO}_4\text{-MgSeO}_4\text{-H}_2\text{O}$	79
5.12	Zusammenfassung: Selenat	80
6	Thermodynamische Eigenschaften des Iodids in Lösungen der ozeanischen Salze	83
6.1	Das binäre System $\text{NaI-H}_2\text{O}$	83
6.2	Das binäre System $\text{KI-H}_2\text{O}$	85
6.3	Das binäre System $\text{MgI}_2\text{-H}_2\text{O}$	87
6.3.1	Herstellung von Magnesiumiodid	87
6.3.2	Experimentelle Arbeiten und Ergebnisse	89

6.4	Das binäre System $\text{CaI}_2\text{-H}_2\text{O}$	91
6.5	Die ternären Systeme $\text{NaCl-NaI-H}_2\text{O}$, $\text{KCl-KI-H}_2\text{O}$ und $\text{MgCl}_2\text{-MgI}_2\text{-H}_2\text{O}$	91
6.6	Die ternären Systeme $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-NaI-H}_2\text{O}$, $\text{K}_2\text{SO}_4\text{-KI-H}_2\text{O}$ und $\text{MgSO}_4\text{-MgI}_2\text{-H}_2\text{O}$	95
6.7	Das ternäre System $\text{NaI-KI-H}_2\text{O}$	96
6.8	Das ternäre System $\text{MgI}_2\text{-NaI-H}_2\text{O}$	98
6.9	Das ternäre System $\text{KI-MgI}_2\text{-H}_2\text{O}$	98
6.10	Zusammenfassung	102
7	Experimentelle Untersuchungen der Rückhaltung von Iod und Selen an ausgewählten Sorbentien	105
7.1	Charakterisierung der Sorbentien	105
7.1.1	Spezifische Oberfläche und Sorbatvolumen der untersuchten Sorbentien	105
7.1.2	Porenvolumenverteilung	106
7.1.3	Mikroporenvolumen	107
7.1.4	Zusammenfassung: Charakterisierung der Sorbentien	107
7.2	Rückhaltung von Iod	107
7.3	Rückhaltung von Selen	112
8	Zusammenfassung und Schlussfolgerungen	117
	Literatur	119
	Abbildungsverzeichnis	133
	Tabellenverzeichnis	137
	Anhang	141

1 Einleitung und Zielsetzung

Mittelschwere anionische Radionuklide wie ^{129}I oder ^{79}Se (als SeO_3^{2-} oder SeO_4^{2-}) werden von den derzeit diskutierten Versatzmaterialien und Deckgesteinstypen nur sehr wenig zurückgehalten. Adsorption oder Fällung von Anionen finden dort nach derzeitigem Kenntnisstand nur wenig statt. In der Langzeitsicherheitsanalyse wird daher dem konservativen Ansatz gefolgt, dass diese Elemente ungehindert transportiert werden. Sie tragen deshalb wesentlich zur berechneten Freisetzung von Strahlung bei. Durch Einsatz geeigneter Zuschlagsstoffe im Nahfeld könnte es aber möglich sein, die Rückhaltung von Iod und Selen wesentlich zu verbessern und damit zu einer erhöhten Sicherheit von Endlagern beizutragen.

Für potentielle Zuschlagsstoffe ein systematisches Screening zu erstellen war Ziel des hier durchgeführten Vorhabens. Hierbei wurde das Untersuchungsprogramm auf die Rückhaltung von Iodid, Selenat und Selenit beschränkt, den unter Endlagerbedingungen am wahrscheinlichsten zu erwartenden gelösten Spezies. Besonders zu berücksichtigen war, dass viele Gleichgewichtslösungen, die in potentiellen Wirtsgesteine auftreten salinaren bis hochsalinaren Charakter haben. Die Untersuchungen waren entsprechend auszulegen.

Voraussetzung für später zu erfolgende, detaillierte Studien zu Rückhaltemechanismen und Sorptionskapazitäten unter variablen geochemischen Bedingungen ist ein genaues Verständnis der chemischen und thermodynamischen Eigenschaften der genannten Ionen. Hierzu ist ein thermodynamisches Modell zur Beschreibung der Aktivitätskoeffizienten von Iodid, Selenit und Selenat in schwach mineralisierten wie auch salinaren Lösungen notwendig. Zur Ableitung entsprechender Größen werden experimentelle Daten (Löslichkeiten, Wasseraktivitäten) aus verschiedenen Lösungssystemen benötigt. Solche lagen zu Beginn des Vorhabens nicht vor. Es war daher ein experimentelles Programm zu entwickeln und durchzuführen.

2 Gegenwärtiger Wissensstand

2.1 Rückhaltung anionischer Kontaminanten aus wässrigen Lösungen

2.1.1 Ergebnisse einer Literaturstudie

Die vorliegende Literatur wurde in Hinblick auf die Sorption von anionischen Stoffen ausgewertet, hier konkret: Iodid/Iodat, Selenit/Selenat und Pertechnetat. In vielen der unten zitierten Arbeiten werden auch Ergebnisse zur Sorption kationischer Stoffe vorgelegt (oder überhaupt sehr vieler anderer Stoffe). Darauf wird hier nicht eingegangen.

In vielen der vorliegenden Quellen finden sich keine genaueren Angaben zu den Bedingungen, unter denen die Sorption gemessen wurde (Zusammensetzung der Lösung, Temperatur, pH, Redoxbedingungen usw.). Aus diesem Grund ist eine Beurteilung der publizierten Daten oftmals schwierig, wenn nicht unmöglich.

Der in der Literatur häufig verwendete Verteilungskoeffizient ("K_D-Wert") ist wie folgt definiert:

$$K_D \equiv \frac{\text{Konzentration an dem Sorbens [kg/kg]}}{\text{Konzentration in der Lösung [kg/m}^3\text{]}} \quad (2.1)$$

Damit hat der Verteilungskoeffizient theoretisch eine Dimension von [m³/kg]. Problematisch ist, dass die Konzentration an dem Sorbens gelegentlich in Konzentration pro Einheitsfläche angegeben wird, wodurch der Verteilungskoeffizient die Dimension einer Länge hat. Wenn die spezifische Oberfläche des Sorbens in m²/kg nicht bekannt ist, kann der angegebene Wert nicht in [m³/kg] umgerechnet und damit nicht verwendet werden. Andere Autoren geben den K_D-Wert dimensionslos an. In solchen Fällen muss bekannt sein, ob die Konzentrationen bezogen auf das Einheitsvolumen oder die Einheitsmasse in den Koeffizienten eingehen, da in beiden Fällen unterschiedliche Zahlenwerte herauskommen. [m³/m³] und [kg/kg] sind folglich nicht gleich. Dimensionslose K_D-Werte können deshalb ebenfalls nicht verwendet werden. Auf diese Problematik wurde bereits in [72] hingewiesen.

Die Problematik, dass anionische Stoffe von den "herkömmlichen" Verfüll-Materialien wie Bentonit nicht oder nur in sehr geringem Maße zurückgehalten werden, wurde schon früher erkannt. Verschiedene Reviews widmen sich der Sorption von Selen und Iod an den unterschiedlichsten Materialien (z. B. [105], [50]). In den Sandia National Laboratories wurde in den siebziger Jahren sogenannte "Getter" zur Sorption von Radionukliden untersucht [78]. Der untersuchte Bentonit verhielt sich praktisch inert gegenüber dem anionischen Pertechnetat. An einer hälftigen Mischung aus Hektorit und Calcit/Dolomit wurde ebenfalls so gut wie keine Sorption gemessen. Als aussichtsreichster Getter für die Sorption von Pertechnetat wurde aktivierte Holzkohle gefunden. Seltsam ist, dass der angegebene K_D -Wert für die Sorption von Pertechnetat an Holzkohle in dieser Arbeit ein anderer ist, als in einer Veröffentlichung von Nowak, in der dieser sich ausdrücklich auf die Daten aus [78] bezieht [79].

McKinley und Scholtis [72] erstellten eine umfangreiche Kompilation aus verschiedenen Datenbasen zur Radionuklidsorption. Die Elemente, für die Daten aufgeführt wurden, decken fast die Hälfte des Periodensystems ab. Die berücksichtigten Datenbanken kamen aus Belgien (ONDRAF), Kanada (AECL), Finnland (TVO), Deutschland (BFT, GSF), den Niederlanden (RIVM), Schweden (SKB, SKI), der Schweiz (Nagra), dem Vereinigten Königreich (Nirex, NRPB) sowie den USA (DOE, NRC, Sandia). Weitere berücksichtigte, als "international" einzustufende Datenbanken kamen von den Organisationen CEC und NEA / IAEA. Als Sorbentien mit den höchsten K_D -Werten können für Technetium und Iod Zement oder Beton ausgemacht werden, während die Werte für Selen eher für Bentonit sprechen. Interessanterweise gibt es in dieser Kompilation keinen Hinweis auf eine Abhängigkeit der Selen-Sorption von den Redoxbedingungen, was aufgrund der Ergebnisse, die weiter unten besprochen werden, hätte erwartet werden können.

In einer von AECL durchgeführten Arbeit wurde nach Sorbentien gesucht, die als Teil eines Multi-Barrieren-Rückhaltesystems in einem untertägigen Endlager die Migration von Technetium, Iod und Selen in die Umwelt verlangsamen könnte [15]. Systematisch wurde dazu eine Reihe von geologischen Materialien untersucht. Bei den Experimenten wurden oxidierende Bedingungen eingehalten, da diese als ungünstiger für die Sorption der genannten Elemente erachtet wurden. Nach der Sorption wurde mit einer "Lösung", von der hier vermutet werden soll, dass es sich um destilliertes Wasser gehandelt hat, der Feststoff gewaschen und dadurch die sorbierten Anionen ausgelaugt. Die genannten Fest-

stoffkonzentrationen entsprechen jenen nach der Desorption. Obgleich die Versuchsbeschreibung relativ ausführlich ist, können die für die Berechnung von K_D -Werten notwendigen Informationen der Veröffentlichung letztlich nicht entnommen werden.

Von allen drei untersuchten Anionen wurde das Iodid am wenigsten sorbiert. Es wird auf eine weitere Arbeit verwiesen, in der die Sorption von Iodid an metallischem Kupfer untersucht wird. Unter Redoxbedingungen, die geeignet sind, an der Oberfläche des Kupfers Cu_2O entstehen zu lassen, lässt sich jedoch eine Sorption nachweisen, die von der Löslichkeit von Kupfer(I)-Iodid (CuI) und der Anzahl zugänglicher Sorptionstellen abhängt. Als am geeignetsten für die Sorption aller drei Anionen werden basische Bleicarbonate und Bleioxid befunden.

Es wurden auch Veröffentlichungen zur Geochemie des Selens gefunden, in denen sich nützliche Hinweise für die hier interessierende Fragestellung finden lassen. So berichtet Sager [101] von der Mitfällung von Selenit durch Eisen-Hydroxide in Meerwasser. Mitfällung scheint auch bei der "Sorption" an schwefelhaltigen Mineralphasen wie Pyrit eine Rolle zu spielen. Das Selen steht im Periodensystem der Elemente direkt unter dem Schwefel und ist diesem chemisch ähnlich. Dies äußert sich zum Beispiel in ähnlichen pK_a -Werten für selenige Säure/Selensäure und schwefelige-/Schwefelsäure wie auch in der Tatsache, dass das Selenat mit einer Reihe von Alkali- und Erdalkalisulfaten Doppelsalze bzw. feste Lösungen bildet (z. B. [2]). Interessant könnte dies für Mitfällungs- und Umlöseprozesse in gesättigten Lösungen der ozeanischen Salze sein.

Generell wird Selenit stärker sorbiert als Selenat. Dies wird übereinstimmend in mehreren Veröffentlichungen so gefunden. Das bedeutet, dass die Redoxbedingungen einen entscheidenden Einfluss auf die Sorption von "Selen" haben. Findet die Sorption an Hydroxidgruppen statt, so kann generell beobachtet werden, dass die Sorption von Selenit oder Selenat mit steigendem pH abnimmt. Dies kann mit der mit steigendem pH-Wert zunehmenden Eigendissoziation der Hydroxidgruppen erklärt werden: das verbleibende, gebundene Sauerstoffatom trägt nach der Dissoziation eine negative Ladung und stößt dadurch das ebenfalls negativ geladene Selen-Anion ab, anstatt eine Bindung zu diesem einzugehen.

Fried et al. untersuchten die Sorption von Iodid, Iodat und Pertechnetat an einer Reihe von Mineralen sowie an einigen reinen, kommerziell erworbenen Salzen [35]. Die in der Tabelle angegebenen K_D -Werte wurden aus den dort angegebenen Daten für einheitlich

0,3 g Sorbens auf 1 ml Lösung berechnet. Technetium und Iod werden von einer ganzen Reihe von Stoffen in beträchtlichem Ausmaß sorbiert, in der Hauptsache kupfer- oder blei- und schwefelhaltige Minerale oder Salze. Als aussichtsreich werden Versuche mit Fayalit, Siderit und Magnetit erachtet, die in dieser Studie jedoch nicht durchgeführt wurden. Dabei ist für Iodid zu beachten, dass der tatsächlich "Sorptions"-Mechanismus jeweils wahrscheinlich in Chemisorption oder aber Mitfällung in Form von schwerlöslichen Salzen besteht.

Die teilweise sehr guten Sorptionskapazitäten für die untersuchten Stoffe werden jedoch durch zwei gewichtige Einschränkungen relativiert. Erstens hängt die spezifische Sorptionskapazität von der zur Verfügung stehenden Oberfläche, somit also von der Körnung des Sorbens' ab. Diese ließe sich aus den zur Verfügung stehenden Daten nur durch weitere Nachforschungen herausfinden. Zweitens fanden alle Versuche in Lösungen mit sehr niedriger Ionenstärke statt. Lösungen mit hohen Chloridgehalten können jedoch aus den Oberflächen von beispielsweise kupferhaltigen Mineralphasen das Kupfer ohne weiteres herauslösen, so dass dieses für eine Chemisorption des Iods (oder des Selens) nicht mehr zur Verfügung steht. Zu bedenken ist dabei, dass die Äquilibrierung des Sorbens' mit der zutretenden Salzlösung in jedem Fall vor der Freisetzung von Iod oder Selen stattfinden wird. Der Grad der dabei stattfindenden Auslaugung hängt letztlich vom Feststoff-Lösungs-Verhältnis ab und muss experimentell bestimmt werden. Aber selbst, wenn es nicht zu einer Auslaugung des Sorbens' durch die Salzlösung kommen würde, entstünden durch die bloße Anwesenheit mehrerer Mole Chlorid pro kg Wasser Konkurrenzeffekte, die einen Vergleich mit den beschriebenen Versuchen unmöglich machen. Dies wird von Fried et al. [35] auch eingeräumt.

Zum Zeitpunkt der Niederschrift dieser Zusammenfassung ist nicht hundertprozentig klar geworden, aus welcher Quelle die zitierten Daten tatsächlich stammen. Zumindest ein Teil der Daten stammt anscheinend aus Strickert et al. [113]. Für die vorliegende Arbeit bedeutsam sind einzelne Versuche mit WIPP-Lauge, einer an NaCl gesättigten Salzlösung. Bournonit und Chrysokoll wiesen in dieser Lösung bedeutsame Sorptionseigenschaften für Iodid und Iodat auf.

Haq et al. untersuchten die Sorption von Iodid an metallischem Kupfer und Kupferoxiden [42]. Die Gleichgewichtskonzentration des Iodids in der Lösung wurde durch die Löslichkeit des Kupferiodids kontrolliert, was für die Abscheidung von Kupferiodid auf der Sorbens-Oberfläche spricht. Die Kehrseite dieses Befundes ist, dass bei Iodidkonzentratio-

nen von 10^{-7} M oder weniger keine Sorption mehr zu beobachten ist. Mit metallischem Kupfer und mit Cu_2O (Cuprit) ergeben sich gute Ergebnisse, während eine weitere Oxidation der Oberfläche zu CuO die Sorption beträchtlich sinken lässt. Tatsächlich scheint es, als sei auch beim metallischen Kupfer die wirksame Oberfläche eine Kupfer(I)-Oxidschicht. Unter Bedingungen, unter denen eine Oxidation der Kupferoberfläche nicht möglich ist, sank die beobachtete Sorption von Iodid drastisch. Die Sorption von Iodid ist weiterhin mit einem Anstieg des pH-Wertes verbunden. Dies wird damit erklärt, dass das Kupfer(I)-Oxid an seiner Oberfläche im Kontakt mit wässrigen Lösungen hydroxyliert vorliegt. Die gebundenen Hydroxidionen werden vom Iodid verdrängt und verursachen dadurch den höheren pH-Wert (Ligandenaustausch).

Es ist davon auszugehen, dass der Chloridgehalt der Hintergrundlösung bei der Ausfällung von Iodid auf einer $\text{Cu}/\text{Cu}_2\text{O}$ -Oberfläche einen großen Einfluss hat. So ist bekannt, dass die Bildung von CuI ab Chloridgehalten von 4 – 5 % nicht mehr stattfindet [62, S. 292]. Hingegen gelingt die Bindung von Iodid auch in konzentrierten Lösungen durch Silberchlorid und Aktivkohle (ebenda).

Oscarson et al. untersuchten die Sorption von Iodid an Quecksilbersulfid. Die Konzentration, unterhalb derer kein Iodid mehr aus der Lösung entfernt wurde, entsprach hier der Löslichkeit von Quecksilberiodid, etwa 10^{-5} M [81]. Sazarashi et al. untersuchten die Adsorption von Iodid an Allophan, Attapulgit, Montmorillonit, Chalcopyrit und Quecksilbersulfid [102]. An den ersten drei genannten Sorbentien wurde keine nennenswerte Sorption gemessen. Die Adsorption an Chalcopyrit nimmt mit zunehmender Versuchsdauer ab. Als bestes Sorbens erweist sich in dieser Studie Quecksilbersulfid. Die (je nach pH-Wert) in begrenztem Umfang vorhandenen Anionenaustauschkapazitäten der ersten drei genannten Materialien scheinen für die Sorption des Iodids also nicht relevant gewesen zu sein, während Chalcopyrit und Quecksilbersulfid gemeinsam ist, dass sie Metallionen enthalten, die mit Iodid schwerlösliche Salze bilden.

Huie et al. untersuchten ebenfalls die Sorption von Technetium und Iod an verschiedenen Mineralen [52]. Als "bestes" Sorbens für Tc erwies sich Stibnit (Sb_2S_3). Nach einer Woche waren 95 %, nach vier Wochen sogar 99 % des ursprünglich in Lösung befindlichen Technetiums sorbiert. Selbst nach 42 Tagen Auslaugung mit deionisiertem Wasser blieben mehr als 99 % der ursprünglich sorbierten Masse Technetium am Sorbens. Iodid

sorbierte in dieser Studie am stärksten an Chalcopyrit und Galena. Bezüglich der Auslaugung durch deionisiertes Wasser (22 Tage) wurden ähnliche Ergebnisse erzielt wie mit Technetium. Leider sind der Quelle nicht die verwendeten Korngrößen zu entnehmen.

Fuhrmann et al. fanden, dass im System Pyrit/Wasser Iodat zu molekularem Iod reduziert wurde, welches dann sorbierte [36]. Magnetit sorbierte Iodid, jedoch kein Iodat. Hingegen wurde von einem Biotit lediglich Iodat sorbiert und kein Iodid. Es lassen sich keine K_D -Werte aus den Daten berechnen.

Ein relativ neues Verfahren zur Erhöhung der Anionensorptionskapazität besteht in der Einlagerung von Tensiden in die Zwischenschichten von Dreischicht-Tonmineralien. Riebe et al. belegten MX-80 mit Alkylammoniumionen und fanden an dem so veränderten Material eine Sorption von Iodid und Perrhenat, das als chemisches Analogon für Per-technetat verwendet wurde [94].

Die Behandlung von Dreischicht-Tonmineralen mit einem Silber-Thioharnstoff-Komplex stellt eine weitere Methode dar, um die Anionensorptionskapazität solcher Materialien zu erhöhen. Sazarashi et al. erreichten für die Sorption von Iodid K_D -Werte von $5 \text{ m}^3/\text{kg}$ (!) [103].

Kuan et al. überzogen Quarzsand mit einer Schicht aus Aluminiumoxid und erzeugten so einen effektiven Adsorber für Selenit und Selenat [60]. Der pH, bei dem die Vorbehandlung durchgeführt wurde, wirkte sich direkt auf die Sorptionskapazität aus. Als optimaler pH-Wert für die Vorbehandlung wurde 5,98 gefunden. Erwartungsgemäß wurden bei niedrigeren pH-Werten bessere Ergebnisse erzielt als bei höheren pH-Werten. Selenit wurde besser sorbiert als Selenat. Konkurrenzeffekte bestehen mit Sulfat und Hydrogencarbonat. Sehr ähnliche Ergebnisse erzielten Ghosh et al. [37]. Dies ist zumindest ein sehr deutlicher Hinweis darauf, dass die Hintergrundlösung bei der Bewertung potentieller Sorbentien für Selen den realistisch zu erwartenden Lösungen angepasst sein muss.

Andere Forschungsarbeiten widmeten sich der Sorption an kolloidalen Mineraloxiden. Hakem et al. untersuchten die Sorption von Iod und Cäsium an kolloidalem SiO_2 , TiO_2 und Al_2O_3 [41]. Unter den gegebenen Bedingungen wurde die meiste Sorption an TiO_2 beobachtet. Die Ergebnisse konnten mit dem Zeta-Potential der jeweiligen Mineraloxide korreliert werden. Allerdings weisen die Autoren selbst darauf hin, dass eine Übertragung

auf realistische Verhältnisse in der Geosphäre "schwierig" sei, da die beobachtete Korrelation sowohl zeitabhängig ist als auch von der Zusammensetzung der Lösung beeinflusst wird.

In eine ähnliche Richtung zielten weitere Arbeiten zur Sorption von Iodid/Iodat und frisch gefälltem Al(III)-Hydroxid (siehe z. B. [76]).

Mögliche Wege zur Entfernung von Selen aus belasteten Wässern ist Gegenstand eines Übersichtsartikels von Koren et al. [59]. Die Entfernung von Selen aus belasteten Wässern durch Mitfällung mit Ca(OH)_2 wird sogar in technischem Maßstab angewandt. Da Selenite weniger löslich sind als Selenate, werden erstere effektiver aus der belasteten Lösung entfernt. Die Sorption an Aluminiumoxid wird ebenfalls erwähnt. In ähnlichem Zusammenhang unternahm das U.S. Bureau of Mines Anstrengungen, Möglichkeiten zur Reduktion von Selenit/Selenat zu sondieren [66]. Als mögliche Reduktionsmittel werden unter anderem Eisen, Zink und Aluminium genannt. Bei dieser "elektrochemischen Fällung" wird Selen zu dem extrem schwerlöslichen, elementaren $\text{Se}^{(0)}$ reduziert.

Die Mitfällung durch Ca(OH)_2 ist möglicherweise auch verantwortlich für die Rückhaltung einer Vielzahl von Oxoanionen wie AsO_2^- , AsO_4^{3-} , SeO_3^{2-} , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} oder $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ durch basische Flugaschen [87].

Die Adsorption und deren Kinetik von Selenit/Selenat an Eisenoxidhydroxiden wurde viel untersucht (z. B. [129], [11], [45], [10], [28], [39], [51]). Übereinstimmend wird gefunden, dass Selenit besser gebunden wird als Selenat. Erklärt wird dies mit der Ausbildung von Inner-Sphere-Komplexen von Selenit mit der Oxid-Hydroxid-Oberfläche, während Selenat lediglich (schwächere) Outer-Sphere-Komplexe bildet. Bei Selenit ist zu beachten, dass mit zunehmenden pH-Werten bei gleichem Redoxniveau eine Oxidation zu Selenat erfolgen kann, welches dann folglich die Sorption von "Selenit" herabsetzt.

Ein eigenes interessantes Forschungsgebiet berührt die "pillared clays". Eine Übersicht ist zu finden in [57]. Die grundsätzliche Idee besteht in der Einführung oligomerer Metalloxid-Kationen in die Zwischenschicht von Tonmineralen. Durch nachfolgendes Ausheizen bei mehreren hundert Grad geben diese Wasser ab und gehen eine kovalente Verbindung mit den Zwischenschichten ein, die sie danach wie Säulen auseinanderhal-

ten. Die Quellfähigkeit von Tonmineralen geht durch eine solche Vorbehandlung zwar verloren, jedoch besitzen die so gewonnenen, neuen Materialien eine Fülle neuer Eigenschaften, die für die Industrie von Interesse sind.

Die in den Zwischenschichten eingebauten "Aluminiumoxid-Säulen" besitzen selbst amphotere Eigenschaften, so dass die pH-abhängige Sorptionskapazität des Tonminerals – dies ist der Anteil der Sorptionskapazität, der auch Anionen zur Verfügung steht – steigt. Dies ist in erster Linie eine Frage des pH-Wertes der umliegenden Lösung. Solche Materialien hätten für die hier interessierende Problematik jedoch den Charme, dass auch bei hohen Salzfrachten der aktive Kern der neuen Materialien – die "Aluminiumoxid-Säulen" – nicht ausgelaugt werden könnte, und dass eine größere Wahrscheinlichkeit für eine Langzeitstabilität bestünde.

Molinard et al. berichten für einen pillared clay über eine sehr hohe Anionenaustauschkapazität (AAK) von 1,7 meq/g bei einem pH von 3,34 [74]. Bei höheren pH-Werten nimmt die AAK schnell ab. Für Wasser mit einem pH-Wert bis etwa sechs könnten intercalierte Tone dennoch eine reizvolle Alternative sein, die auszuloten sich lohnen könnte.

Eine weitere Alternative bieten Hydroxy-Aluminium-intercalierte Tonminerale, bei denen der Aufheizschritt weggelassen wird. Für solche Materialien werden deutlich erhöhte AAK gemessen (bei pH-Werten zwischen 6 und 7!) ([46], [13]).

2.1.2 Wissensdefizite zu einer technisch realisierbaren Rückhaltung anionischer Kontaminanten aus wässrigen Lösungen

Trotz der großen Zahl von Veröffentlichungen zum Thema Sorption von anionischen Radionukliden ist doch unübersehbar, dass man von einer (groß-) technisch praktikablen Lösung noch weit entfernt ist. Manche Sorbentien mit guten Sorptionsdaten sind eher akademischer Natur, wie zum Beispiel Silberpulver. Bei anderen Sorbentien stellt sich die Frage der Langzeitstabilität: der "Störfall" tritt, wenn überhaupt, ja erst zu einem unbestimmten Zeitpunkt, vielleicht nach Tausenden, wenn nicht Zehntausenden von Jahren nach Schließung des Endlagers ein. Wie steht es mit alkylammoniumbelegten Tonen oder solchen mit einem Silber-Thioharnstoffkomplex in einem Medium, das nicht frei von

Mikroorganismen ist? Wie verwendbar sind Sorptionsdaten an kolloidal vorliegenden Sorbentien? Sicherlich fallen Sorptionsdaten durch die größere aktive Oberfläche positiver aus, als wenn solche Niederschläge einige tausend Jahre Zeit hatten, zu altern.

Das offensichtlichste Forschungsdefizit besteht jedoch darin, dass fast alle möglichen Sorbentien in einer Hintergrundlösung untersucht wurden, die mit den realistischen, in einer untertägigen Deponie zu erwartenden Verhältnissen nichts gemein haben. Den Einfluss, den beispielsweise eine gesättigte NaCl-Lösung auf die Leistung eines Additivs zur Ertüchtigung der Rückhaltebarriere ausübt, ist zweierlei Natur: einerseits wird die Sorption der anionisch vorliegenden Nuklide Selen und Iod durch Konkurrenzeffekte zurückgedrängt werden. Wo immer der Einfluss der Hintergrundlösung auf die Sorption untersucht wurde, ist dies so gefunden worden. Wichtig wird dieser Einfluss vor allem dann werden, wenn der wirksame Rückhalte Mechanismus in Anionenaustausch besteht (z. B. an Organotonen). Andererseits bilden viele der in hier aufgeführten Sorbentien enthaltenen Metalle stabile Komplexe mit Chlorid oder Sulfat. Da das verwendete Material vor dem ersten Kontakt mit Selen oder Iod in jedem Fall erst mit der nicht-kontaminierten Lösung zusammentreffen wird, stellt sich folglich die Frage der Auslaugung des Sorbens durch die Salzlösung.

Eine weitere offene Frage betrifft die Reversibilität der Adsorption: belastbar kann darüber nur eine Aussage getroffen werden, wenn Desorptionsexperimente mit derjenigen Lösung stattfinden, aus der heraus vorher die Adsorption stattgefunden hat. Manche der hier zitierten Arbeiten gehen auf Frage der Desorption zwar ein. Diese fand jedoch mit destilliertem Wasser statt. Jedoch besteht Einigkeit darin, dass das Sorptionsgleichgewicht (und damit eben auch das **Desorptionsgleichgewicht**) von den anwesenden Konkurrenzionen abhängt.

2.1.3 Kriterien für die Tauglichkeit alternativer Methoden zur Rückhaltung der anionischen Radionuklide Selen und Iod

Als Kriterien sind zu nennen:

- Das Sorbens bzw. die Reaktion muss langfristig zur Verfügung stehen. Dies berührt eine eventuelle Auslaugung, Auflösung oder sonstiger Schädigung des Sorbens durch die umgebende Lösung.

- Die Reversibilität der Reaktion.
Dies berührt eine eventuelle Desorption des Schadstoffs durch den Kontakt des Sorbens mit unbelasteter Lösung nach der Adsorption.
- Das verwendete Sorbens muss kostengünstig und im Tonnenmaßstab verfügbar sein.
Dieses Kriterium schließt die Verwendung hochreiner Chemikalien oder gar Silberpulver (!) im Tonnenmaßstab aus. Kostenintensive Vorbehandlungen anderer Materialien (zum Beispiel das Herstellen sehr feiner Körnungen) sind ebenfalls auszuschließen.

2.2 Physikalische Chemie von Iod und Selen in natürlichen wässrigen Lösungen

2.2.1 Chemie des Iods in aquatischen Systemen

In Oberflächenwässern liegt Iod überwiegend als einwertig negativ geladenes Ion I^- vor. Die zugrundeliegende Iodwasserstoffsäure HI ist sehr stark und in üblichen pH-Bereichen 1 – 14 als vollständig dissoziiert anzusehen. Unter dem Einfluss des Luftsauerstoffs oder anderer Oxidationsmittel können auch die beiden Oxidationsstufen 0, und +V in Form der Spezies $I_{2(aq)}$ und IO_3^- auftreten (s. Abb. 2.1). Gerade bei Anwesenheit größerer Halogenidkonzentration wird molekular gelöstes I_2 über Polyhalogenide (z. B. I_2Cl^-) stabilisiert. Da Iod einen merklichen Dampfdruck besitzt, erfolgt leicht ein Übertritt in die Gasphase: $I_{2(aq)} \rightarrow I_{2(g)}$. In der vorliegenden Arbeit beschränken wir uns auf die Untersuchung des Iodidions.

Bei der Bildung der Evaporitgesteine reichert sich Iodid in den Restlösungen zunächst stärker an als Bromid, da es im Gegensatz zu diesem nicht anstelle von Chlorid isomorph in das Kristallgitter von Chloriden eingebaut werden kann (Boeke, 1908 [17]; Braitsch, 1962 [18]). Die Löslichkeit aller Alkali- und Erdalkaliiodide ist so hoch, dass die Löslichkeitsgrenzen dieser Verbindungen nicht erreicht wird. Im Falle offener Gewässer tritt gleichzeitig eine teilweise Oxidation durch Luftsauerstoff zu elementarem Iod ein, das dann rasch verdampft. Es wird daher in Salzgesteinen nur in sehr geringen Konzentrationen (weniger als 0,1 mg/kg) oder gar nicht vorgefunden (Ksenzenko und Stasinevič, 1995 [62]).

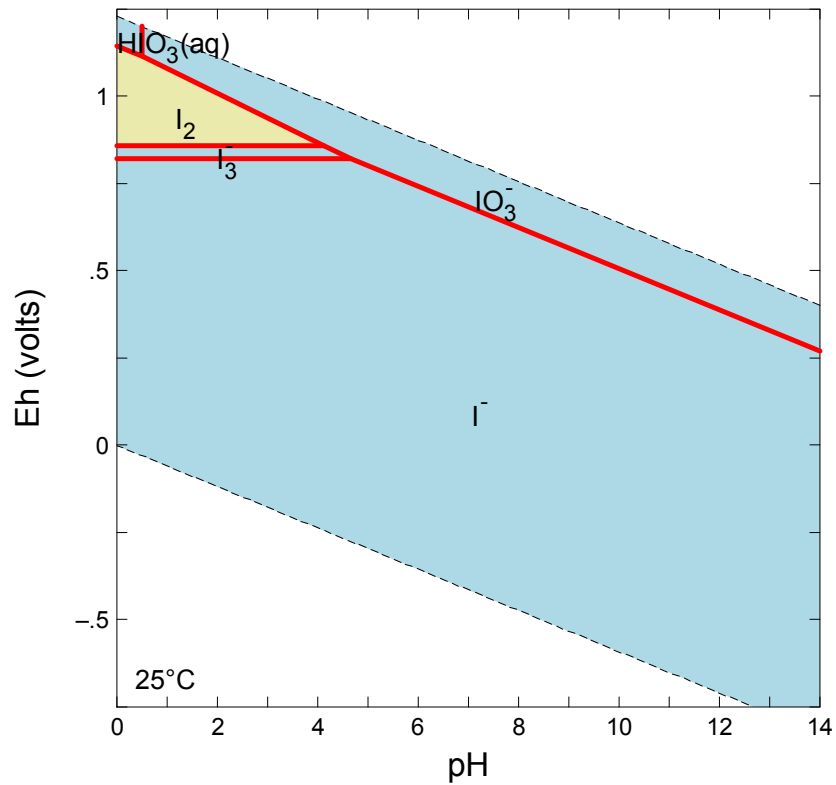


Abb. 2.1 Eh-pH Stabilitätsdiagramm des Iods ($1 \cdot 10^{-5}$ mol/l) in wässrigen Lösungen

2.2.2 Physikalisch-chemische Eigenschaften gelösten Iodids

Abgesehen von den Auswertungen von Pitzer und Mayorga (1973) [85] zu binären Lösungen einiger Alkali- und Erdalkaliiodide hat eine konsistente Betrachtung der thermodynamischen Eigenschaften des Iodids in den Lösungen der ozeanischen Salze bislang nicht stattgefunden.

2.2.3 Chemie des Selens in wässriger Lösung

Das Element Selen befindet sich wie auch der Schwefel in der 16. Gruppe des Periodensystems. Beide Elemente weisen eine im Vergleich ähnliche Chemie auf. In natürlichen wässrigen Systemen kann es in den Oxidationsstufen -II (Selenide Se^{2-}), 0 (elementares Selen Se^0), +IV (Selenite SeO_3^{2-}) und +VI (Selenate SeO_4^{2-}) auftreten (vgl. Abb. 2.2).

Die Stabilitätsfelder aller Oxidationsstufen reichen über den gesamten pH-Bereich und sind daher als endlagerrelevant anzusehen. Von besonderem Interesse ist dabei Hydrogenselenid, das in Kombination mit einigen Metallionen zur Bildung von Seleniden extrem niedriger Löslichkeit neigt. Solche Verbindungen sind daher als potentielle Senke für gegebenenfalls gelöstes Selen anzusehen. Hierzu gehören u.a. die Verbindungen FeSe mit $\log K = -26$ und PbSe mit $\log K = -42,1$ (Buketov et al., 1964 [20]).

Die Reihe der Selenite (selenige Säure, Hydrogenselenit und Selenit) schließt sich den Seleniden unter leicht oxidierenden Bedingungen an. Ähnlich wie die schweflige Säure ist die selenige Säure eine schwache Säure, die in neutralen oder schwach sauren Lösungen nicht vollständig dissoziiert ist. Auch Selenit bildet mit einigen Metallen schwerlösliche Verbindungen. Eine Literaturübersicht findet sich in Herbert et al. (1999) [47].

Unter stärker oxidierenden Bedingungen liegt Selen in Form von Selenaten vor. Ähnlich wie beim Sulfat tritt das freie Selenat bei pH-Werten größer als 2 auf. Erst bei niedrigeren pH-Werten erfolgt die Protonierung zum Hydrogenselenat. Selenate sind den Sulfaten chemisch und strukturell sehr ähnlich und können dieses in Verbindungen wie Alaun ($\text{Na}_2\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$) teilweise isomorph ersetzen (Collet, 1949) [25].

Anzumerken ist, dass die aus den Eh-pH-Diagrammen ablesbaren Stabilitätsfelder für die verschiedenen Se-Oxidationsstufen nichts darüber aussagen, inwieweit die theoretischen Redoxgleichgewichte auch tatsächlich erreicht werden (dies ist ein grundsätzliches Problem bei der Bewertung und Anwendung von Eh-pH-Diagrammen; siehe hierzu Porbaix (1974, S. 66 f.)) [88]. Hierfür bedarf es geeigneter Reduktions- oder Oxidationsmittel bzw. auch Katalysatoren. Wichtige Fragen für eine Beschreibung der Chemie des Selens in hochsalinaren Lösungen und in Bezug auf die Situation im Nahfeld einer UTD sind also:

- Welche Redoxbedingungen herrschen unter Endlagerbedingungen?

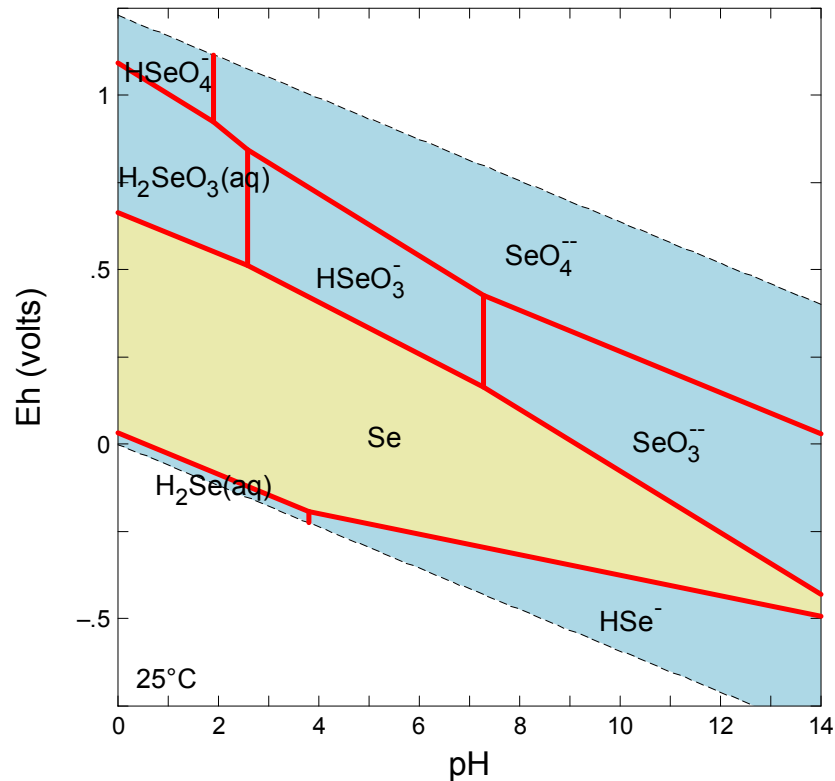


Abb. 2.2 Eh-pH Stabilitätsdiagramm des Selens ($1 \cdot 10^{-5}$ mol/l) in wässrigen Lösungen

- Welche Reaktionsmechanismen für Oxidation/Reduktion stehen zur Verfügung?
- Welche Selenspezies treten unter diesen Bedingungen dementsprechend tatsächlich auf?

2.2.4 Physikalisch-chemische Eigenschaften gelösten Selens

Die zur Auswertung geeignete Literatur wurde von Herbert et al. (1999) [47] zusammengefasst und zur Berechnung von thermodynamischen Parametern herangezogen. Ein geschlossener Parametersatz, der für die Modellierung aller betrachteten selenhaltigen Teilsysteme anwendbar wäre, konnte auf Basis der zur Verfügung stehenden Daten für 25 °C nicht entwickelt werden. Ein wesentlicher Grund war in der geringen Menge und der zum Teil mangelhaften Qualität der aufgefundenen Daten zu sehen. Ziel der vorliegenden Arbeit ist es, die identifizierten Datenlücken bei Seleniten, Hydrogenseleniten und Selenaten zu schließen und die Erstellung eines konsistenten Satzes an Ionenwechselwirkungsparametern zu ermöglichen.

3 Experimentelle und numerische Methoden

3.1 Spezifische Oberfläche der untersuchten Sorbentien

Alle untersuchten Sorbentien wurden nach dem Stickstoffsorptionsverfahren vom Institut für Baustoffe, Massivbau und Brandschutz der Materialanstalt für das Bauwesen charakterisiert (iBMB/MPA, TU Braunschweig).¹

3.1.1 Beschreibung des Messverfahrens

Das Stickstoffsorptionsverfahren dient zur Ermittlung der spezifischen Oberfläche von porösen Feststoffen, indem ein auf Modellannahmen basierender Zusammenhang zwischen der Menge des an den Oberflächen des Probenmaterials adsorbierten Gases und der Fläche der mit dem Gas belegten Oberfläche zur Auswertung angewendet wird. Messtechnische Grundlage ist die Ermittlung der Adsorptionsisotherme, die eine Beziehung zwischen der Menge des adsorbierten Gases und dem Druck des Gases in einem geschlossenen Gefäß bei konstant gehaltener Temperatur beschreibt. Das Volumen des adsorbierten Gases wird hierbei über den relativen Gasdruck (bezogen auf den Sättigungsdruck des Gases) aufgetragen. Der Sättigungsdruck des Stickstoffs liegt bei 762 Torr (= 101,6 kPa).

Da die zur Auswertung herangezogenen Modelle gemäß BET oder nach Dubinin auf der Ausbildung mehrlageriger Adsorptionsschichten sowie eines definierten Sättigungsdampfdruckes beruhen, müssen die Messungen bei einer Temperatur unterhalb der kritischen Temperatur des Sorptivs (bei Stickstoff $T_{\text{krit}} = 126 \text{ K}$) durchgeführt werden. Beim Stickstoffsorptionsverfahren befindet sich die Messburette mit der Probe in einem Bad von flüssigem Stickstoff ($T = 77 \text{ K}$). Der anfangs evakuierten Burette werden schrittweise bestimmte Mengen des Adsorptivs (Stickstoffgas) zugeführt und der sich nach erfolgter Adsorption jeweils einstellende Gleichgewichtsdruck gemessen. Für die Aufnahme einer vollständigen Adsorptionsisotherme werden mindestens 20 Messpunkte bestimmt.

¹ Im Falle des Salzbetons wurde nicht Salzbeton selbst, sondern nur die in diesem enthaltene und für die Untersuchungen verwendete Flugasche untersucht.

Beim BET-Verfahren, das die Ausbildung einer mehrlagigen Belegung der Oberflächen des porösen Systems beschreibt, werden für die Ermittlung der zugehörigen Sorptionskenngrößen nur die Messpunkte im unteren Drittel der Isotherme benötigt und ausgewertet. Dies ist der Bereich des relativen Drucks, in dem sich eine einmolekulare Adsorptionsschicht ausgebildet hat. Die sichere Bestimmung der Sorptionskenngrößen gemäß dem BET-Verfahren ist allerdings nur gegeben bei Adsorptionsisothermen, deren BET-Konstante $C \gg 1$ ist. Die BET-Konstante beschreibt den Unterschied zwischen dem energetischen Zustand des adsorbierten Gasmoleküls zu dem im Gasraum befindlichen. Je größer die BET-Konstante, umso größer ist dieser Unterschied und die Bindung des Gasmoleküls an der Festkörperoberfläche. Für die Messdurchführung bedeutet dies: Bei einer kleineren BET-Konstante wird das Sorptionsgleichgewicht erst bei einer deutlich längeren Zeitdauer erreicht. Die Bestimmung einer Sorptionsisotherme kann hier durchaus das Zeitmaß von Tagen erreichen.

Durch das Verfahren wird neben der äußeren Oberfläche auch der Anteil der inneren Oberflächen erfasst, der auf Grund der Porendimensionen für die Stickstoffmoleküle zugänglich ist. Wenn die innere Oberfläche eines porösen Systems von mindestens vergleichbarer Größenordnung zu der äußeren Oberfläche ist, kann an den Sorptionsisothermen (Zyklus von Adsorption mit anschließender Desorption) das Auftreten einer Hysterese beobachtet werden. Der Kondensations- und Verdampfungsprozess in den bei hohen Sorptionsdrücken dann vollständig durch Kapillarkondensation gefüllten Poren verläuft nicht reversibel. Bei dem auf der BJH-Theorie basierenden Verfahren wird dieser Effekt unter Verwendung der für zylindrische Poren geltenden Kelvingleichung zur Bestimmung der Volumenverteilung über die Porenradien benutzt.

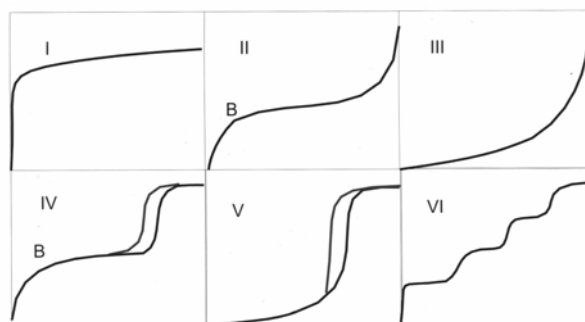


Abb. 3.1 IUPAC-Klassifikation der Sorptionsisothermen

Von der IUPAC wurde ein Klassifikationsschema entwickelt, mittels dem anhand definierter Grundtypen von Sorptionsisothermen die an den Proben gemessenen Isothermen bewertet und ausgewertet können (siehe nachstehendes Bild). Das BJH-Verfahren erlaubt die Bestimmung der Porositätseigenschaften nur an Sorptionsisothermen, die als Typ IV klassifiziert sind. Das BET-Verfahren ist für Sorptionsisothermen der Klassen II und IV zulässig.

Die vorkommenden Porengrößen werden in Mikroporen und Mesoporen unterteilt. Dabei werden die Poren bis einem Durchmesser von 2 nm den Mikroporen zugeordnet, während die Mesoporen den Größenbereich von 2 bis 50 nm beschreiben. In den Mikroporen überlappen sich die Adsorptionspotentiale der Porenwände. Je enger die Poren, umso tiefer ist das Adsorptionspotential. Infolge der erhöhten Adsorptionsenergie bei sehr kleinen Relativdrücken werden die Poren mit der kleinsten Weite zuerst gefüllt. Die Adsorptionsisotherme Typ I kennzeichnet eine mikroporöse Substanz. Dubinin und Radushkevich entwickelten ein Modell, mit dem das Mikroporenvolumen bestimmt werden kann.

Die Bestimmung der von der Probe sorbierten Volumina erfolgt durch Messung des Sorptionsdruckes in der Messburette unter Anwendung des allgemeinen idealen Gasgesetzes. Hierzu ist die genaue Kenntnis des dem Gas zur Verfügung stehenden Volumens in der Messburette erforderlich. Hierzu muss bei bekanntem Leervolumen der Burette das Volumen der in die Burette eingewogenen Probe (Totvolumen) bestimmt und zum Abzug gebracht werden. Diese Bestimmung erfolgt über die Messung mit einem Gas, das von der Oberfläche des Probenmaterials nicht sorbiert wird. Heliumgas wird an den meisten Oberflächen nicht sorbiert und deshalb als Messgas zur Bestimmung des Totvolumens verwendet. Aus der Kenntnis von Totvolumen und Probeneinwaage kann die Probendichte berechnet werden, die für die Bestimmung der Sorptionskennwerte notwendig ist.

Da auch die Innenseite der Messburette eine sorptionswirksame Oberfläche hat, muss auch deren Einfluss erfasst und bei der Messkurve berücksichtigt werden. Dies erfolgt durch Bestimmung der Bürettenkonstanten, die über Kalibrierkurven ermittelt und zur Auswertung verwendet werden.

3.1.2 Durchführung der Messung

Raumluft stellt ein Gemisch verschiedener Gase dar, die an Oberflächen adsorptiv gebunden werden können. Dies bedeutet, dass bei Proben, deren Sorptionskennwerte bestimmt werden sollen, diese Adsorbate zur Herstellung von unbelegten Oberflächen entfernt werden müssen. Dies geschieht durch eine Vorbehandlung, bei der die Proben in einem Vakuum über ein gewähltes Ausheizprogramm von den Gasanhaftungen befreit werden.

Für die jeweilige Messung wurde eine abgewogene Probenmenge in die Messbürette gegeben, anschließend in die Ausheizvorrichtung eingebracht und über eine angeschlossene Pumpe auf einen Enddruck $< 0,1$ mbar evakuiert. Die Heizrate bis zum Erreichen der Endtemperatur betrug 1 K/min . Die Endtemperatur wurde für die gewählte Zeitdauer beibehalten; anschließend kühlten die Proben wieder ab. Die Proben wurden bis zum Beginn der Messung bei dem Vakuumenddruck gehalten. Bei Beginn jeder Messung wurde das Gewicht der nun entgasten Probe durch Wägung bestimmt.

Das bei den jeweiligen Proben verwendete Ausheizprogramm sowie die nach dem Ausheizen bestimmte Einwaage sind in der nachstehenden Tabelle angegeben.

Tab. 3.1 Übersicht über Einwaage und Ausheizprogramm der gemessenen Proben

Labornummer	Sorbens	Temperatur [°C]	Zeitdauer [h]	Einwaage [g]
24573	Pyrit	150	1	3,461
24574	Magnetit	150	1	2,451
24575	Hämatit	150	1	4,551
24578	Bure-Ton	105	24	1,429
24579	Flugasche Morsleben	150	1	1,765
24580	MX-80	105	24	1,677

Zur Messung wurde die Messbürette durch Eintauchen in flüssigen Stickstoff auf eine Temperatur von -196 °C abgekühlt. Für die Bestimmung der Sorptionskennwerte wurde bei jeder Probe eine Vormessung mit Helium mit sofort daran anschließender Messung mit Stickstoff als Sorptiv durchgeführt. Die Ermittlung der Adsorptionsisothermen erfolgt durch die schrittweise Zuführung einer genau bestimmbar Menge gasförmigen Stick-

stoffs in die Messburette unter ansteigendem Druck bis in die Nähe des Sättigungsdampfdrucks. Durch die Gaszugabe wird jedes Mal der Gasdruck in der Messburette erhöht, aber infolge der Adsorption des Gases im Probenmaterial folgt diesem eine Druckabsenkung, bis nach einer hinreichenden Zeitdauer ein Adsorptionsgleichgewichtsdruck erreicht ist. Nach Erreichen des Sättigungsdampfdruckes wird der gasförmige Stickstoff wieder schrittweise aus der Messburette entfernt und bei fallendem Druck die Desorptionsisotherme aufgenommen. Die Bestimmung der sorbierten Gasmengen erfolgte hierbei volumetrisch aus den gemessenen Gasdrücken in der Burette unter Verwendung des allgemeinen Gasgesetzes.

3.2 Rückhaltung von Iod und Selen

Um aufwendige Untersuchungen des Rückhaltemechanismus und Ansätze für eine Modellierung auf ein vertretbares Maß zu reduzieren, sollte im Rahmen dieses Vorhabens zunächst unter relativ vielen Materialien nach geeigneten Kandidaten gesucht werden.

Es wurden ausgewählt:

1. Baustoffe: Salzbeton, Flugasche
2. Eisenoxide: Hämatit, Magnetit
3. Tone: MX-80, Bure-Ton
4. Sulfate für feste Lösung: CaSO_4 (Anhydrit)
5. Sulfide: Pyrit

Die Sorptionsuntersuchungen erfolgten im Batch-Verfahren. Als Lösungen wurden bidestilliertes Wasser, gesättigte IP-21-Lösung + 5 % gew. bidest. Wasser und gesättigte NaCl-Lösung + 5 % gew. bidest. Wasser verwendet. IP-21-Lösung ist eine Gleichgewichtslösung mit den Salzmineralen Halit, Sylvin, Carnallit, Kainit und Polyhalit.

Die Konzentrationsbereiche wurden für Iod auf 10^{-5} bis 10^{-11} mol/l und für Selen auf 10^{-8} bis 10^{-12} mol/l festgelegt. Für alle Sorbentien wurde ein Volumen:Volumen-Verhältnis von 1:5 vorgesehen. Für den Sorptionsvorgang wurde eine Dauer von 28 Tagen festgelegt, für die Desorption ein Zeitraum von 7 Tagen. Vor der eigentlichen Sorption wurden die Sorbentien vorkonditioniert, d. h. die Sorbentien wurden für eine Dauer von 7 Tagen mit der reinen Gleichgewichtslösung ausgeschüttelt. Sämtliche Versuchsphasen liefen bei

einer Temperatur von 25 °C. Einzelne Versuche wurden bei einer Iod- oder Selenanfängskonzentration von 10^{-4} mol/l durchgeführt (ohne Verwendung radioaktiver Nuklide).

Die Sorption von Iod und Selen wurde in Batch-Versuchen ermittelt, wobei die Sorbate den Proben in Form von Kaliumiodid und Natriumselenit, bzw. ^{125}I und ^{75}Se als Tracer zugesetzt wurden. Der gesamte Versuch fand im Inkubator bei 25 °C und in normaler Laboratmosphäre, also nicht unter Sauerstoffausschluss, statt.

Tab. 3.2 Schüttdichten der untersuchten Materialien

Sorbens	Dichte [g/cm ³]
MX-80	1,139
Hämatit	2,571
Magnetit	2,525
Pyrit	2,497
Bure-Ton	1,1074
Flugasche ML	0,9079
Salzbeton ML	1,1247

Jeweils 1 ml eines Sorbens wurde entsprechend seiner Schüttdichte (Tab. 3.2) in 30 ml-Zentrifugenröhrchen der Firma Nalge (Polypropylen-Copolymer) eingewogen, deren Schraubverschlüsse mit einem Dichtungsring versehen wurden. Nach Zugabe von 5 ml reiner Gleichgewichtslösung wurden die Proben für 7 Tage geschüttelt. Im Anschluss an diese Vorkonditionierung wurden die Proben zentrifugiert, der Überstand dekantiert und die Proben gewogen, um die am Sorbens verbleibende Menge Gleichgewichtslösung zu bestimmen. Nach dem Zugeben der Trägerlösung erfolgte unmittelbar die Markierung der Proben mit 100 µl des Tracers (^{125}I , bzw. ^{75}Se). Die Inkubationszeit für die Sorption betrug 28 Tage. Jeweils 100 µl des Lösungsüberstandes nach dem Zentrifugieren wurden auf einen Aktivkohlefilter in einem Petrischälchen gegeben, das Schälchen verklebt. Die Bestimmung der Konzentration erfolgte gammaspektrometrisch in einem NaI-Detektor bzw. mittels Titration (Iod) oder AAS (Selen). Aus der anfänglichen und der verbliebenen Konzentration der Lösung wurde die Sorption berechnet. Anschließend an die Probenahme wurden der restliche Überstand dekantiert und die Röhrchen nach Füllung mit 5 ml

trägerfreier Gleichgewichtslösung 7 Tage geschüttelt, um die Desorption der Tracer zu bestimmen. Die Probenahme und Messung erfolgten wie bei der Sorption, die Probenahmemenge war jedoch 1 ml. Alle Versuche wurden dreifach durchgeführt.

Abweichungen vom ursprünglichen Versuchsablauf:

Anders als bei den übrigen Varianten musste das Volumen:Volumen-Verhältnis für den MX-80 auf 1:10 erweitert werden, weil dieser so stark quoll, das bei einer Menge von 5 ml keine freie Lösung mehr übrig blieb (weder für den Austausch des Tons mit der Lösung noch für die Probenahme).

Die Vorkonditionierung der Salzbeton-Proben musste ebenfalls modifiziert werden, da sonst ein erheblicher Teil der Einwaage (das gelöste Salz aus dem Salzbeton) beim Dekantieren verloren gegangen wäre. So wurden zu Beginn nur 4,5 ml der Gleichgewichtslösung zum Sorbens gegeben, diese nach der Vorkonditionierung nicht dekantiert, sondern 0,5 ml Trägerlösung in zehnfach höherer Konzentration zupipettiert. Eine Untersuchung der Desorption war demnach unmöglich, da hier der gleiche Effekt beim Dekantieren aufgetreten wäre.

3.2.1 Messunsicherheit

Das Versuchsverfahren beinhaltet folgende Schritte: Einwiegen der Sorbentien (Waage), Zusetzen der Gleichgewichtslösung (Dispensette), Zugabe von Trägerlösung (Pipette 2,5 ml bzw. Varipette) bzw. Aktivität (Verteilerpipette 0,1 ml, Konzentrationen $<10^{-4}$ mol/l), Probenahme (Pipette 0,1 bzw. 1 ml) und Konzentrationsbestimmung. Die Gesamt-Messunsicherheit aus diesen einzelnen Schritten beträgt sowohl für bidestilliertes Wasser als auch für die Salzlösungen etwa 4,0 %.

3.3 Isopiestiche Messungen

Das Ziel einer isopiestiche 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:

$$\phi = \frac{-\ln a_{\text{H}_2\text{O}}}{M_{\text{H}_2\text{O}} \sum m_i} \quad (3.1)$$

mit $M_{\text{H}_2\text{O}}$ = Molmasse des Wasser in kg/mol, und m_i = Molalität der Lösungsspezies i .

Eine Möglichkeit zur Bestimmung der Wasseraktivität besteht darin, den Gleichgewichtsdampfdruck des Wassers über der betreffenden Lösung direkt zu messen. Solche Versuche sind experimentell nicht einfach durchzuführen, insbesondere bei niedrigen Temperaturen, bei denen der Wasserdampfdruck noch klein ist. Als sehr vorteilhaft hat sich hingegen die sogenannte „isopiestic“ Methode erwiesen, bei der die zu untersuchende Lösung in ein Gleichgewicht mit einer Referenzlösung gebracht wird, deren Wasserdampfdruck bekannt oder leicht abzuleiten ist. Das Verfahren lässt sich in kurzen Worten so beschreiben:

Man stelle sich zwei Tiegel A und B mit unterschiedlichen Lösungen vor, die über einen gemeinsamen, nach außen abgeschlossenen Gasraum miteinander verbunden sind. Der einzige Stoff, der über den Gasraum zwischen den beiden Tiegeln ausgetauscht werden kann, ist Wasser (durch Verdampfung bzw. Kondensation).

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, das 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:

$$\mu_{\text{H}_2\text{O}, A} = \mu_{\text{H}_2\text{O}, B} \quad (3.2)$$

$$\mu_{\text{H}_2\text{O}}^{\circ} + RT \ln a_{\text{H}_2\text{O}, A} = \mu_{\text{H}_2\text{O}}^{\circ} + RT \ln a_{\text{H}_2\text{O}} \quad (3.3)$$

$\mu_{\text{H}_2\text{O}}^{\circ}$ 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 3.3 eliminiert werden. Man erkennt schnell, dass im Gleichgewicht dann gelten muss:

$$a_{\text{H}_2\text{O}, A} = a_{\text{H}_2\text{O}, B} \quad (3.4)$$

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.

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 Tiegel eine beschleunigte Einstellung des thermischen Gleichgewichtes, denn durch Verdampfung und Kondensation von Wasser wird den Lösungen Wärme entzogen oder hinzugefügt.

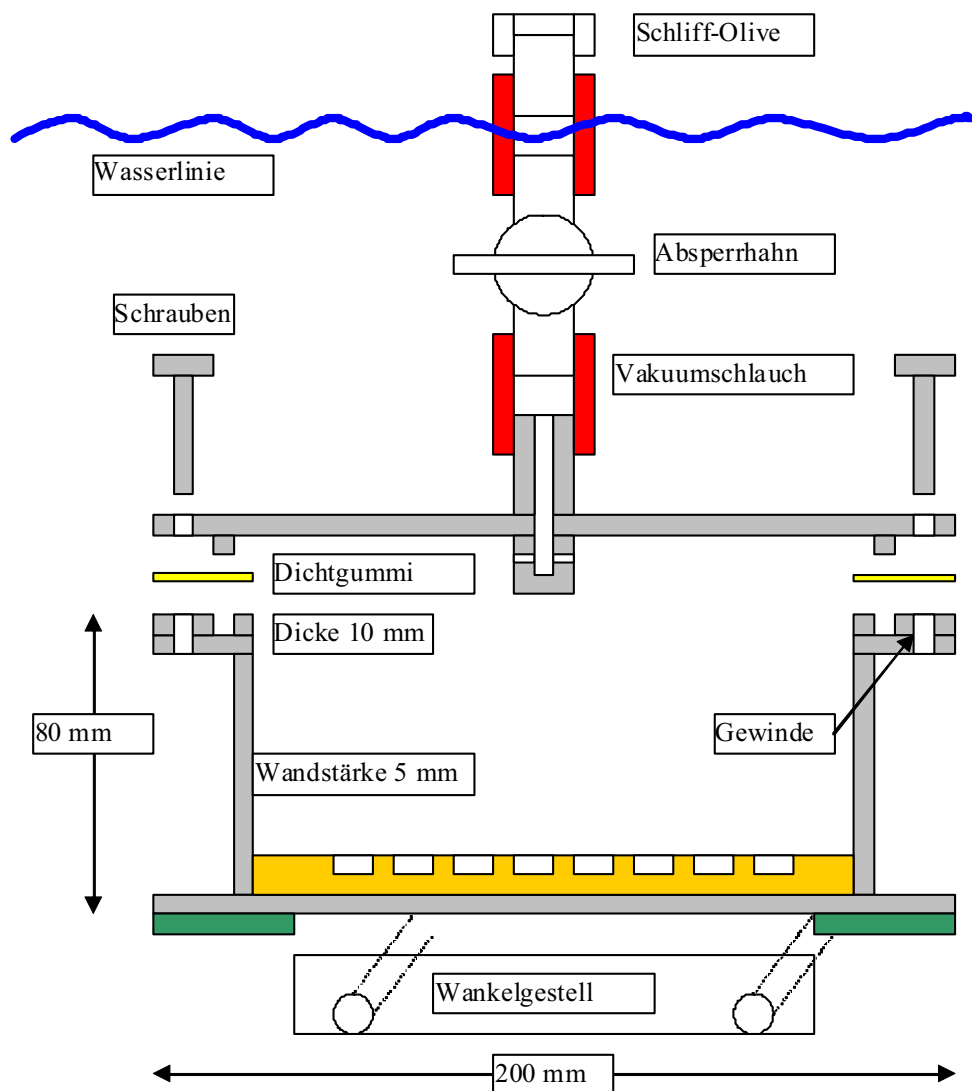


Abb. 3.2 Aufbau eines isopiestischen Topfes

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 verwendet man zweckmäßigerweise ein handelsübliches Aquarium. Das Wasser im Aquarium wird auf exakt 298,15 K eingeregelt. Die gesamte Apparatur ist in Abb. 3.3 dargestellt.

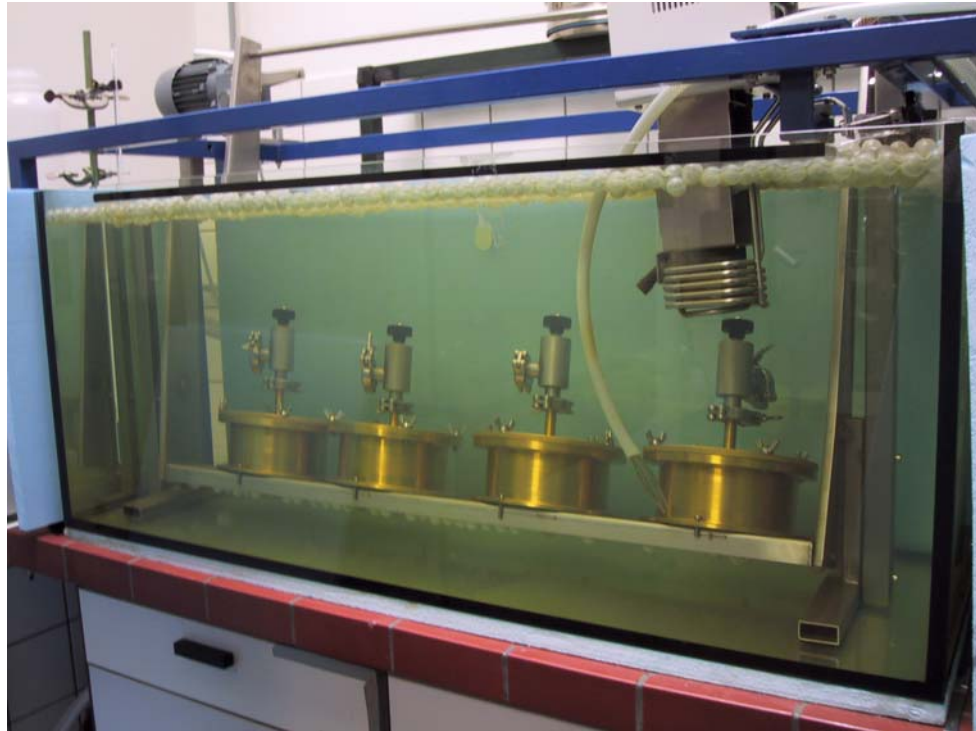


Abb. 3.3 Die isopiestic Apparatur im Einsatz. Man erkennt vier Töpfe (entsprechend vier Isoaktivitätslinien, rechts oben taucht der Thermostat ein)

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: Clarke und Glew, 1985 [24], KCl: Archer (1999) [8], CaCl₂: Rard und Clegg, 1997 [90] und H₂SO₄: Rard et al., 1976 [91] mit Korrekturen aus Rard, 1983 [89]). Diese Regressionsgleichungen wurden in eine Tabellenkalkulation eingebaut. Vor der Anwendung auf eigene Daten wurde sichergestellt, dass mit Hilfe der verwendeten Tabellen die in den genannten Literaturstellen publizierten Werte für die Wasseraktivität auf alle signifikanten Stellen genau reproduziert werden konnten.

3.4 Löslichkeitsversuche

Das Ziel von Löslichkeitsversuchen in diesem Projekt war es, die Zusammensetzung einer gesättigten Lösung in Beziehung zur Löslichkeitskonstante 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.

Das Ansetzen eines Löslichkeitsversuches besteht darin, dass bestimmte Massen der erforderlichen Salze zusammen mit Wasser in Glasgefäße eingewogen, verschraubt und in thermostatisierten Wasserbädern unter stetigem Rühren bei 298,25 K gelagert werden.

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.

3.5 Bestimmung von Pitzer-Ionenwechselwirkungsparametern

Grundsätzlich werden im Rahmen dieser Arbeit zwei verschiedene Datenarten für die Berechnung von Pitzer-Parametern verwendet: osmotische Koeffizienten in Verbindung mit den dazu gehörenden Lösungszusammensetzungen und Löslichkeitskonstanten in Verbindung mit Sättigungskonzentrationen aus Löslichkeitsexperimenten. Während sich die Daten aus Löslichkeitsexperimenten auf gesättigte Lösungen beziehen, liefern Daten aus isopiastischen Experimenten Informationen über ungesättigte Lösungen. Grundlage der Datenauswertung ist die Modell von Pitzer und Mitarbeitern (1973 ff.) [84, 85] zur Beschreibung der Aktivitätskoeffizienten von Ionen in Elektrolytlösungen.

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) [86]:

$$\phi - 1 = \frac{2}{m_M + m_C + m_X} \cdot \left[\frac{-A^\phi \sqrt{I}}{1 + b \sqrt{I}} + m_M m_X (B_{MX}^\phi + Z C_{MX}) \right. \\ \left. + m_C m_X (B_{CX}^\phi + Z C_{CX}) + m_M m_C (\Phi_{MC}^\phi + m_X \Psi_{MCX}) \right] \quad (3.5)$$

mit m_i als relative Molalität der Spezies i mit der Einheit

$$m_i = \frac{m_i' [\text{mol/kg}]}{1 [\text{mol/kg}]} \quad \text{Einheit} = 1 \quad (3.6)$$

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 (3.5) 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:

$$A^\phi = \frac{1}{3} \left(\frac{2\pi N_A \rho_w}{1000} \right)^{1/2} \left(\frac{e^2}{\epsilon k T} \right)^{3/2} \quad (3.7)$$

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:

$$Z = \sum m_i z_i \quad (3.8)$$

Die B_{ij}^ϕ -Terme in Gleichung (3.5) 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:

$$B_{ij}^\phi = \beta_{ij}^{(0)} + \beta_{ij}^{(1)} \exp(-\alpha_1 \sqrt{I}) + \beta_{ij}^{(2)} \exp(-\alpha_2 \sqrt{I}) \quad (3.9)$$

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 (3.5) 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):

$$\Phi_{ij}^\phi = \theta_{ij} + E_{\theta_{ij}} + I E_{\theta_{ij}'} \quad (3.10)$$

$$E_{\theta_{ij}} = \frac{z_i z_j}{4I} \left[J_0(x_{ij}) - \frac{1}{2} J_0(x_{ii}) - \frac{1}{2} J_0(x_{jj}) \right] \quad (3.11)$$

$$E_{\theta_{ij}'} = \frac{z_i z_j}{8I^2} \left[J_1(x_{ij}) - \frac{1}{2} J_1(x_{ii}) - \frac{1}{2} J_1(x_{jj}) \right] - \frac{E_{\theta_{ij}}}{I} \quad (3.12)$$

$$x_{ij} = 6z_i z_j A^\phi \sqrt{I} \quad (3.13)$$

$$J_0(x) = \frac{1}{4}x - 1 + \frac{1}{x} \int_0^\infty \left(1 - \exp\left(-\frac{x}{y} e^{-y}\right) \right) y^2 dy \quad (3.14)$$

$$J_1(x) = \frac{1}{4}x - \frac{1}{x} \int_0^\infty \left[1 - \left(1 + \frac{x}{y} e^{-y} \right) \exp\left(-\frac{x}{y} e^{-y}\right) \right] y^2 dy \quad (3.15)$$

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 3.5) 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 (3.9) und (3.10) in (3.5) ergibt:

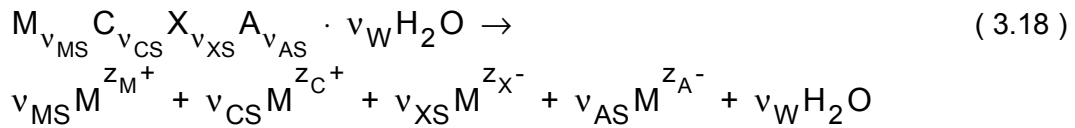
$$\begin{aligned} \varphi = & 1 - \frac{2A^{\phi} I \sqrt{I}}{(m_M + m_C + m_X)(1 + b \sqrt{I})} & (3.16) \\ & + \frac{2m_M m_C}{(m_M + m_C + m_X)} (E_{\theta_{MC}} + I E'_{\theta_{MC}}) \\ & + \frac{2m_M m_X}{(m_M + m_C + m_X)} \left(\beta_{MX}^{(0)} + \beta_{MX}^{(1)} \exp(-\alpha_1^{(MX)} \sqrt{I}) + \beta_{MX}^{(2)} \exp(-\alpha_2^{(MX)} \sqrt{I}) \right) \\ & + \frac{2m_C m_X}{(m_M + m_C + m_X)} \left(\beta_{CX}^{(0)} + \beta_{CX}^{(1)} \exp(-\alpha_1^{(CX)} \sqrt{I}) + \beta_{CX}^{(2)} \exp(-\alpha_2^{(CX)} \sqrt{I}) \right) \\ & + \frac{2m_M m_C}{(m_M + m_C + m_X)} \Theta_{MC} + \frac{2m_M m_C m_X}{(m_M + m_C + m_X)} \Psi_{MCX} \end{aligned}$$

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

$$\begin{aligned} \ln K &= v_{MS} \ln m_M + v_{CS} \ln m_C + v_{XS} \ln m_X + v_{AS} \ln m_A \quad (3.19) \\ &+ v_{MS} \ln \gamma_M + v_{CS} \ln \gamma_C + v_{XS} \ln \gamma_X + v_{AS} \ln \gamma_A \\ &- v_W \phi M_W [m_M + m_C + m_X + m_A] \end{aligned}$$

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 (3.16) einsetzen. Für jeden der vier Aktivitätskoeffizienten schreibt man (am Beispiel für das Kation M):

$$\begin{aligned} \ln \gamma_M &= z_M^2 F + m_X (2B_{MX} + ZC_{MX}) \quad (3.20) \\ &+ m_A (2B_{MA} + ZC_{MA}) \\ &+ m_C (2\Phi_{MC} + m_X \Psi_{MCX} + m_A \Psi_{MCA}) + m_X m_A \Psi_{XAM} \\ &+ z_M (m_M m_X C_{MX} + m_C m_X C_{CX} + m_M m_A C_{MA} + m_C m_A C_{CA}) \end{aligned}$$

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

$$F = -A^\varphi \left[\frac{\sqrt{I}}{1 + b\sqrt{I}} + \frac{2}{b} \ln(1 + b\sqrt{I}) \right] \quad (3.21)$$

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

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

$$B'_{ij} = \frac{\beta_{ij}^{(1)} g'(\alpha_1^{(ij)} \sqrt{I}) + \beta_{ij}^{(2)} g'(\alpha_2^{(ij)} \sqrt{I})}{I} \quad (3.22)$$

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

$$g(x) = \frac{2}{x} [1 - (1 + x)e^{-x}] \quad (3.23)$$

$$g'(x) = -\frac{2}{x^2} \left[1 - \left(1 + x + \frac{x^2}{2} \right) e^{-x} \right] = -g(x) + e^{-x} \quad (3.24)$$

$$\Phi_{ij} = \theta_{ij} + {}^E\theta_{ij} \quad (3.25)$$

$$\Phi'_{ij} = {}^E\theta'_{ij} \quad (3.26)$$

wobei in den letzten beiden Gleichungen (3.25) und (3.26) die Indices wiederum für jeweils zwei verschiedene Kationen M-C oder Anionen X-A stehen.

Gleichung (3.20) kann in analoger Form für alle anderen Ionen des betrachteten Systems hingeschrieben werden. Setzt man diese (für alle Ionen) sowie Gleichung (3.16) in Gleichung (3.19) 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 (3.16) oder (3.19) hingeschrieben werden. Beide Gleichungen haben die allgemeine Form

$$Y_n = A_n + \sum_i B_{n,i} P_i \quad (3.27)$$

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

$$E_{\text{abs}} = \sum_n (B_{n,1} P_1 + B_{n,2} P_2 + \dots + B_{n,i} P_i + A_n - Y_n)^2 \quad (3.28)$$

Die Minimierung des Fehlers führt zu den für das Rechenproblem optimalen Wertesatz der Parameter p .

Die praktische Umsetzung und Anwendung der oben genannten Gleichung erfolgte im Programm WOTAN (Hagemann, 1999) [40].

4 Thermodynamische Eigenschaften des Selenits und des Hydrogenselenits in Lösungen der ozeanischen Salze

4.1 Die Dissoziation der selenigen Säure

Die selenige Säure (H_2SeO_3) ist eine schwache Säure, die in neutralen Lösungen nicht vollständig dissoziiert ist. Entsprechend der kritischen Literaturstudie von Séby et al. (2001) [106] sind die beiden Dissoziationskonstanten mit $\text{p}K_1 = 2,70 \pm 0,06$ und $\text{p}K_2 = 8,54 \pm 0,04$ anzusetzen. Die Abhängigkeit der Säuredissoziation vom pH-Wert zeigt Abb. 4.1.

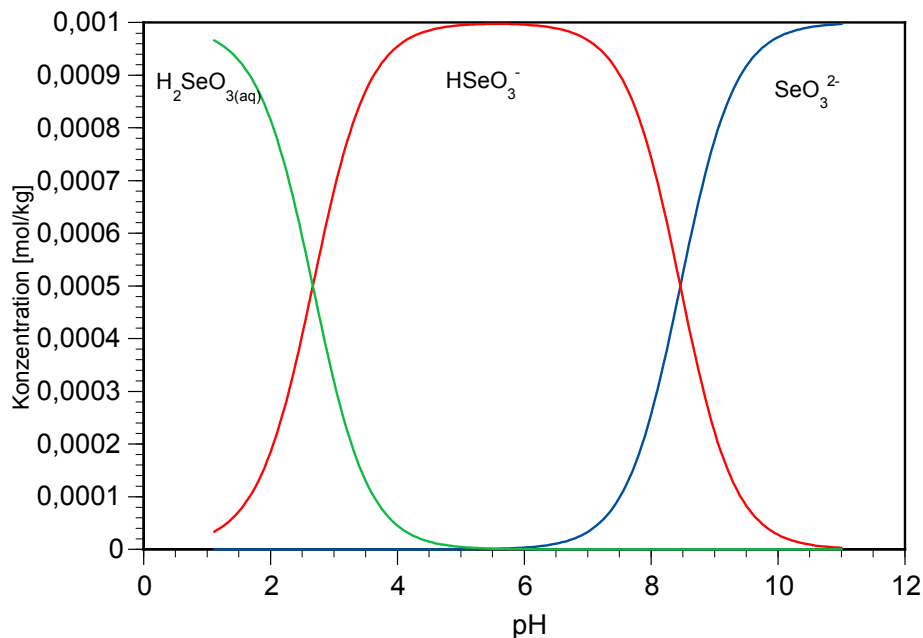


Abb. 4.1 Dissoziation der selenigen Säure ($c_{\text{SeO}_3} = 0,001 \text{ mol/kg}$) gemäß Séby et al. (2001) [106]

4.2 Die binären Systeme $\text{Na}_2\text{SeO}_3\text{-H}_2\text{O}$ und $\text{K}_2\text{SeO}_3\text{-H}_2\text{O}$

Binäre Lösungen von Natriumselenit und Kaliumselenit sind bislang nicht untersucht worden. Es wurden daher einige neue Daten durch isopiestiche Versuche gewonnen. Einen vollständigen Überblick über alle ermittelten Daten bieten die Tab. 4.1 und 4.2. Auf dieser experimentellen Grundlage erfolgte eine Optimierung der Pitzerkoeffizienten für die Wechselwirkungen Na-SeO_3 und K-SeO_3 . Für Natriumselenit ergaben sich hierbei folgende Werte: $\beta^{(0)} = 0,09196$, $\beta^{(1)} = 1,60028 \text{ C} = 0,00118$. Die entsprechenden Koeffi-

zienten für Kaliumselenit lauten $\beta^{(0)} = 0,23885$ $\beta^{(1)} = 2,33749$ $C = -0,00202$. Abb. 4.2 und 4.3 zeigen eine sehr gute Übereinstimmung der berechneten osmotischen Koeffizienten mit den Messdaten.

Tab. 4.1 Isopiestic Konzentrationen und Wasseraktivitäten von Natriumselenit-Lösungen

Na ₂ SeO ₃ [mol/kg]	NaOH [mol/kg]	Referenzlösung [mol/kg]	Wasseraktivität a _w
		KCl	
1,630	0,00072	2,099	0,9330
1,631	0,00073	2,103	0,9328
2,671	0,00047	3,702	0,8799
3,300	0,00030	4,839	0,8413
		NaCl	
0,631	0,00111	0,771	0,9745
0,957	0,00074	1,153	0,9616
1,762	0,00054	2,105	0,9275
1,768	0,00055	2,114	0,9271
2,748	0,00038	3,429	0,8754
3,975	0,00011	5,268	0,7945
3,977	0,00011	5,266	0,7946

Die gesättigte Lösung von Natriumselenit steht bei 25 °C nach den Untersuchungen von Janitzki (1932) [55] im Gleichgewicht mit dem Bodenkörper Na₂SeO₃·5H₂O. Oberhalb von etwa 37 °C findet man wasserfreies Na₂SeO₃. Aus seinen Löslichkeitsdaten bei Temperaturen von 16,3 bis 34,7 °C lässt sich eine Sättigungskonzentration bei 25 °C von 5,175 mol/kg interpolieren. Ein weiteres Messdatum lieferten Yanitskii und Patkauskas (1970) [125]. Aus beiden Messungen ergibt sich ein Mittelwert von 5,14 mol/kg (Tab. 4.3). Mit dem aus den isopiesticen Untersuchungen entwickelten Aktivitätsmodell lässt sich für diese Konzentration ein mittlerer Aktivitätskoeffizient $\gamma(\text{Na}_2\text{SeO}_3)$ von 0,3880 errechnen. Hieraus folgt eine Löslichkeitskonstante K^0 von 5,50 oder $\log K^0 = 0,7401$. Für die wasserfreie Verbindung Na₂SeO₃ lässt sich aus den Daten von Janitzki (1932) [55] eine Löslichkeit von 5,82 mol/kg bei 25 °C extrapolieren. Der mittlere Aktivitätskoeffizient betrage hier etwa 0,46 (Messwerte liegen nur bis 3,97 mol/kg vor). Als Löslichkeitskonstante

Tab. 4.2 Isopiestic Konzentrationen und Wasseraktivitäten von Kaliumselenit-Lösungen

K_2SeO_3 [mol/kg]	NaOH [mol/kg]	Referenzlösung [mol/kg]	Wasseraktivität a_w
		KCl	
1,2566	0,00056	2,0990	0,9330
1,2679	0,00057	2,1034	0,9328
2,0253	0,00036	3,7017	0,8799
2,0274	0,00037	3,7017	0,8799
2,5316	0,00023	4,8393	0,8413
		NaCl	
0,5339	0,00095	0,7707	0,9745
0,7745	0,00061	1,1528	0,9616
1,3643	0,00042	2,1053	0,9275
2,1486	0,00034	3,4287	0,8754
3,057	0,00009	5,268	0,7945

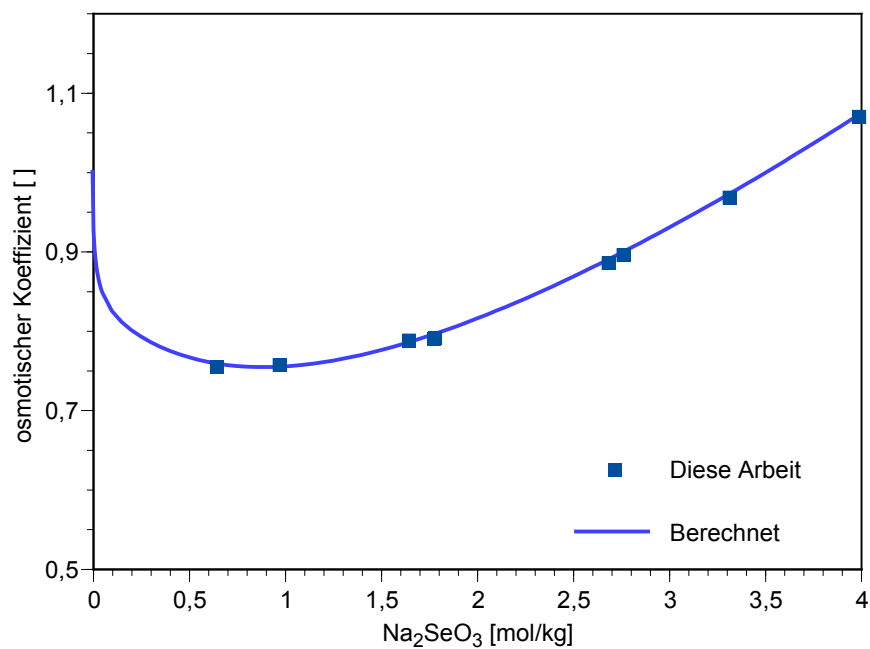


Abb. 4.2 Gemessene und berechnete osmotische Koeffizienten von Natriumselenitlösungen bei 298,15 K

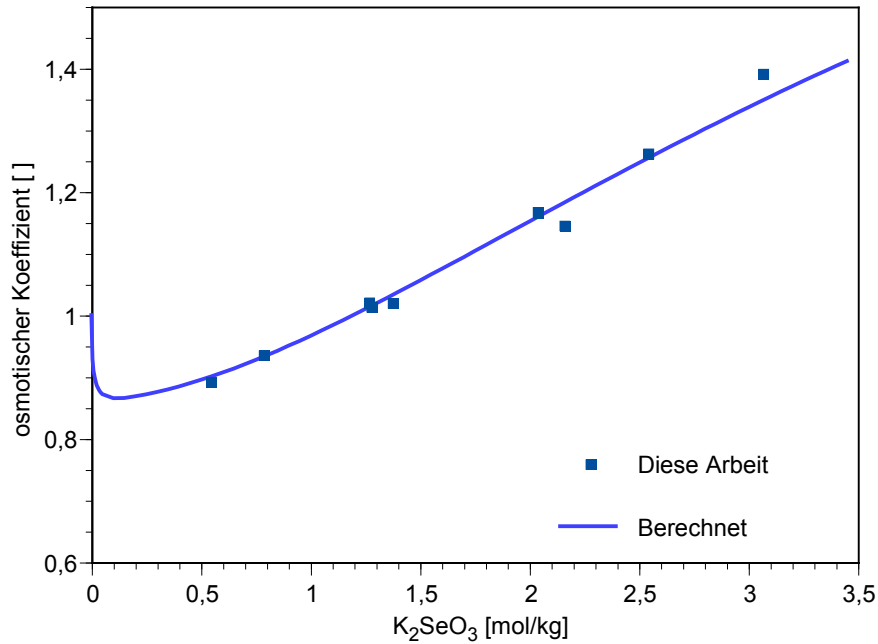


Abb. 4.3 Gemessene und berechnete osmotische Koeffizienten von Kaliumselenitlösungen bei 298,15 K

ergäbe sich 75,1 oder $\log K^0 = 1,88$. Essington (1988) [32] gibt einen wesentlich niedrigeren Wert an (-3,51). Dieser Schätzwert beruht auf thermochemischen Daten ohne Berücksichtigung von Lösungsaktivitäten.

Tab. 4.3 Löslichkeit von Na₂SeO₃·5H₂O und Na₂SeO₃ bei 298,15 K

Phase	Sättigungskonzentration [mol/kg]	Quelle
Na ₂ SeO ₃ ·5H ₂ O	5,175 (interpoliert)	Janitzki (1932) [55]
Na ₂ SeO ₃ ·5H ₂ O	5,11	Yanitskii und Patkauskas (1970) [125]
Na ₂ SeO ₃ ·5H ₂ O	5,14	Mittelwert
Na ₂ SeO ₃	5,82 (extrapoliert)	Janitzki (1932) [55]

Auch Kaliumselenit kann unterschiedliche Mengen Hydratwasser binden. Bis zu etwa 24,3 °C ist K₂SeO₃·4H₂O stabil. Oberhalb dieser Temperatur existiert nur noch K₂SeO₃. Aus den Löslichkeitsmessungen von Janitzki (1932) [55] lässt sich bei 25 °C eine Löslichkeit von 10,73 mol/kg für K₂SeO₃·4H₂O und von 10,64 mol/kg für K₂SeO₃ interpolieren. Nach Sabbah und Périnet (1966) [100], die das System K₂SeO₃-H₂SeO₃-H₂O un-

tersuchten, beträgt die Löslichkeit von K_2SeO_3 bei 25 °C hingegen 11,24 mol/kg. Wir geben der wesentlich besser dokumentierten Untersuchung von Janitzki den Vorzug. Da die isopiestic Messungen nur bis zu einer Konzentration von 3 mol/kg reichen, halten wir eine Extrapolation der Aktivitätsdaten bis 10 mol/kg für nicht mehr verantwortbar und verzichten daher auf die Berechnung einer Löslichkeitskonstante. Der Wert $\log K^0 = -1,48$ von Essington (1988) beruht auf einer thermochemischen Schätzung und erscheint angesichts der hohen Löslichkeit von K_2SeO_3 zu niedrig.

Tab. 4.4 Löslichkeitskonstanten von Natriumseleniten

Phase	Löslichkeitskonstante $\log K^0$	Quelle
$Na_2SeO_3 \cdot 5H_2O$	0,7401	diese Arbeit
Na_2SeO_3	1,88	diese Arbeit
Na_2SeO_3	-3,51	Essington (1988) [32]

Tab. 4.5 Löslichkeit von $K_2SeO_3 \cdot 4H_2O$ und K_2SeO_3 bei 298,15 K

Phase	Sättigungskonzentration [mol/kg]	Quelle
$K_2SeO_3 \cdot 4H_2O$	10,73	Janitzki (1932) [55] interpoliert aus polythermen Löslichkeitsdaten
K_2SeO_3	10,64	Janitzki (1932) [55] interpoliert aus polythermen Löslichkeitsdaten
K_2SeO_3	11,24	Sabbah und Périnet (1966) [100]

4.3 Die binären Systeme $MgSeO_3$ - H_2O und $CaSeO_3$ - H_2O

Sowohl Calcium als auch Magnesium bilden mit Selenit schwerlösliche Verbindungen. In der Literatur werden die Verbindungen $CaSeO_3$, $CaSeO_3 \cdot H_2O$, $MgSeO_3$ und $MgSeO_3 \cdot 6H_2O$ genannt (Wagman et al., 1982) [123]. Nach Verma (1999) [115] verliert $MgSeO_3 \cdot 6H_2O$ zwischen 328 und 358 K sein Kristallwasser und geht in $MgSeO_3$ über. $CaSeO_3 \cdot H_2O$ dehydratisiert zwischen 408 und 533 K.

Die beiden Verbindungen CaSeO_3 und MgSeO_3 wurden von Ripan und Vericeanu (1968) [95] bei 18 °C sowie Čuchlancev (1956) [26] bei 20 °C untersucht. Ripan und Vericeanu analysierten eine Zusammensetzung von $\text{MgSeO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ und CaSeO_3 , während letztere machen keine Angaben zum Hydratwassergehalt der Verbindungen. Leshchinskaya und Selivanova (1966) [64] nahmen bei ihrer Untersuchung des Magnesiumselenits das 6-Hydrat an. Beide Arbeiten wurden von Masson (1986) [67] kritisch bewertet. Danach sind die Löslichkeitsmessungen von Ripan und Vericeanu (1968) nur bedingt verwertbar, da sie bei ihrer konduktometrischen Analyse die Hydrolyse des Selenitions nicht betrachtet haben. Eine genauere Auswertung wäre erst möglich, wenn Daten zur Leitfähigkeit von Hydrogenselenit vorlägen. Allerdings weist Masson selbst darauf hin, dass der Fehler durch die Art der Kalibration in gewissem Maße kompensiert wird. Rechnet man die von Ripan und Vericeanu (1968) erhaltenen Konzentrationen mit Hilfe des Debye-Hückel-Ansatzes in Aktivitäten um (unter der Annahme, dass die durch die Temperaturdifferenz von 18 auf 25 °C eingetragenen Fehler klein im Verhältnis zu den sonstigen Versuchsunsicherheiten sind), so ergeben sich die in der Tab. 4.6 dargestellten Werte.

Čuchlancev (1956) gab nur Löslichkeitsprodukte an, die wegen der nicht zu vernachlässigenden Ionenstärken seiner Messlösungen nicht als Löslichkeitskonstanten zu betrachten sind. Allerdings lassen sich aus seinen primären Messdaten (Anfangs-pH der Säurelösung, End-pH und Endkonzentration des Calciums oder Magnesiums) alle für die Berechnung einer Löslichkeitskonstante erforderlichen Informationen entnehmen. Unter der Annahmen, dass sich aus dem Anfangs-pH die Konzentration des Gegenions schließen lässt (Cl^- oder NO_3^-) und dass sich CaSeO_3 und MgSeO_3 kongruent lösen, kann die stöchiometrische Zusammensetzung der Gleichgewichtslösung berechnet werden. Aus diesen Eingangsgrößen und den vorausgesetzten Dissoziationskonstanten der selenigen Säure (Séby et al., 2001) [106] erhält man eine Selenit-Speziation und ein Aktivitätsprodukt für CaSeO_3 bzw. MgSeO_3 . Die Ergebnisse dieser Auswertung finden sich in Tab. 4.6. Die in entsprechender Weise von Leshchinskaya und Selivanova (1966) [64] durchgeführten Umrechnung der Čuchlancev-Daten vernachlässigen die Hydrolyse von Selenit und sind daher zu verwerfen.

Čuchlancev machte keine Angaben zu einem eventuellen Wassergehalt der Selenite. Auch Sharmasarkar et al. (1996) [109] stellte Löslichkeitsversuche mit einem kommerziellen Präparat „ $\text{CaSeO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ “ an, dessen Wassergehalt ebenfalls nicht gemessen, sondern nur aus einem XRD-Diagramm abgeleitet wurde. Sie führten Langzeit-Löslichkeitsmessungen in verschiedenen verdünnten Medien (H_2O , NaCl , Na_2SeO_3) durch.

Auffallend ist, dass Čuchlancev (1956) eine Gleichgewichts-Einstellungszeit von 8 Stunden feststellte, während Sharmasarkar et al. (1996) vierzig Wochen benötigten. Trotz dieser langen Zeit konnten letztere bei Verwendung verschiedener Lösungsmedien keine untereinander konsistenten Löslichkeiten vorweisen. Als einzige Messgröße wählten sie die Gesamtkonzentration an Selenit. Auf eine pH-Messung haben sie verzichtet und stattdessen die Selenit-Speziation mit einem geochemischen Rechenprogramm abgeschätzt. Welche Dissoziationskonstanten und eventuell auch Ca/Mg-Selenito-Komplexe hier Eingang fanden, geht aus dem Artikel nicht hervor.

Die hiervon stark abweichenden Löslichkeitskonstanten von Essington (1988) [32] für CaSeO_3 beruhen auf Enthalpie-Schätzungen und werden hier nicht weiter betrachtet. Die ursprüngliche Quelle der Daten von Wagman et al. (1982) [123] für zwei Modifikation des Dihydrates $\text{CaSeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ist in der Veröffentlichung nicht genannt. Die Werte werden daher nicht berücksichtigt.

Trotz der potentiellen Fehlereinflüsse bei den Messungen von Daten von Ripan und Vericeanu (1968) [95] sowie Čuchlancev (1956) [26] ist festzustellen, dass die jeweiligen Ergebnisse gut übereinstimmen. Wir nehmen daher diese beiden Arbeit als Grundlage für unsere empfohlenen Löslichkeitskonstanten (Tab. 4.6 und 4.7). Wegen der Unsicherheiten bezüglich des Wassergehaltes der Proben halten wir zusätzliche Messungen für erforderlich.

4.4 Das System $\text{Na}_2\text{SeO}_3\text{-K}_2\text{SeO}_3\text{-H}_2\text{O}$

Das System wurde mit Hilfe von insgesamt 4 Ansätzen isopiestic untersucht (Tab. A.2.9, S. 162). Die aufgenommenen Isoaktivitätslinien zeigen keine signifikante Abweichung von einer Geraden und gehorchen damit der Zdanovskij-Regel. (Zdanovskij, 1936 [128]). Sie besagt, dass jede lineare Mischung zweier isoaktiver Stammlösungen (Lösungen gleicher Wasseraktivität) die gleiche Wasseraktivität wie die der reinen Stammlösungen hat. Der Nachweis ist dann erbracht, wenn sich die gemessene Isoaktivitätslinie auf einer Geraden befindet. Ausgehend von $\theta_{\text{K,Na}} = -0,012$ (Harvie et al., 1984 [43]) ergibt sich für dieses System ein ternärer Wechselwirkungskoeffizient $\Psi_{\text{K,Na,SeO}_3} = 0,00085$. Die Übereinstimmungen zwischen Modellierung und Versuchsergebnissen ist sehr gut (Abb. 4.4).

Tab. 4.6 Löslichkeit von Calciumseleniten 298,15 K

Phase	$\log K^0$ (25 °C)	Quelle
$\text{CaSeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	-5,44	Séby et al. (2001) [106] aus Elrashidi et al. (1987) [31], abgeleitet aus Wagman et al. (1982) [123], Basisquelle dort nicht genannt.
$\text{CaSeO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$-7,76 \pm 0,18$	Sharmasarkar et al. (1996) [109]
CaSeO_3	$-5,53$ ($\log K_{s0}, 20$ °C)	Čuchlancev (1956) [26]
CaSeO_3	$-6,3 \pm 0,3$	Čuchlancev (1956) [26] neu ausgewertet mit Dissoziationsdaten von Séby et al. (2001), Aktivitätskoeffizienten gemäß EQ3/6 (Pitzer-Modell)
CaSeO_3	$-5,74 \pm 0,3$ ($\log K_{s0}, 18$ °C)	Ripan und Vericeanu (1968) [95]
CaSeO_3	$-6,09 \pm 0,14$ ($\log K_{s0}$)	Ripan und Vericeanu (1968) [95], in Aktivitäten umgerechnet
CaSeO_3	$-6,2 \pm 0,3$	<i>empfohlener Wert</i>

Tab. 4.7 Löslichkeit von Magnesiumselenit 298,15 K

Phase	$\log K^0$ (25 °C)	Quelle
MgSeO_3	$-4,89$ ($\log K_{s0}, 20$ °C)	Čuchlancev (1956) [26]
MgSeO_3	$-5,7 \pm 0,3$	Čuchlancev (1956) neu ausgewertet mit Dissoziationsdaten von Séby et al. (2001) [106], Aktivitätskoeffizienten gemäß EQ3/6 (Pitzer-Modell)
$\text{MgSeO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$-5,72$ ($\log K_{s0}, 18$ °C)	Ripan und Vericeanu (1968) [95]
$\text{MgSeO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$-6,06 \pm 0,06$	Ripan und Vericeanu (1968), in Aktivitäten umgerechnet
MgSeO_3	$-7,56 \pm 0,40$	Sharmasarkar et al. (1996) [109]
$\text{MgSeO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$-5,9 \pm 0,3$	<i>empfohlener Wert</i>

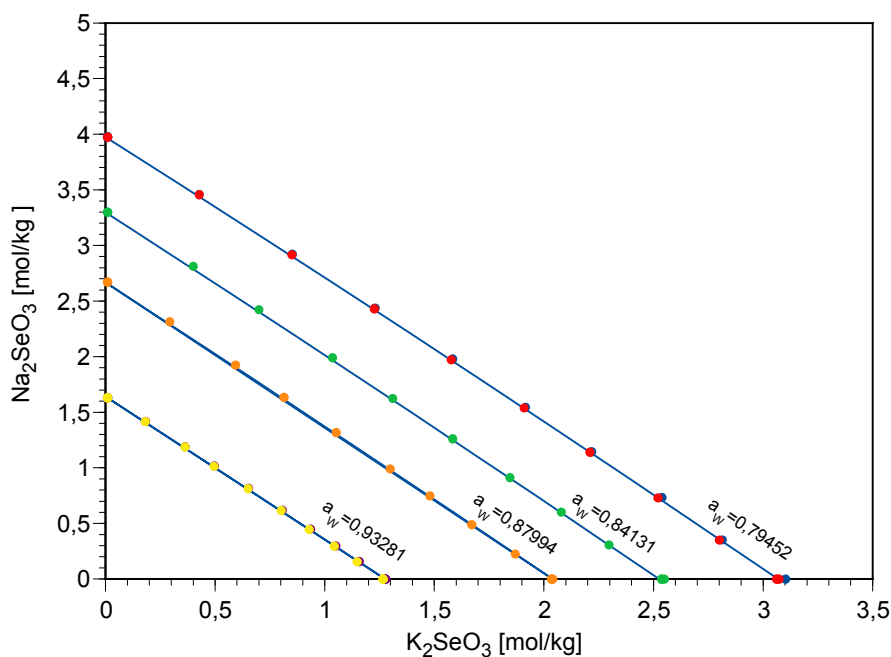


Abb. 4.4 Isopiestic Messungen im System Na_2SeO_3 - K_2SeO_3 - H_2O bei 298,15 K

4.5 Die Systeme $NaCl$ - Na_2SeO_3 - H_2O und KCl - K_2SeO_3 - H_2O

Auch diese beiden Systeme wurden erstmals von uns untersucht. Die vier gemessenen Isoaktivitätslinien des Systems $NaCl$ - Na_2SeO_3 - H_2O (Tab. , S. 140., Abb. 4.5) wie auch die drei Linien im System KCl - K_2SeO_3 - H_2O (Tab. , S. 142; Abb. 4.6) zeigen besonders bei höheren Salzkonzentrationen eine schwache konvexe Wölbung. Zur Modellierung der Systeme wurde folgende drei Parameter optimiert: $\theta_{Cl,SeO_3} = -0,00775$, $\Psi_{Na,Cl,SeO_3} = 0$ und $\Psi_{K,Cl,SeO_3} = 0,00254$, mit denen sich die Messdaten sehr gut wiedergeben lassen.

4.6 Die Systeme Na_2SO_4 - Na_2SeO_3 - H_2O und K_2SO_4 - K_2SeO_3 - H_2O

Die isopiestic Messungen führten in beiden Systemen zu linearen Isoaktivitätslinien, die damit der Zdanovskij-Regel gehorchen (Tab. und , S. 143 f.). Der Verlauf der Wasseraktivitäten lässt sich durch die Ionenwechselkoeffizienten $\theta_{SO_4,SeO_3} = 0,05692$, $\Psi_{Na,SO_4,SeO_3} = -0,01978$ und $\Psi_{K,SO_4,SeO_3} = -0,10277$ gut beschreiben.

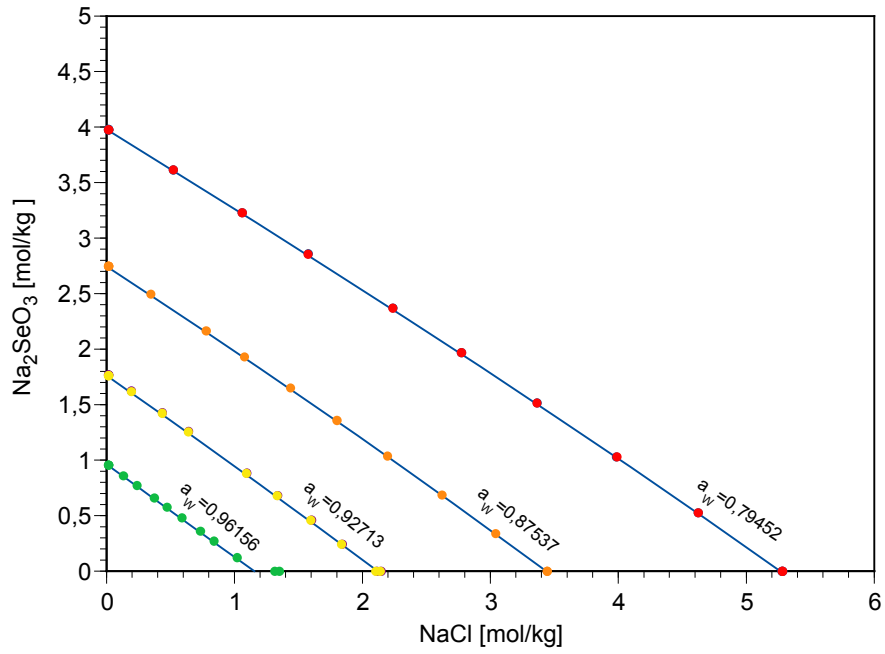


Abb. 4.5 Isopiestic measurements in the system $\text{NaCl-Na}_2\text{SeO}_3\text{-H}_2\text{O}$ at 298,15 K

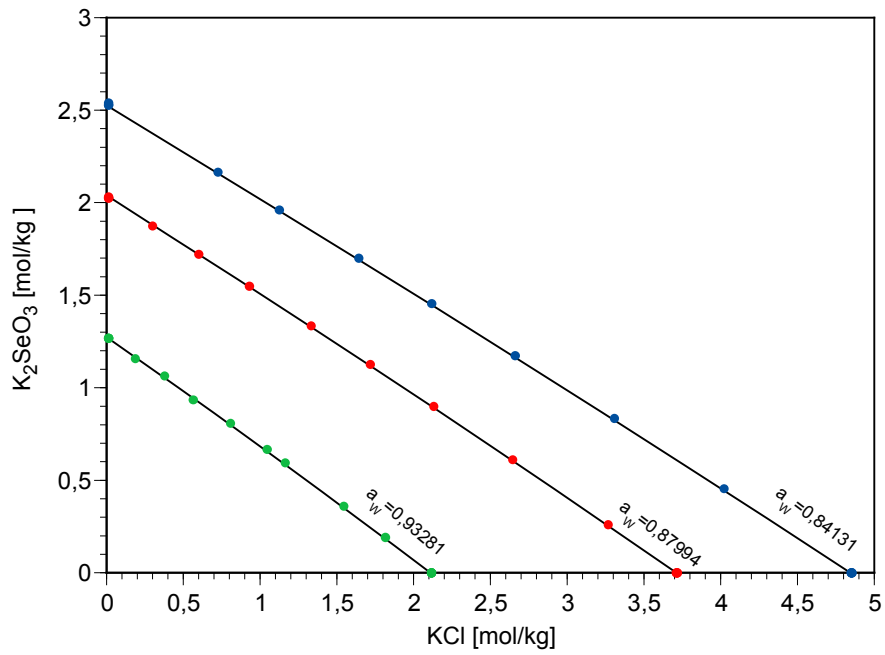


Abb. 4.6 Isopiestic measurements in the system $\text{KCl-K}_2\text{SeO}_3\text{-H}_2\text{O}$ at 298,15 K

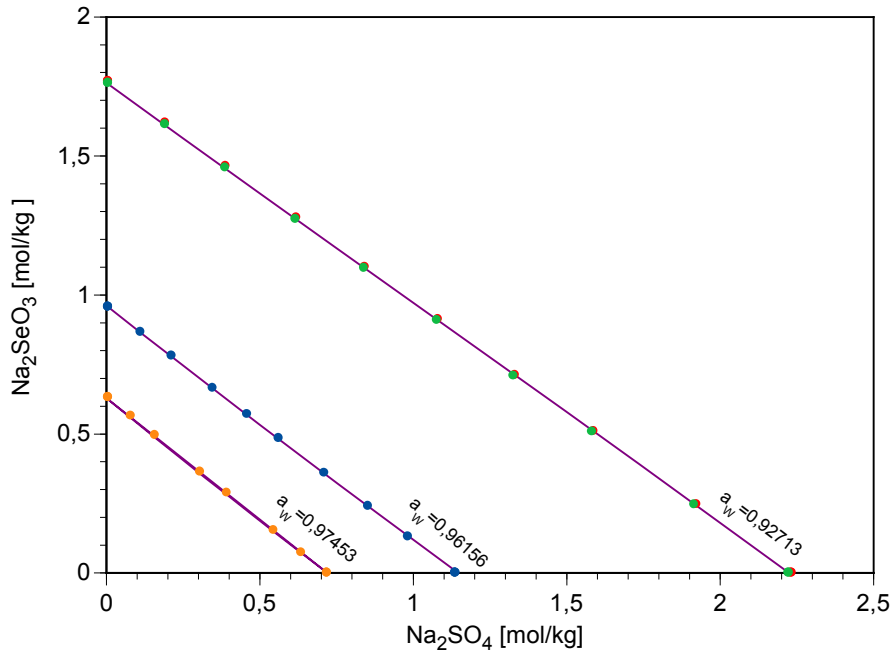


Abb. 4.7 Isopiestic measurements in the system Na₂SO₄-Na₂SeO₃-H₂O at 298,15 K

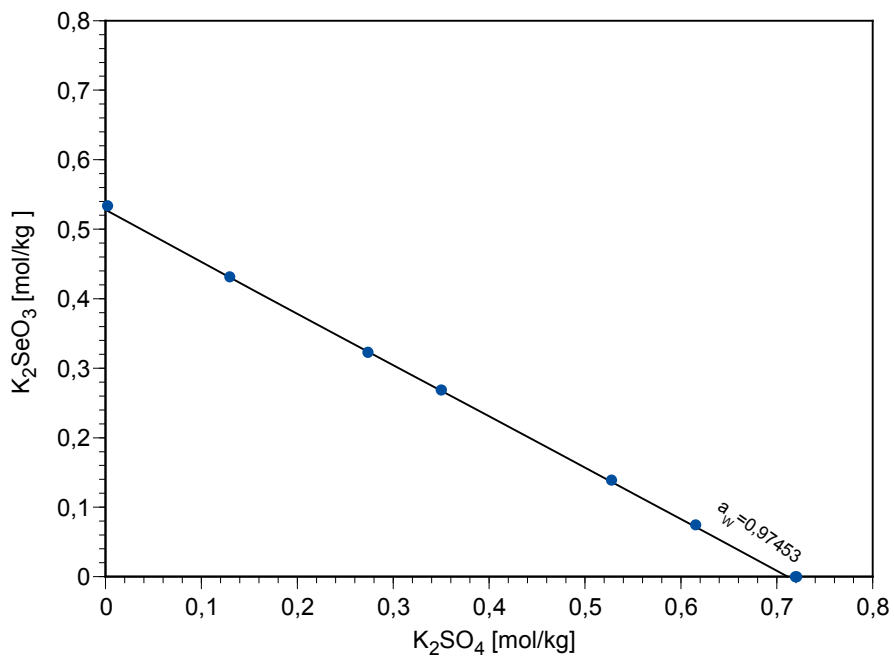


Abb. 4.8 Isopiestic measurements in the system K₂SO₄-K₂SeO₃-H₂O at 298,15 K

4.7 Untersuchungen an Hydrogenseleniten

Die Untersuchung der thermodynamischen Eigenschaften von Hydrogenseleniten gestaltet sich – im Vergleich mit den Seleniten – bedeutend schwieriger. Bereits bei Konzentrationen um 0,1 mol/l lässt sich beim Hydrogenselenit die Ausbildung von Polysele- niten in signifikantem Ausmaß nachweisen (Barcza und Sillén, 1971 [12]).

Löslichkeitsmessungen oder isopiestic Wasseraktivitäts-Bestimmungen fallen da- her als Untersuchungsmethoden aus. Eine methodisch einfacherer Zugang ist die pH- Titration seleniger Säure unter Verwendung verschiedener Konzentrationen eines Hin- tergrundsalzes. Titriert man eine angesäuerte, verdünnte Lösung seleniger Säure mit Na- OH, so werden entsprechend Abb. 4.1 nacheinander die Spezies H_2SeO_3 , HSeO_3^- und SeO_3^{2-} beobachtet. Sie stehen über die folgenden beiden Beziehungen im Gleichgewicht:

$$K_1 = \frac{a_{\text{H}^+} a_{\text{HSeO}_3^-}}{a_{\text{H}_2\text{SeO}_3^0}} \quad (4.1)$$

$$K_2 = \frac{a_{\text{H}^+} a_{\text{SeO}_3^{2-}}}{a_{\text{HSeO}_3^-}} \quad (4.2)$$

K_1 und K_2 sind die beiden Dissoziationskonstanten der selenigen Säure. Der zweite Aus- druck ist für uns von besonderem Interesse, weil wir die thermodynamischen Eigenschaf- ten des Selenitions aus den vorherigen Untersuchungen (s. o.) schon gut kennen. Schreibt man nun statt Aktivitäten die Produkte aus Konzentrationen und Aktivitätskoef- fizienten, so erhält man:

$$K_2 = \frac{c_{\text{H}^+} c_{\text{SeO}_3^{2-}} \gamma_{\text{H}^+} \gamma_{\text{SeO}_3^{2-}}}{c_{\text{HSeO}_3^-} \gamma_{\text{HSeO}_3^-}} \quad (4.3)$$

Der erste Term im Ausdruck fasst die Konzentrationen zusammen und wird als Dissoziationsquotient K_{c2} bezeichnet. Er ist nur dann eine Konstante, wenn sich die Aktivitätskoeffizienten in Gleichung 4.3 nicht ändern, also sich das Medium (Hintergrundsalz) in seiner Konzentration nicht ändert. Dann gilt:

$$K_{c2} = \frac{c_{H^+} c_{SeO_3^{2-}}}{c_{HSeO_3^-}} \quad (4.4)$$

und damit

$$K_2 = K_{c2} \frac{\gamma_{H^+} \gamma_{SeO_3^{2-}}}{\gamma_{HSeO_3^-}} \quad (4.5)$$

Wir suchen nun einen Ausdruck, der die Bestimmung der Aktivitätskoeffizienten von $HSeO_3^-$ in Abhängigkeit der Konzentration des Hintergrundsalzes MX gestattet, um hieraus geeignete Ionenwechselwirkungskoeffizienten ableiten zu können. Da Aktivitätskoeffizienten und Salzkonzentrationen in einem logarithmischen Zusammenhang stehen (Pitzer und Mayorga, 1973 [85]), wird Gleichung 4.5 zunächst logarithmiert und umgestellt:

$$\ln K_2 - \ln K_{c2} = \ln \left(\frac{K_2}{K_{c2}} \right) = \ln \gamma_{H^+} + \ln \gamma_{SeO_3^{2-}} - \ln \gamma_{HSeO_3^-} \quad (4.6)$$

Die Aktivitätskoeffizienten von H^+ und SeO_3^{2-} sind bei geringen Selenit-Gesamtkonzentrationen praktisch nur vom Hintergrundsalz abhängig und mit der bereits bestehenden Datenbasis berechenbar. Der Aktivitätskoeffizient von Hydrogenselenit lässt sich aufteilen in einen erweiterten Debye-Hückel-Term, der alle bekannten Faktoren zusammenfasst und einen weiteren Term, in dem die noch zu bestimmenden Parameter auftreten.

$$\begin{aligned}
\ln \gamma_{HSeO_3^-} &= F^* + \sum_c \sum_{a \frac{1}{4} HSeO_3} m_c m_a c_{c, a} & (4.7) \\
&+ 2m_M B_{M, HSeO_3^-} + m_M m_{HSeO_3^-} B_{M, HSeO_3^-} \\
&+ 2m_M Z C_{M, HSeO_3^-} + m_M m_{HSeO_3^-} C_{M, HSeO_3^-} \\
&+ 2m_X \Phi_{X, HSeO_3^-} + m_X m_{M, HSeO_3^-} \Phi_{X, HSeO_3^-} \\
&+ m_M m_X \Psi_{M, X, HSeO_3^-}
\end{aligned}$$

$$\ln \gamma_{HSeO_3^-} = \ln \gamma_{HSeO_3^-}^{DH} + \ln \gamma_{HSeO_3^-}^{Piz} \quad (4.8)$$

$$\begin{aligned}
\ln \gamma_{HSeO_3^-}^{Piz} &= 2m_M B_{M, HSeO_3^-} + m_M m_{HSeO_3^-} B'_{M, HSeO_3^-} & (4.9) \\
&+ 2m_M Z C_{M, HSeO_3^-} + m_M m_{HSeO_3^-} C_{M, HSeO_3^-} \\
&+ 2m_X \Phi_{X, HSeO_3^-} + m_X m_{M, HSeO_3^-} \Phi'_{X, HSeO_3^-} \\
&+ m_M m_X \Psi_{M, X, HSeO_3^-}
\end{aligned}$$

Da die Selenit-Konzentrationen in den Titrationen immer sehr klein sind ($\leq 0,001$ mol/kg), sind die Produkte $m_{SeO_3} m_M$ und $m_{SeO_3} m_X$ auch immer sehr klein und tragen in ihren Ausdrücken B' , C und Φ' nicht signifikant zum Aktivitätskoeffizienten bei. Wir können sie in erster guter Näherung vernachlässigen.

$$\begin{aligned}
\ln \gamma_{HSeO_3^-}^{Piz} &= 2m_M B_{M, HSeO_3^-} + & (4.10) \\
&2m_M (z_M m_M + z_X m_X) C_{M, HSeO_3^-} + 2m_X \Phi_{X, HSeO_3^-} \\
&+ m_M m_X \Psi_{M, X, HSeO_3^-}
\end{aligned}$$

Da sich in den Titrationsversuchen die Konzentrationen der Hintergrundionen M und X nicht unabhängig voneinander variieren lassen, hängen die Ausdrücke für $\beta_{M, \text{SeO}_3}^{(0)}$ und Φ_{X, SeO_3} sowie C_{M, SeO_3} und $\Psi_{M, X, \text{SeO}_3}$ linear miteinander zusammen. Sie sind in ihrer Aussage sogar deckungsgleich, wenn man berücksichtigt, dass immer gilt

$$m_M = z_X / z_M m_X \quad (4.11)$$

Die Konzentration m_M lässt sich also gegen m_X austauschen und umgekehrt.

Dann ergibt sich

$$\begin{aligned} \ln \gamma_{\text{HSeO}_3}^{Piz} &= 2m_M b_{M, \text{HSeO}_3}^{(0)} + 2m_M B_{M, \text{HSeO}_3}^{(1)} \\ &+ 2m_M B_{M, \text{HSeO}_3}^{(2)} + 4z_M m_M m_M C_{M, \text{HSeO}_3} \\ &+ 2m_M \frac{z_M}{z_X} \Phi_{X, \text{HSeO}_3} + m_M m_M \frac{z_M}{z_X} \Psi_{M, X, \text{HSeO}_3} \end{aligned} \quad (4.12)$$

und endlich durch Zusammenfassung aller gleichbedeutenden Terme

$$\begin{aligned} \ln \gamma_{\text{HSeO}_3}^{Piz} &= 2m_M \left(b_{M, \text{HSeO}_3}^{(0)} + \frac{z_M}{z_X} \Phi_{X, \text{HSeO}_3} \right) \\ &+ m_M m_M \left(4z_M C_{M, \text{HSeO}_3} + \frac{z_M}{z_X} \Psi_{M, X, \text{HSeO}_3} \right) \\ &+ 2m_M B_{M, \text{HSeO}_3}^{(1)} + 2m_M B_{M, \text{HSeO}_3}^{(2)} \end{aligned} \quad (4.13)$$

Ein getrennte Bestimmung der Parameter in den Klammern ist mathematisch nicht möglich, wenn Selenit/Hydrogenselenit immer nur als Spurenkomponente in einer viel konzentrierteren Hintergrundsalzlösung auftritt. Solange man sich bei der Entwicklung und Anwendung des später entwickelten Parametersatzes z. B. nur in chloridischen Lösungen bewegt, sind die ternären Parameter Φ und Ψ (für die Wechselwirkungen Cl-HSeO_3 und M-Cl-HSeO_3) mathematisch-formal nicht von $\beta^{(0)}$ bzw. C unterscheidbar und somit auch verzichtbar. In diesem Falle kann man Φ und Ψ auf Null setzen. Sobald jedoch ein weiteres Anion wie Sulfat hinzukommt, ist die Kombination in den Klammern eine andere.

Es ist zu erwarten, dass sulfatische Lösungen einen anderen Einfluss auf den Aktivitätskoeffizienten von Hydrogenselenit haben als chloridische Lösungen. Um diese andersartigen Einflüsse unterscheiden zu können, ist die erneute Einführung von Φ und Ψ für die Wechselwirkungen $\text{SO}_4\text{-HSeO}_3$ und M-Cl-HSeO_3 notwendig. Bei der Auswertung der Titrationsergebnisse wird wieder Gleichung (4.13) herangezogen, die binären Wechselwirkungsparameter sind nun aber schon aus den Messungen in chloridischen Lösungen bekannt, so dass sich die ternären Parameter Φ und Ψ separat bestimmen lassen. Streng genommen handelt es sich bei den so bestimmten Werten nicht um die „wahren“ Φ und Ψ für sulfatische Systeme, sondern um eine Art Differenzparameter, die den Unterschied zwischen chloridischen und sulfatischen Lösungen beschreiben.

Gehen wir zum ersten Fall zurück, dass zunächst nur chloridische Lösungen behandelt werden sollen. Dann vereinfacht sich Gleichung (4.13) zu:

$$\begin{aligned} \ln \gamma_{\text{HSeO}_3}^{\text{Piz}} &= 2m_M b_{M, \text{HSeO}_3}^{(0)} + 2m_M B_{M, \text{HSeO}_3}^{(1)} \\ &+ 2m_M B_{M, \text{HSeO}_3}^{(2)} + 4z_M m_M m_M C_{M, \text{HSeO}_3} \end{aligned} \quad (4.14)$$

Diese Parameterterme reichen aus, um den spezifischen Einfluss des Hintergrundsatzes MX auf den Aktivitätskoeffizienten von in Spuren vorhandenem Hydrogenselenit auszudrücken.

$$\begin{aligned} \ln K_2 - \ln K_{c2} &= \ln \left(\frac{K_2}{K_{c2}} \right) \\ &= \ln \gamma_{\text{H}^+} + \ln \gamma_{\text{SeO}_3^{2-}} - \ln \gamma_{\text{HSeO}_3}^{\text{DH}} - \ln \gamma_{\text{HSeO}_3}^{\text{Piz}} \end{aligned} \quad (4.15)$$

Im folgenden Ausdruck stehen nun links die messbaren oder berechenbaren Größen und links die variablen Anteile.

$$\begin{aligned}
& - \ln \left(\frac{K_2}{K_{c2}} \right) + \ln \gamma_{H^+} + \ln \gamma_{SeO_3^{2-}} - \ln \gamma_{HSeO_3^-}^{DH} & (4.16) \\
& = 2m_M b_{M, HSeO_3^-}^{(0)} + 2m_M B_{M, HSeO_3^-}^{(1)} \\
& + 2m_M B_{M, HSeO_3^-}^{(2)} + 4z_M m_M m_M C_{M, HSeO_3^-}
\end{aligned}$$

4.8 Die Bestimmung der Selenit-Speziation auf Basis der gemessenen Titrationskurven

Zur Anwendung der Bestimmungsgleichung (4.16) ist die Kenntnis sowohl der thermodynamischen Dissoziationskonstante K_2 wie auch des konzentrationsabhängigen Dissoziationsquotienten K_{c2} notwendig. Erstere entnehmen wir, wie schon in Abschnitt 4.1 dargestellt, der kritischen Kompilation von Séby et al. (2001) [106]. Die Werte für K_{c2} müssen für jeden Titrationsversuch einzeln berechnet werden.

Die Bestimmung lässt sich einfach am Halbäquivalenzpunkt der zweiten Dissoziationsstufe durchführen. Hier sind die Konzentrationen von Selenit und Hydrogenselenit gerade gleich und es gilt:

$$K_{c2} = c_{H^+} \quad \text{wenn} \quad \frac{c_{SeO_3^{2-}}}{c_{HSeO_3^-}} = 1 \quad (4.17)$$

Der Halbäquivalenzpunkt lässt sich aus der anfangs vorhandenen Selenitmenge und dem anfänglich vorhandenen HCl-Überschuss ermitteln. An diesem Punkt ist die Pufferwirkung des Systems $HSeO_3^-/SeO_3^{2-}$ am höchsten, so dass auch kleine Abweichungen des Verhältnisses $HSeO_3^-/SeO_3^{2-}$ von Eins nur einen geringen Einfluss auf die Lage der Wasserstoffkonzentration hat.

4.9 Das System NaCl-NaHSeO₃-Na₂SeO₃

Insgesamt wurden dreizehn Titrationsen von Natriumselenit in Natriumchloridlösungen durchgeführt (Tab. 4.8). Die bestimmten pK_{C2} -Werte zeigen zunächst einen asymptotischen Abfall bis auf ein Minimum von etwa 7,4 bei 1 mol/kg NaCl. Danach steigen die Werte – weitgehend linear – wieder an. Aus den Messdaten ließen sich die beiden Parameter $\beta^{(0)}(\text{Na}^+, \text{HSeO}_3^-) = -0,11281$ und $\beta^{(1)}(\text{Na}^+, \text{HSeO}_3^-) = 1,77141$ gewinnen. Mit ihnen lässt sich die Abhängigkeit des zweiten Säuredissoziationsquotienten K_{C2} von der Natriumchloridkonzentration sehr gut nachvollziehen (Bild 4.9). Auch die Titrationskurven lassen sich, wie das Beispiel in Bild 4.10 zeigt, gut wiedergeben. Abweichungen werden kurz vor Erreichen des zweiten Äquivalenzpunktes beobachtet (Bild 4.10). Hier zeigen die Experimente stets eine stark abgeflachte und nach hinten verschobenen $-\log c_{\text{H}}$ -Kurve. Der Grund für dieses Verhalten konnte nicht ermittelt werden. Obwohl für die Wechselwirkung der undissoziierten selenigen Säure H_2SeO_3^0 mit NaCl keine Parameter bestimmt worden sind, wird der Titrationsverlauf auch im Anfang der Messkurve sehr gut reproduziert. Hieraus lässt sich schließen, dass der Aktivitätskoeffizient von H_2SeO_3^0 auch in konzentrierten NaCl-Lösungen nicht wesentlich verschieden von Eins ist und somit die Summe der Wechselwirkungskoeffizienten $\lambda(\text{H}_2\text{SeO}_3^0, \text{Na}^+)$ und $\lambda(\text{H}_2\text{SeO}_3^0, \text{Cl}^-)$ Null sein muss.

Tab. 4.8 Experimentell bestimmte Säuredissoziationsquotienten K_{C2} für selenige Säure in Natriumchlorid- und Kaliumchloridlösungen

c NaCl [mol/kg]	pK_{C2}	c KCl [mol/kg]	pK_{C2}
5,382	8,032	3,839	8,038
4,903	7,996	3,519	8,061
4,440	7,888	3,101	7,998
3,862	7,805	2,796	7,958

Tab. 4.8 Experimentell bestimmte Säuredissoziationsquotienten K_{C2} für selenige Säure in Natriumchlorid- und Kaliumchloridlösungen

c NaCl [mol/kg]	pK_{C2}	c KCl [mol/kg]	pK_{C2}
3,307	7,740	2,497	7,885
2,871	7,588	2,104	7,836
2,230	7,561	1,819	7,810
1,702	7,497	1,539	7,853
1,189	7,413	1,155	7,851
0,689	7,573	0,889	7,815
0,590	7,616	0,615	7,718
0,296	7,613	0,442	7,862
0,003	8,186	0,089	8,035
		0,003	8,346

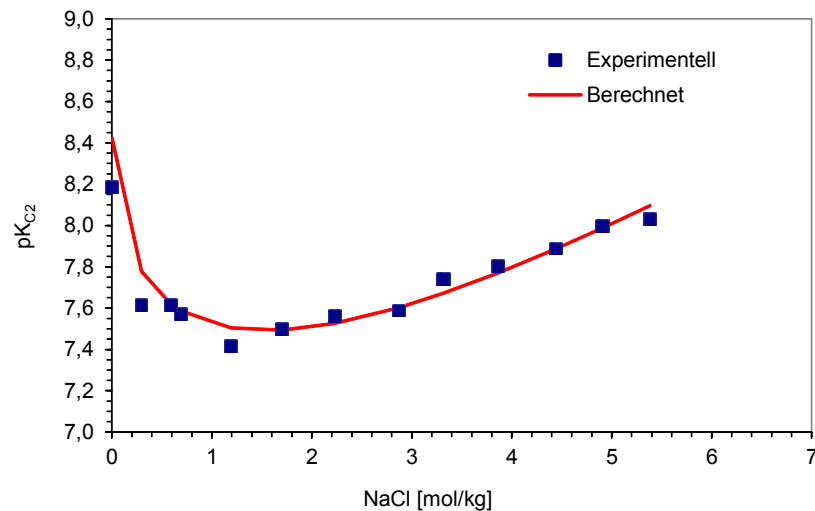


Abb. 4.9 Abhängigkeit des zweiten Säuredissoziationsquotienten K_{C2} von der Natriumchloridkonzentration

4.10 Das System KCl-KHSeO₃-K₂SeO₃

Vierzehn Titrationsversuche in Kaliumchloridlösungen lieferten die in Tab. 4.8 dargestellten Werte für den zweiten Dissoziationsquotienten. Ähnlich wie bei den vorher besprochenen Natriumchloridlösungen fallen die Werte für pK_{C2} zunächst ab und erreichen bei c_{KCl} um 1 mol/kg ein Minimum. Dieses ist jedoch mit einem Wert von 7,8 erheblich schwächer ausgeprägt als im NaCl-System. Der nachfolgende Anstieg der Kurve ist erneut li-

near aber erheblich flacher als bei der vorherigen Versuchsreihe. Die Messdaten für die zweite Dissoziationsstufe lassen sich durch Verwendung der Wechselwirkungskoeffizienten $\beta^{(0)}(\text{K}^+, \text{HSeO}_3^-) = 0,02675$ und $\beta^{(1)}(\text{K}^+, \text{HSeO}_3^-) = 1,42414$ sehr gut reproduzieren (Abb. 4.11).

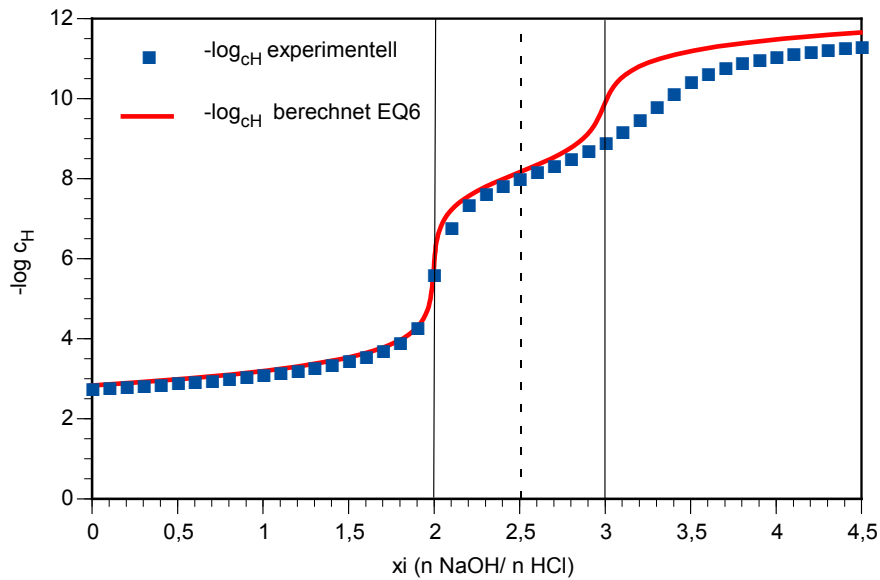


Abb. 4.10 Titration von NaSeO_3 ($c = 0,001104 \text{ mol/kg}$) und HCl ($c = 0,001104 \text{ mol/kg}$) in NaCl -Lösung ($5,53 \text{ mol/kg}$) mit NaOH ($0,1 \text{ mol/l}$): experimentelle und mit neuen Wechselwirkungsparametern berechnete $-\log_{c_H}$ -Kurve

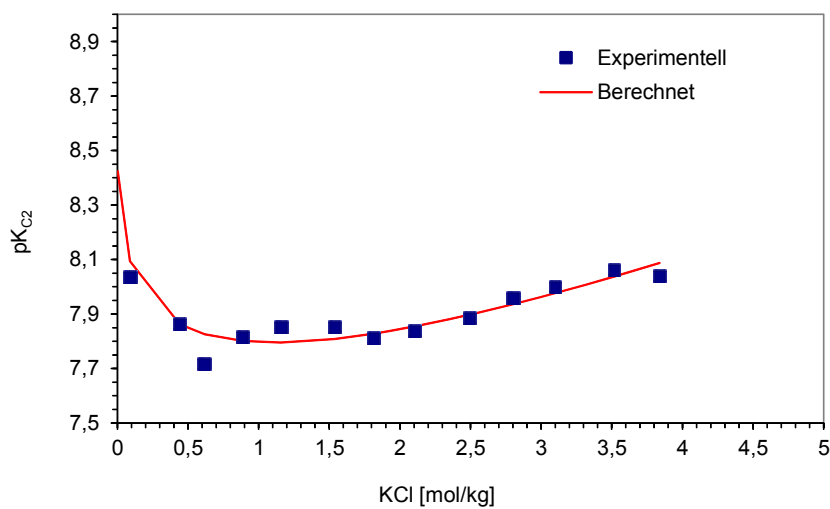


Abb. 4.11 Abhängigkeit des zweiten Säuredissoziationsquotienten K_{C2} von der Kaliumchloridkonzentration

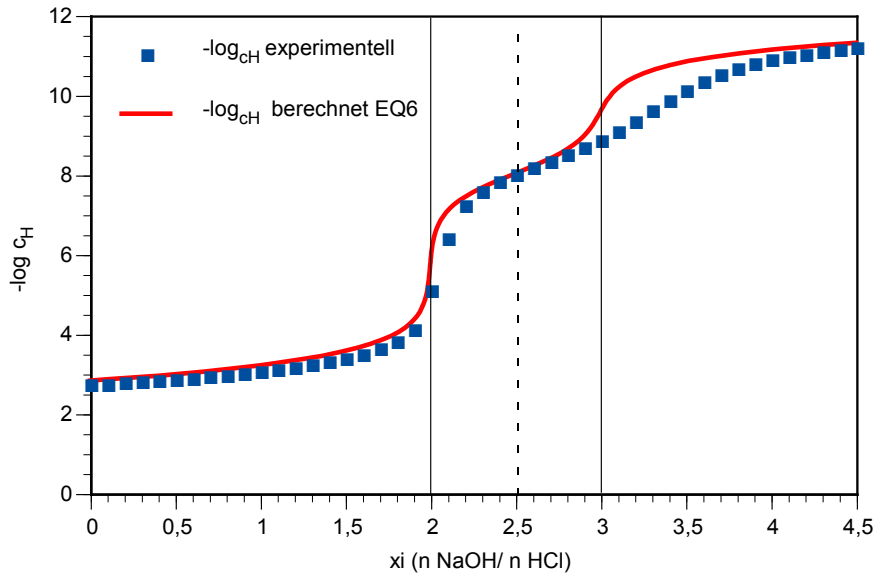


Abb. 4.12 Titration von NaSeO_3 ($c = 0,001104 \text{ mol/kg}$) und HCl ($c = 0,001104 \text{ mol/kg}$) in KCl -Lösung ($3,61 \text{ mol/kg}$) mit NaOH ($0,1 \text{ mol/l}$): experimentelle und mit neuen Wechselwirkungsparametern berechnete $-\log c_{\text{H}}$ -Kurve

4.11 Sättigungskonzentration von Selenit in natürlichen gesättigten Salzlösungen

Auf der Grundlage der bisher vorliegenden Parameter wurde abgeschätzt, wie stark die Verbindungen Calciumselenit und Magnesiumselenit die Löslichkeit von Selenit in natürlichen gesättigten Salzlösungen senken können. Als Beispiele wurden eine Gipschlösung (gesättigt an Gips und Halit) und eine IP21-Lösung (gesättigt an den Mineralen Halit, Sylvit, Kainit, Carnallit und Polyhalit) herangezogen. Die Gipslösung wurde bei einem pH von 4 mit Calciumselenit gesättigt und dann schrittweise mit Portlandit versehen, um die Wasserstoffkonzentration zu senken. Die hohe Anfangslöslichkeit sinkt mit fallender Wasserstoffkonzentration (größerer Anteil freien Selenits) und erreicht ab $-\log c(\text{H}^+)$ um 9 ein Niveau bei 10^{-4} mol/kg (Abb. 4.13). Eine ähnliche Entwicklung ist bei IP21-Lösung zu beobachten, nur ist die Sättigungskonzentration von Selenit wegen der hohen Magnesiumkonzentration erheblich kleiner. Sie erreicht bei $-\log c(\text{H}^+)$ um 8,5 nur noch $4 \cdot 10^{-5} \text{ mol/kg}$. Hierbei ist allerdings zu beachten, dass für die Wechselwirkung von Selenit mit Magnesium noch keine Daten vorliegen und die Löslichkeitskonstanten sowohl für Calcium- als auch für Magnesiumselenit gewissen Unsicherheiten unterliegen.

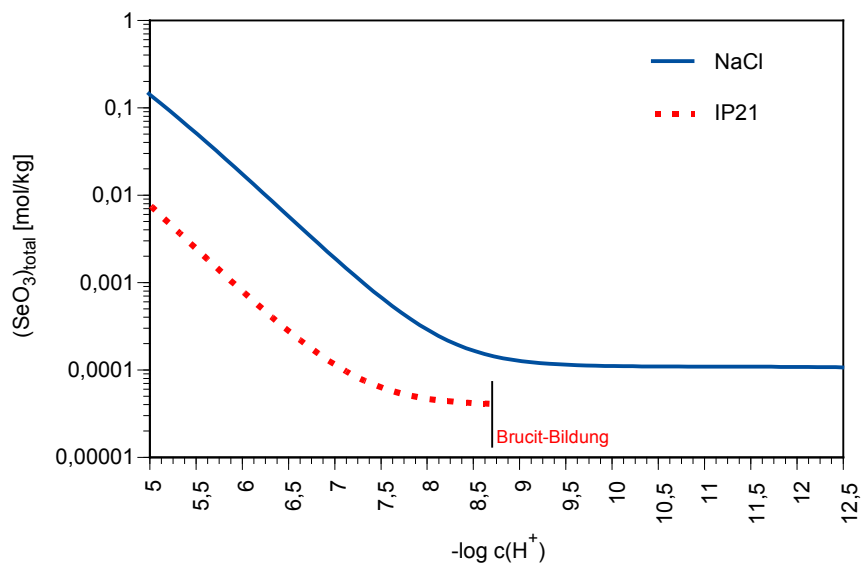


Abb. 4.13 Berechnete Abhängigkeit der Selenit-Sättigungskonzentration vom pH-Wert in Gips- und IP21-Lösung aufgrund der Bildung von Calciumselenit bzw. Magnesiumselenit

4.12 Zusammenfassung: Selenit

Auf der Grundlage eigener Messungen sowie einiger Literaturdaten wurden Ionenwechsellösungskoeffizienten für Selenit und Hydrogenselenit entwickelt (Tab. 4.9 und 4.10). Sie erlauben die Berechnung von Wasseraktivitäten und Aktivitätskoeffizienten für Selenit in Lösungen wichtiger ozeanischer Salze. Die Übereinstimmung zwischen Messdaten und modellierten Werten ist allgemein gut bis sehr gut. Zusätzliche experimentelle Löslichkeitsmessungen sind für die schwerlöslichen Verbindungen mit Calcium und Magnesium erforderlich. Die aus den Literaturdaten abgeleiteten Löslichkeitskonstanten (Tab. 4.11) sind wegen der in den Veröffentlichungen nur spärlichen Angaben zum Hydratwassergehalt der untersuchten Präparate mit einer großen Unsicherheit versehen. Berechnungen mit den jetzt vorliegenden Daten zeigten, dass in natürlichen calcium- und magnesiumhaltigen Salzlösungen mit einer stark verminderten Selenitlöslichkeit zu rechnen ist ($<10^{-4}$ mol/kg), wenn die Wasserstoffkonzentration unter $-\log(c\text{H}^+) 8,5$ fällt.

Auch wäre zu klären, ob Selenit in natürliche Sulfate wie Kieserit, Gips oder oder Polyhalit eingebaut werden kann. Die Titrationsversuche mit seleniger Säure, die zur Bestimmung der Wechselwirkungsparameter für Hydrogenselenit dienten, beschränkten sich bislang auf Kaliumchlorid- und Natriumchloridlösungen. Eine Ausweitung auf Natriumsulfatlö-

sungen wäre wünschenswert, um die Wechselwirkung Hydrogenselenit-Sulfat zu charakterisieren. Bislang unberücksichtigt blieben Wechselwirkungen des Magnesiumions mit Selenit oder Hydrogenselenit. Sie sollten sich durch Löslichkeitsmessungen von Magnesiumselenit in Magnesiumchlorid- und Magnesiumsulfatlösungen quantifizieren lassen.

Tab. 4.9 Binäre Ionenwechselwirkungskoeffizienten für Selenit und Hydrogenselenit

Ionenpaar	$\beta^{(0)}$	$\beta^{(1)}$	C^{γ}
$\text{Na}^+ - \text{SeO}_3^{2-}$	0,09196	1,60028	0,00118
$\text{K}^+ - \text{SeO}_3^{2-}$	0,23885	2,33749	-0,00202
$\text{Na}^{2+} - \text{HSeO}_3^-$	-0,11281	1,77141	0
$\text{K}^+ - \text{HSeO}_3^-$	0,02675	1,42414	0

Tab. 4.10 Ternäre Ionenwechselwirkungskoeffizienten für Selenit

	θ	Ψ
$\text{Na}^+ - \text{K}^+ - \text{SeO}_3^{2-}$	-0,012	0,00085
$\text{Na}^+ - \text{Cl}^- - \text{SeO}_3^{2-}$	-0,00775	0
$\text{K}^+ - \text{Cl}^- - \text{SeO}_3^{2-}$		0,00254
$\text{Na}^+ - \text{SO}_4^{2-} - \text{SeO}_3^{2-}$	0,05692	-0,01978
$\text{K}^+ - \text{SO}_4^{2-} - \text{SeO}_3^{2-}$		-0,10277

Tab. 4.11 Löslichkeitskonstanten selenithaltiger Festphasen

Phase	log K
$\text{Na}_2\text{SeO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	0,7401
Na_2SeO_3	1,88
CaSeO_3	-6,2
$\text{MgSeO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	-5,9

5 Thermodynamische Eigenschaften des Selenats in Lösungen der ozeanischen Salze

5.1 Das binäre System $\text{Na}_2\text{SeO}_4\text{-H}_2\text{O}$

Die thermodynamischen Eigenschaften von Natriumselenatlösungen bei 25 °C wurden bereits von Christov et al. (1998) [23] im Rahmen der isopiesticen Messungen des Systems $\text{Na}_2\text{SeO}_4\text{-NiSeO}_4\text{-H}_2\text{O}$ untersucht. Wir haben deshalb, abgesehen von einer einzelnen Überprüfungsmessung (Tab. 5.1), auf eigene Studien verzichtet. Alle vorliegenden Messdaten lassen sich mit Hilfe der optimierten Parameter:

$$\beta^{(0)}(\text{Na}^+, \text{SeO}_4^{2-}) = 0,09771 \text{ und}$$

$$\beta^{(1)}(\text{Na}^+, \text{SeO}_4^{2-}) = 0,78265$$

sehr gut wiedergeben (Abb. 5.1). Die Einführung von $C(\text{Na}^+, \text{SeO}_4^{2-})$, wie von Christov et al. (1998) vorgeschlagen, brachte keine signifikanten Vorteile.

Eine gesättigte Lösung von Natriumselenat steht zwischen 0 und 32 °C mit der Phase $\text{Na}_2\text{SeO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ im Gleichgewicht. Ihre Löslichkeit bei 25 °C wurde von Meyer und Aulich (1928) [71] wie auch von Christov et al. (1998) [23] zu 3,03 mol/kg, von Yanitskii und Patkauskas (1970) [125] zu 3,31 mol/kg sowie von Selvanova et al. (1971) [107] zu 3,07 mol/kg bestimmt. Angesichts der weitgehenden übereinstimmenden Messungen bewerten wir das Messergebnis von Yanitskii und Patkauskas (1970) [125] als Ausreißer und gehen von einer Löslichkeit von $3,04 \pm 0,03$ aus. Bei dieser Konzentration beträgt das berechnete Aktivitätsprodukt:

$$K = 0,254 \text{ oder } \log K = -0,5948.$$

Der Unterschied zur Löslichkeitskonstante in Christov et al. ($\log K = -0,690$) [23] erklärt sich aus dem von den Autoren entwickelten Pitzer-Parametersatz, der bei hohen Konzentrationen zu einer stärkeren Abweichung der berechneten Wasseraktivitäten von den Messwerten führt.

Die Löslichkeit von wasserfreiem Natriumselenat bestimmten wir zu 4,7 mol/kg. Bei dieser Konzentration liegen keine thermodynamischen Messungen mehr vor. Wir haben den Aktivitätskoeffizienten von Natriumselenat stattdessen mit Hilfe der oben bestimmten Parameter extrapoliert. Unter diesen Bedingungen ergibt sich eine Löslichkeitskonstante von:

$$K = 6,95 \text{ oder } \log K = 0,842.$$

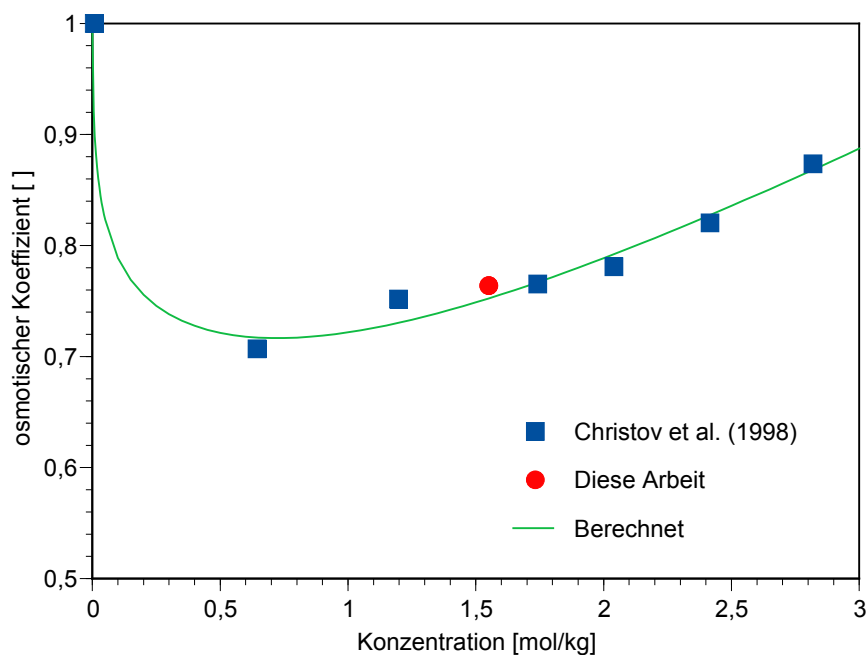


Abb. 5.1 Experimentelle und berechnete osmotische Koeffizienten von Lösungen des Systems $\text{Na}_2\text{SeO}_4\text{-H}_2\text{O}$

Tab. 5.1 Isopiestic Konzentration und Wasseraktivität einer Natriumselenatlösung

Na_2SeO_4 [mol/kg]	NaCl [mol/kg]	a_w
1,543	1,81090	0,93830

5.2 Das binäre System $K_2SeO_4-H_2O$

Lösungen dieses Systems wurden bereits von Kumok und Batyreva (1990) [61] untersucht. Die betrachteten Lösungskonzentrationen (2,0 bis 6,3 mol/kg) überschritten dabei die aus der Literatur bekannte Löslichkeit von Kaliumselenat (5,1 mol/kg, Vojtišek und Ebert, 1987b [118]) bei weitem. Die Daten ließen sich zudem im Vergleich mit unseren eigenen Messungen nicht nachvollziehen. Aus diesem Grunde führten wir Kontrollmessungen mit unterschiedlichen Stamm- und Referenzlösungen durch, die letztlich untereinander und in sich konsistente Ergebnisse lieferten. An diese Messreihe schließt sich der experimentelle Wert von Vojtišek und Ebert (1990a) [121] für eine gesättigte Kaliumselenatlösung an. Diese enthält zwar eine kleine Menge Manganselenat (0,001 mol/kg), die aber aufgrund ihrer geringen Größe keinen signifikanten Einfluss auf die Wasseraktivität haben dürfte. Zur Bestimmung von Wechselwirkungsparametern haben wir ausschließlich unsere Daten und den Punkt von Vojtišek und Ebert (1990a) [121] herangezogen. Bei letzterem haben wir die beigesetzte sehr kleine Menge $MnSeO_4$ rechnerisch dem $MgSeO_4$ zugeschlagen. Mit $\beta^{(0)}(K^+, SeO_4^{2-}) = 0,09481$ und $\beta^{(1)}(K^+, SeO_4^{2-}) = 1,62335$ und $C(K^+, SeO_4^{2-}) = 0,00021$ lässt sich die Wasseraktivität im gesamten experimentell untersuchten Bereich sehr gut nachvollziehen (Abb. 5.2).

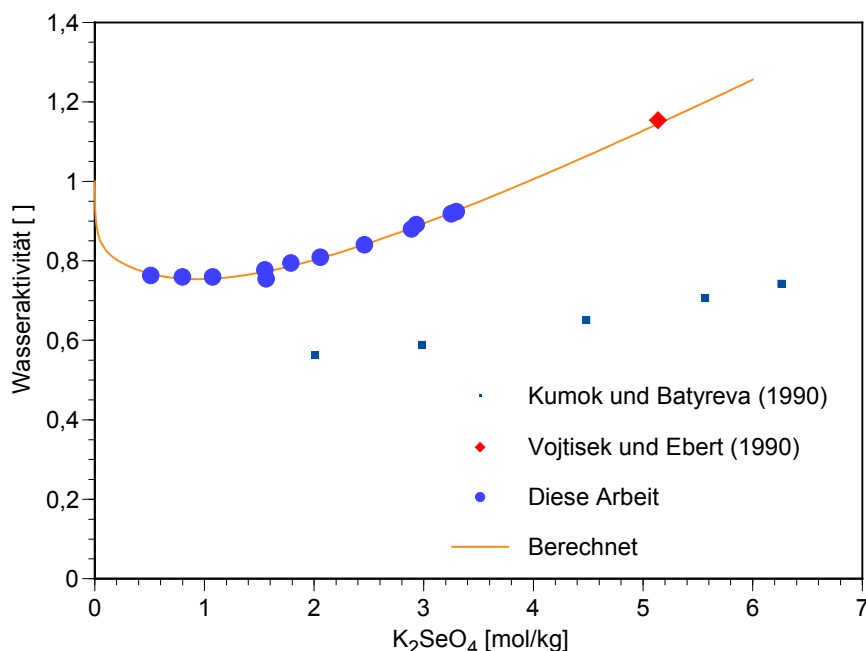


Abb. 5.2 Experimentelle und berechnete Wasseraktivitäten von Lösungen des Systems $K_2SeO_4-H_2O$

Die Löslichkeit von Kaliumselenat wurde von Meyer und Aulich (1928) [71] zu 5,1 mol/kg, von Vojtíšek und Ebert (1985, 1987a, 1987b) [116,117,118] zu 5,13 mol/kg und von Hill et al. (1940) [49] zu 5,15 mol/kg bestimmt. Der Mittelwert beträgt 5,13 mol/kg. Bei dieser Konzentration hat das berechnete Sättigungs-Aktivitätsprodukt für K_2SeO_4 den Wert:

$$K = 19,37 \text{ oder } \log K = 1,287.$$

Tab. 5.2 Isopiestic Konzentrationen und Wasseraktivitäten von Kaliumselenatlösungen

K_2SeO_4 [mol/kg]	KCl [mol/kg]	a_w
0,5100	0,6498	0,97919
0,7977	1,0106	0,96779
1,0740	1,3547	0,95686
1,5502	1,9758	0,93694
1,5609	1,8109 (NaCl)	0,93830
1,7883	2,3110	0,92606
2,0565	2,6792	0,91400
2,4587	3,2737	0,89429
2,8882	3,9479	0,87163
2,9320	4,0482	0,86824
3,2503	4,5560	0,85098
3,2969	4,6369	0,84822

5.3 Das binäre System $MgSeO_4-H_2O$

5.3.1 Herstellung von Magnesiumselenat

Magnesiumselenat war kommerziell nicht verfügbar. Es wurde nach folgender Vorschrift synthetisiert: 100 ml Selensäure (H_2SeO_4 , 40 % Aldrich 99,95 %) werden vorgelegt. 40 g Magnesiumhydroxid-Carbonat (Merck, p.a.) werden nach und nach vorsichtig unter Rühren zugegeben. Die Zugabe muss langsam erfolgen da extreme Schaumentwicklung auftritt. Man lässt die Lösung stehen bis die Gasentwicklung beendet ist und gibt weiteres Magnesiumhydroxid-Carbonat hinzu, bis keine Gasentwicklung mehr sichtbar ist. Ein

Überschuss in Form eines Niederschlages sollte sichtbar sein, um sicher zu gehen, dass die gesamte vorgelegte Selensäure neutralisiert wurde. Der pH-Wert muss neutral bis leicht basisch sein (7 – 8). Die Lösung wird erst über Schwarzbandfilter abfiltriert und anschließend über Nacht stehen gelassen. Danach wird mit Hilfe eines Oberflächenverdampfers die Lösung eingedampft bis fast zur Trockene. Die Kristalle werden entnommen und durch vorsichtige Wasserzugabe wieder in Lösung gebracht. Dabei wird so wenig Wasser wie möglich eingesetzt, damit eine fast gesättigte Lösung entsteht. Es folgt eine Filtration über Membranfilter. Die Bestimmung des pH-Wertes sollte einen Wert von ca. 7,5 ergeben. Die abfiltrierte Lösung wird in eine Kristallisationsschale überführt und über Molekularsieb im Vakuumexsikkator getrocknet. Die Kristalle werden anschließend zwischen Filterpapier getrocknet und erneut in einen Exsikkator gestellt, um das Restwasser zu entfernen. Aus diesem Material werden die Stammlösungen hergestellt. Die Bestimmung des Magnesiumselenates erfolgt gravimetrisch mit Bariumchlorid in salzsaurer Lösung analog der Sulfatbestimmung. Zusätzlich wird das Magnesium titrimetrisch bestimmt und eine Wasserbestimmung durchgeführt. Das so hergestellte Magnesiumselenat-Salz enthält noch 6 Kristallwasser. Erzielte pH-Werte nach dem Abfiltrieren über Membranfilter: 7,522 bei einer Dichte von 1,3699 g/cm³ (bei 20 °C).

5.3.2 Experimentelle Arbeiten und Ergebnisse

Magnesiumselenatlösungen wurden erstmals von Ojkova und Staneva (1989) [80] isopiestic untersucht. Der Artikel gibt die bestimmten Wasseraktivitäten jedoch nur mit zwei signifikanten Stellen an. Ob die verwendete Messapparatur keine genaueren Ergebnisse lieferte oder redaktionelle Gründe vorliegen, lässt sich im Rückblick nicht mehr klären. Die Arbeit von Stoilova et al. (1995) [111] lieferte nur einen zusätzlichen Messwert. Wir haben deshalb einige eigene Messungen unternommen, um das System besser zu charakterisieren. Die von uns gewonnenen Messwerte sind in Tab. 5.3 enthalten. Sie zeigen gegenüber den Literaturdaten einen etwas anderen Verlauf, stimmen aber in ihrer Höhe in befriedigender Weise überein.

Beide Datensätze wurden zur Berechnung von Ionenwechselwirkungskoeffizienten herangezogen. Mit $\beta^{(0)}(\text{Mg}^{2+}, \text{SeO}_4^{2-}) = 0,32761$, $\beta^{(1)}(\text{Mg}^{2+}, \text{SeO}_4^{2-}) = 3,90403$ sowie $C(\text{Mg}^{2+}, \text{SeO}_4^{2-}) = 0,00224$ lässt sich die Messkurve sehr gut beschreiben. Zur Berechnung des bei kleinen Konzentrationen wahrscheinlich signifikanten Parameters $\beta^{(2)}$ fehlen die notwendigen Messdaten.

Tab. 5.3 Isopiestic Konzentrationen und Wasseraktivitäten von Magnesiumselenatlösungen

MgSeO ₄ [mol/kg]	KCl [mol/kg]	a _w
0,930	0,6498	0,97919
1,631	1,3535	0,95686
2,085	1,9758	0,93694
1,322	1,0106	0,96779
2,295	2,3110	0,92606
2,501	2,6792	0,91400

Bei 25 °C bis mindestens 60 °C steht eine gesättigte Magnesiumselenatlösung mit MgSeO₄·6H₂O im Gleichgewicht (Meyer und Aulich, 1928) [71]. Die Löslichkeit dieser Verbindung beträgt nach Hill et al. (1940) [49] 3,33 mol/kg, nach Vojtíšek und Ebert (1989)² 3,24 mol/kg, Ojkova und Staneva (1989) [80] 3,28 mol/kg, und nach Serezhkina und Serezhkin (1984) [108] 3,30 mol/kg. Unser eigener Messwert beträgt 3,285 mol/kg. Der Wert der sonst sehr zuverlässigen Meyer und Aulich (1928) [71] von 2,26 mol/kg fällt stark heraus und wird nicht berücksichtigt. Der Mittelwert beträgt 3,29 ± 0,03 mol/kg. Die berechnete Wasseraktivität hat bei dieser Konzentration den Wert 0,8682. Ojkova und Staneva (1989) [80] bestimmten als Wasseraktivität für die gesättigte Lösung den übereinstimmenden Wert 0,869. Hieraus und aus den berechneten Aktivitätskoeffizienten für Magnesium und Selenat ergibt sich eine Löslichkeitskonstante von:

$$K = 0,0684 \text{ oder } \log K = -1,165.$$

Dieser Wert weicht etwas von dem von Christov (1997) [22] veröffentlichten Wert ab (log K = -1,133), was an der von uns erweiterten Datengrundlage liegen dürfte.

² Hier wird als Bodenkörper MgSeO₄·H₂O genannt, was offensichtlich ein Schreibfehler ist, da die gleiche Löslichkeit in Parallelpublikationen für MgSeO₄·6H₂O angegeben wird (z. B. Vojtíšek und Ebert, 1987c [119]).

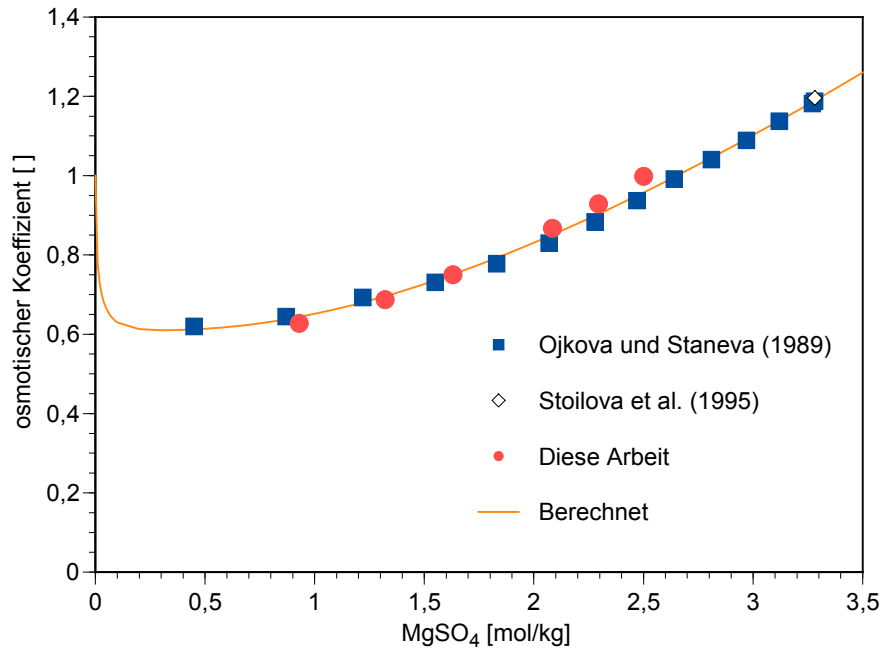


Abb. 5.3 Experimentelle und berechnete Wasseraktivitäten von Lösungen des Systems $\text{MgSeO}_4\text{-H}_2\text{O}$

5.4 Die ternären Systeme $\text{KCl-K}_2\text{SeO}_4\text{-H}_2\text{O}$ und $\text{MgCl}_2\text{-MgSeO}_4\text{-H}_2\text{O}$

Für das System $\text{KCl-K}_2\text{SeO}_4\text{-H}_2\text{O}$ lagen bislang keine Literaturdaten vor. Es wurden daher einige isopiestic Messungen vorgenommen, die in Tab. 5.4 zusammengefasst sind. Die aufgenommenen Isoaktivitätslinien zeigen einen fast geraden Verlauf, der den Zdanovskij-Regeln entspricht (Abb. 5.5).

Im System $\text{MgCl}_2\text{-MgSeO}_4\text{-H}_2\text{O}$ wurden Löslichkeitsmessungen durchgeführt (Abb. 5.5). Die Auswertung der Analysen der Bodenkörper mit der Schreinemakers-Methode [104] zeigte, dass nur die beiden Bodenkörper $\text{MgCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ und $\text{MgSeO}_4\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ auftreten (Abb. 5.4). Der Tripelpunkt $\text{MgCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}/\text{MgSeO}_4\cdot 6\text{H}_2\text{O}/$ gesättigte Lösung wurde mit zwei Ansätzen charakterisiert. Die Lösung hat hier eine Zusammensetzung von 5,65 mol/kg MgCl_2 und 0,191 mol/kg MgSeO_4 . Über den größten Teil des Löslichkeitsdiagramms tritt MgSeO_4 als Bodenkörper auf (Abb. 5.6).

Die experimentellen Messdaten der Systeme (K/Mg-Cl-SeO₄-H₂O) wurden zusammen ausgewertet und führten zur Bestimmung der Parameter:

$$\theta(\text{Cl}^-, \text{SeO}_4^{2-}) = 0,00317 \text{ und}$$

$$\Psi(\text{Mg}^{2+}, \text{Cl}^-, \text{SeO}_4^{2-}) = 0,00939.$$

Die berechnete Löslichkeitskurve stimmt sehr gut mit den Messdaten überein (Abb. 5.6). Die Einführung des Parameters $\Psi(\text{K}^+, \text{Cl}^-, \text{SeO}_4^{2-})$ brachte keine signifikante Verbesserung und war deshalb entbehrlich.

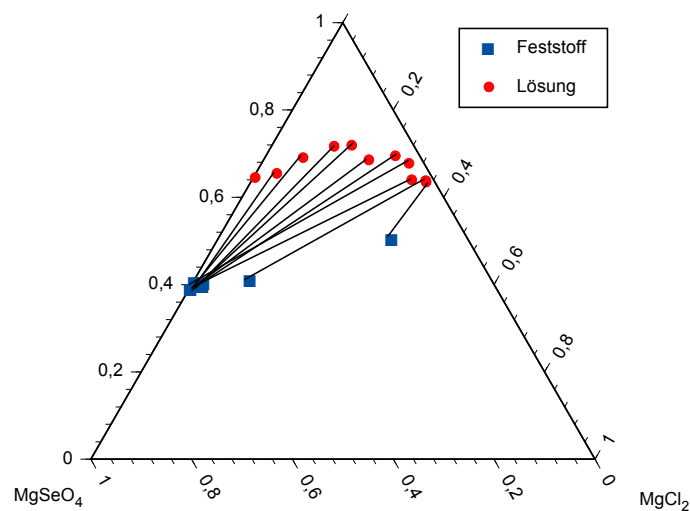


Abb. 5.4 Schreinemakers-Darstellung der Phasenkompositionen (Gew.-%) in gesättigten Lösungen des Systems MgCl₂-MgSeO₄-H₂O bei 25 °C

5.5 Das ternäre System NaCl-Na₂SeO₄-H₂O

Auch für dieses System wurden neue Löslichkeitsversuche durchgeführt. Leider hat sich im Nachhinein herausgestellt, dass in den von uns durchgeführten Löslichkeitsversuchen ein analytischer Fehler vorlag, aufgrund dessen wir die experimentellen Daten verwerfen mussten. Abb. 5.7 enthält die für dieses System berechnete Löslichkeitskurve. Hier galt die Annahme, dass der für dieses System notwendige ternäre Wechselwirkungskoeffizient $\Psi(\text{Na}^+, \text{Cl}^-, \text{SeO}_4^{2-})$ ebenso wie der analoge Parameter für Kalium $\Psi(\text{K}^+, \text{Cl}^-, \text{SeO}_4^{2-})$ den Wert Null hat. Das Phasendiagramm enthält interessanterweise analog zum System NaCl-Na₂SO₄-H₂O das wasserfreie Natriumselenat als stabile Phase im mittleren Kon-

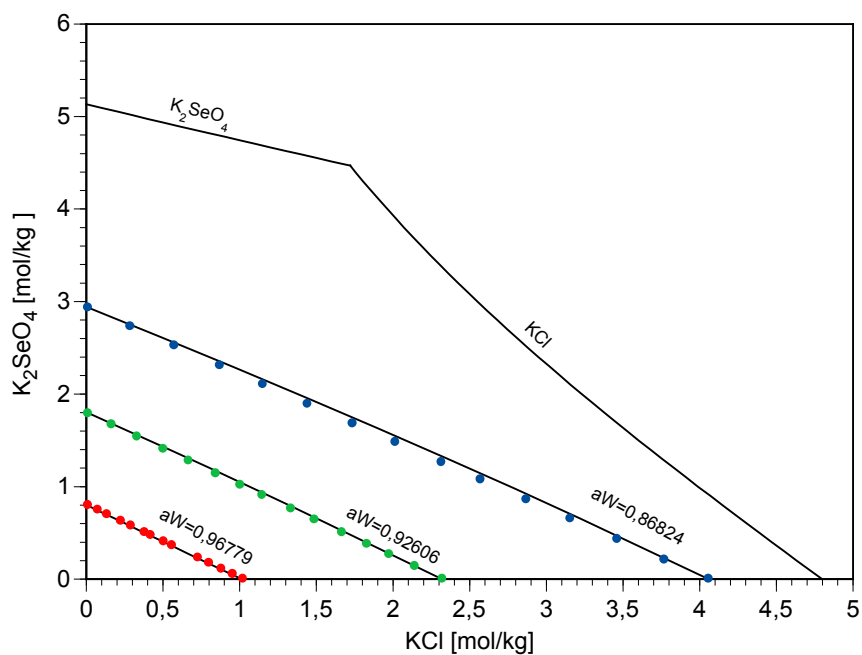


Abb. 5.5 Isopiestic measurements in the system KCl-K₂SeO₄-H₂O at 298,15 K

Tab. 5.4 Isopiestic concentrations and water activities of solutions of the system KCl-K₂SeO₄-H₂O at 25,0 °C

KCl [mol/kg]	K ₂ SeO ₄ [mol/kg]	KCl [mol/kg]	K ₂ SeO ₄ [mol/kg]	KCl [mol/kg]	K ₂ SeO ₄ [mol/kg]
4,0480	0	2,3110	0	1,0106	0
3,7585	0,2070	2,1310	0,1369	0,9447	0,0514
3,4514	0,4300	1,9642	0,2650	0,8700	0,1093
3,1456	0,6510	1,8197	0,3764	0,7896	0,1719
2,8588	0,8580	1,6560	0,5018	0,7172	0,2287
2,5602	1,0740	1,4777	0,6400	0,5481	0,3622

Tab. 5.4 Isopiestic Konzentrationen und Wasseraktivitäten von Lösungen des Systems KCl-K₂SeO₄-H₂O bei 25,0 °C

KCl [mol/kg]	K ₂ SeO ₄ [mol/kg]	KCl [mol/kg]	K ₂ SeO ₄ [mol/kg]	KCl [mol/kg]	K ₂ SeO ₄ [mol/kg]
2,3049	1,2600	1,3241	0,7593	0,4938	0,4044
2,0051	1,4780	1,1363	0,9043	0,4086	0,4724
1,7255	1,6800	0,9934	1,0152	0,3696	0,5028
1,4315	1,8910	0,8333	1,1386	0,2800	0,5744
1,1407	2,1030	0,6562	1,2773	0,2147	0,6258
0,8599	2,3070	0,4915	1,4046	0,1243	0,6977
0,5629	2,5220	0,3207	1,5376	0,0640	0,7468
0,2758	2,7290	0,1537	1,6687	0	0,7977
0	2,9320	0	1,7883		
aW = 0,86824		aW = 0,92606		aW = 0,96779	

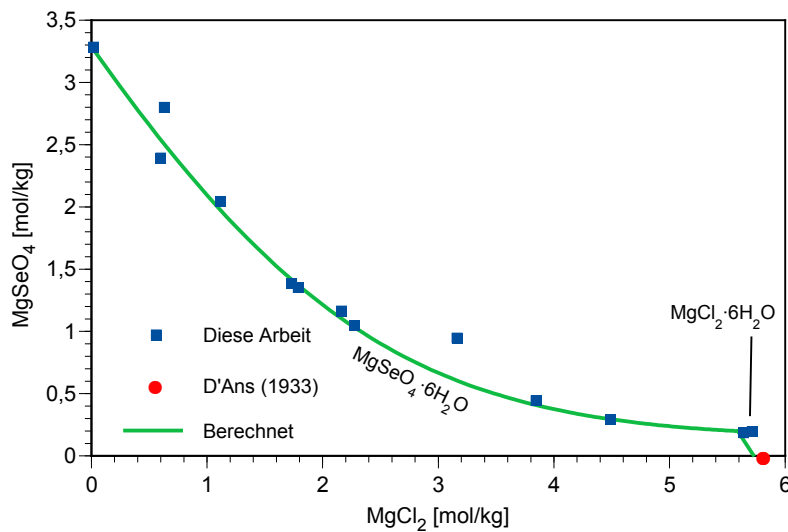


Abb. 5.6 Phasengleichgewicht im System MgCl₂-MgSeO₄-H₂O bei 25 °C

zentrationsbereich. Die von uns erhaltenen experimentellen Löslichkeiten zeigen eine der berechneten Kurve gleichartigen Verlauf mit gleichartiger Steigung, so dass wir von der grundsätzlichen Richtigkeit der Modellannahmen ausgehen.

Tab. 5.5 Experimentelle Komposition gesättigter Lösungen im System MgCl_2 - MgSeO_4 - H_2O bei 25 °C

MgCl_2 [mol/kg]	MgSeO_4 [mol/kg]	Bodenkörper
5,694	0,195	$\text{MgSeO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
5,622	0,187	$\text{MgSeO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
4,470	0,294	$\text{MgSeO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
3,826	0,444	$\text{MgSeO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
3,143	0,949	$\text{MgSeO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
2,255	1,049	$\text{MgSeO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
2,146	1,166	$\text{MgSeO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
1,769	1,351	$\text{MgSeO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
1,711	1,385	$\text{MgSeO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
1,099	2,047	$\text{MgSeO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
0,611	2,802	$\text{MgSeO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
0,582	2,396	$\text{MgSeO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
0,000	3,285	$\text{MgSeO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

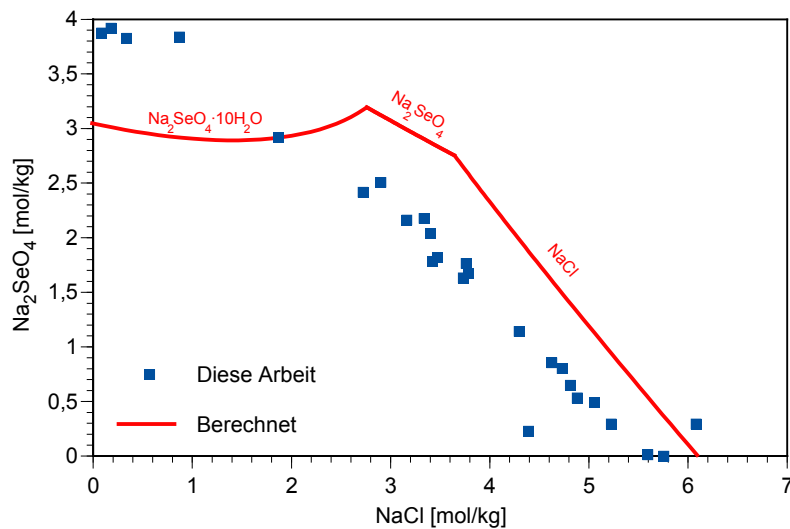


Abb. 5.7 Phasengleichgewicht im System NaCl - Na_2SeO_4 - H_2O bei 25 °C
(Die experimentellen Daten enthielten einen Fehler und dienen hier nur als Orientierung.)

5.6 Das System $\text{Na}_2\text{SeO}_4\text{-K}_2\text{SeO}_4\text{-H}_2\text{O}$

Meyer und Aulich (1928) [71] untersuchten das Phasengleichgewicht in diesem System. Sie fanden die drei Bodenkörper K_2SeO_4 , Na_2SeO_4 und $\text{Na}_2\text{SeO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$. Trotz mehrerer Versuche gelang es ihnen nicht, einen Selenat-Glaserit $\text{Na}_2\text{K}_4(\text{SeO}_4)_3$ herzustellen. Im Gegensatz hierzu fanden wir nur in der Nähe der binären Lösungen eindeutig homogene Bodenkörper: K_2SeO_4 und Na_2SeO_4 . Die gemessenen Löslichkeiten liegen zwischen 5 und 3 mol/kg K_2SeO_4 nur knapp unterhalb den von Meyer und Aulich bestimmten Werten, bei kleineren Konzentrationen sind die Abweichungen deutlicher. Das Schreinemakers-Diagramm in Abb. 5.9 zeigt, dass weitgehend alle Bodenkörper das gleiche $\text{Na}_2\text{SeO}_4/\text{K}_2\text{SeO}_4$ -Verhältnis aufweisen wie die dazugehörigen Gleichgewichtslösungen. Wir gehen deshalb davon aus, dass hier fast ideal feste Lösungen des Typs $(\text{Na,K})_2\text{SeO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ auftreten. Eine genauere Analyse der Zusammensetzung und der thermodynamischen Eigenschaften dieser Bodenkörper ließ sich innerhalb dieses Vorhabens nicht mehr realisieren.

Wie ist nun der Unterschied zwischen unseren Befunden und den Resultaten von Meyer und Aulich (1928) zu erklären? Die Autoren untersuchten dieses System mit Hilfe von Schüttelversuchen, die nicht länger als 35 Stunden dauerten. Die Gleichgewichtseinstellung überprüften sie anhand von Temperatursprüngen und Re-Equilibration bei 25 °C. Unsere Versuche hatten hingegen eine Dauer von jeweils nicht weniger als drei Monaten. Die Gleichgewichtseinstellung wurde durch Mehrfachbeprobung im Laufe einiger Wochen überprüft. Da unsere Löslichkeiten fast in allen Fällen niedrigere Werte erreichten, liegt die Vermutung nahe, dass die Phasenkompositionen von Meyer und Aulich (1928) metastabile Gleichgewichte widerspiegeln, während unsere Daten den thermodynamischen Gleichgewichten näher liegen. Da uns Informationen zur Festphasenaktivität der festen Lösungen $(\text{Na,K})_2\text{SeO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ fehlen, sind nur die Daten zum Löslichkeitsast von K_2SeO_4 aus Meyer und Aulich (1928) zur Parameterbestimmung verwendbar. Unter diesen Umständen erhielten wir den Wechselwirkungsparameter $\Psi(\text{Na}^+, \text{K}^+, \text{SeO}_4^{2-}) = 0,01949$. Der K_2SeO_4 -Ast aus Meyer und Aulich (1928) lässt sich hiermit gut wiedergeben. Keine Übereinstimmung gibt es hingegen für den Lösungsast, bei dem Meyer und Aulich Na_2SeO_4 als Bodenkörper angaben. Gewisse Zweifel verbleiben also, ob die Bodenkörpercharakterisierung der Autoren oder die Kontrolle der Gleichgewichtseinstellung ausreichend waren. In Abb. 5.8 sind zusätzlich auch die berechneten metastabilen Gleichgewichte und die Löslichkeitskurve für eine ideale feste Lösung der Endglieder Na_2SeO_4 und K_2SeO_4 dargestellt.

Tab. 5.6 Zusammensetzung gesättigter Lösungen und gefundener Bodenkörper im System K_2SeO_4 - Na_2SeO_4 - H_2O bei 25 °C

Lösung [Gew.-%]			Feststoff [Gew.-%]		
Na_2SeO_4	K_2SeO_4	H_2O	Na_2SeO_4	K_2SeO_4	H_2O
0,0	32,7	67,3	0,0	100,0	0,0
1,6	30,8	67,6	0,0	100,0	0,0
4,1	27,7	68,2	21,4	78,0	0,6
11,6	18,1	70,3	35,0	58,5	6,5
18,4	11,1	70,4	49,3	30,9	19,8
21,4	7,4	71,1	47,4	16,0	36,6
24,4	4,6	71,0	66,5	12,4	21,1
26,7	0,0	73,3	67,3	0,0	32,7

Eine zusätzliche Modellierung erfolgte unter der Annahme, dass sich zwischen Na_2SeO_4 und K_2SeO_4 eine ideale feste Lösung bildet. Es zeigt sich, dass unsere experimentellen Messpunkte durch die so erhaltene Kurve gut dargestellt werden (Abb. 5.8).

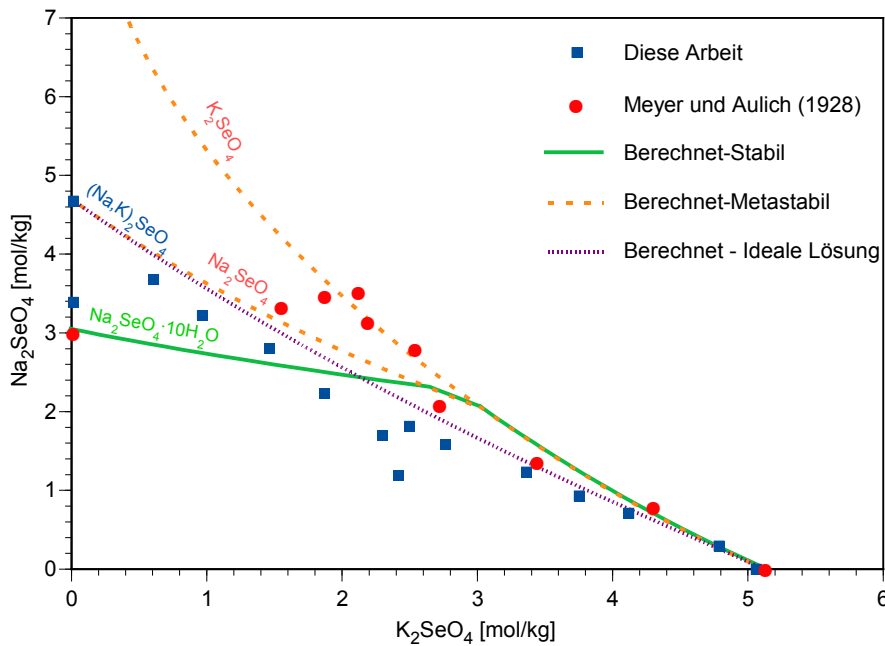


Abb. 5.8 Phasengleichgewicht im System K_2SeO_4 - Na_2SeO_4 - H_2O bei 25 °C

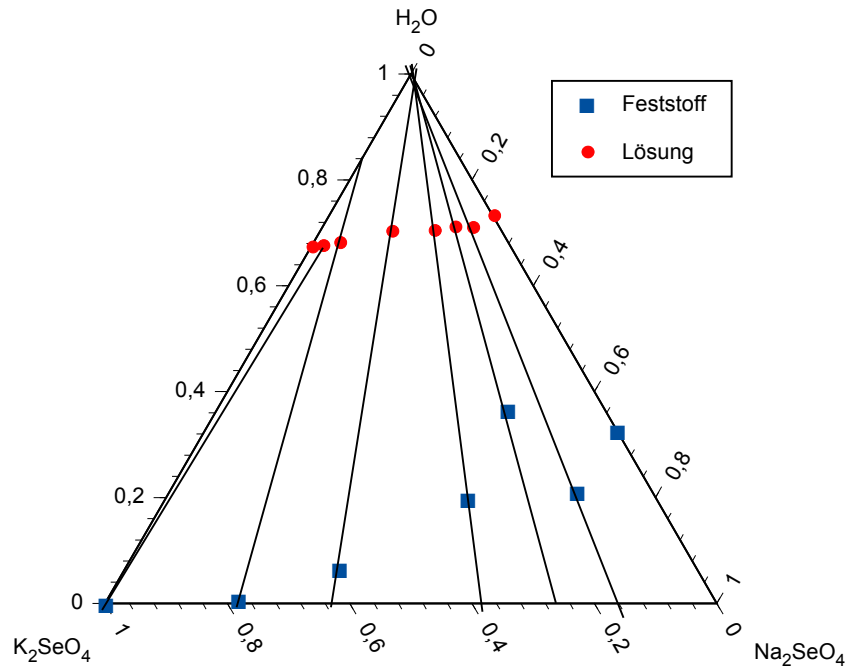


Abb. 5.9 Schreinemakers-Darstellung der Phasenkompositionen (Gew.-%) in gesättigten Lösungen des Systems $\text{Na}_2\text{SeO}_4\text{-K}_2\text{SeO}_4\text{-H}_2\text{O}$ bei 25 °C

5.7 Das ternäre System $\text{Na}_2\text{SeO}_4\text{-MgSeO}_4\text{-H}_2\text{O}$

Dieses System wurde erstmals von Meyer und Aulich (1928) [71] untersucht. Es bestehen aber erhebliche Zweifel zur Verlässlichkeit der dargestellten Löslichkeitsdaten, weil die Löslichkeit von reinem Magnesiumselenat in diesem System viel niedriger als viele Vergleichsdaten ausfallen. Wir haben deshalb eigene Versuche unternommen, um zu vertrauenswürdigeren Aussagen zu gelangen. Die Ergebnisse sind in Abb. 5.10 und Tab. 5.7 dargestellt.

Sie zeigen in Abweichung zu Meyer und Aulich zwischen 1 und 2,5 mol/kg Magnesiumselenat das Auftreten einer ternären homogenen Phase, der aufgrund der Festkörperanalysen die Formel $3\text{MgSeO}_4 \cdot 2\text{Na}_2\text{SeO}_4 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ zugeordnet werden kann.

Die analytischen Daten zeigen eine sehr gute Übereinstimmung mit dieser Formel:

- gefunden: Na_2SeO_4 : 31,3 %; MgSeO_4 : 42,0 %; H_2O : 26,7 %
- Formel: Na_2SeO_4 : 31,4 %; MgSeO_4 : 41,7 %; H_2O : 26,9 %

Tab. 5.7 Zusammensetzung gesättigter Lösungen im System $\text{Na}_2\text{SeO}_4\text{-MgSeO}_4\text{-H}_2\text{O}$ bei 25 °C. (*) Lösungskompositionen, die zur Berechnung der Löslichkeitskonstante für $3\text{MgSeO}_4\cdot 2\text{Na}_2\text{SeO}_4\cdot 18\text{H}_2\text{O}$ herangezogen wurden

Na_2SeO_4 [mol/kg]	MgSeO_4 [mol/kg]	Phase
4,676	0	Na_2SeO_4
3,079	0	$\text{Na}_2\text{SeO}_4\cdot 10\text{H}_2\text{O}$
3,247	0,025	nicht identifiziert
3,736	0,148	nicht identifiziert
3,361	0,632	nicht identifiziert
3,635	0,665	nicht identifiziert
3,561	0,931	nicht identifiziert
3,229	1,053	$3\text{MgSeO}_4\cdot 2\text{Na}_2\text{SeO}_4\cdot 18\text{H}_2\text{O}$
3,063	1,132	$3\text{MgSeO}_4\cdot 2\text{Na}_2\text{SeO}_4\cdot 18\text{H}_2\text{O}$
2,763	1,301	$3\text{MgSeO}_4\cdot 2\text{Na}_2\text{SeO}_4\cdot 18\text{H}_2\text{O}$
2,361	1,539	$3\text{MgSeO}_4\cdot 2\text{Na}_2\text{SeO}_4\cdot 18\text{H}_2\text{O}$
2,395	1,657	$3\text{MgSeO}_4\cdot 2\text{Na}_2\text{SeO}_4\cdot 18\text{H}_2\text{O}$
1,854	1,881	$3\text{MgSeO}_4\cdot 2\text{Na}_2\text{SeO}_4\cdot 18\text{H}_2\text{O}$
1,712	2,298	$3\text{MgSeO}_4\cdot 2\text{Na}_2\text{SeO}_4\cdot 18\text{H}_2\text{O}$
1,398	2,766	$\text{MgSeO}_4\cdot 6\text{H}_2\text{O}$
0,509	2,887	$\text{MgSeO}_4\cdot 6\text{H}_2\text{O}$
0,619	3,122	$\text{MgSeO}_4\cdot 6\text{H}_2\text{O}$
0,000	3,289	$\text{MgSeO}_4\cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Die Phasen bei Konzentrationen mit weniger als 1 mol/kg Magnesiumselenat ließen sich nur teilweise identifizieren. Oberhalb einer Konzentration von 2,5 mol/kg wurde $\text{MgSeO}_4\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ gefunden. Zur Berechnung von Wechselwirkungskoeffizienten können nur solche Löslichkeiten herangezogen werden, bei denen der Bodenkörper eine bekannte Löslichkeitskonstante aufweist. Die vorliegenden drei Werte des $\text{MgSeO}_4\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ -Astes reichen hierfür nicht aus. Es liegen jedoch einige Wasseraktivitätsmessungen von Vojtíšek und Ebert (1990b) [122] vor, die zur Bestimmung des in diesem System relevanten Parameters $\Psi(\text{Mg}^{2+}, \text{Na}^+, \text{SeO}_4^{2-})$ herangezogen werden können. Als optimaler Wert ergab sich: $\Psi(\text{Mg}^{2+}, \text{Na}^+, \text{SeO}_4^{2-}) = -0,01557$.

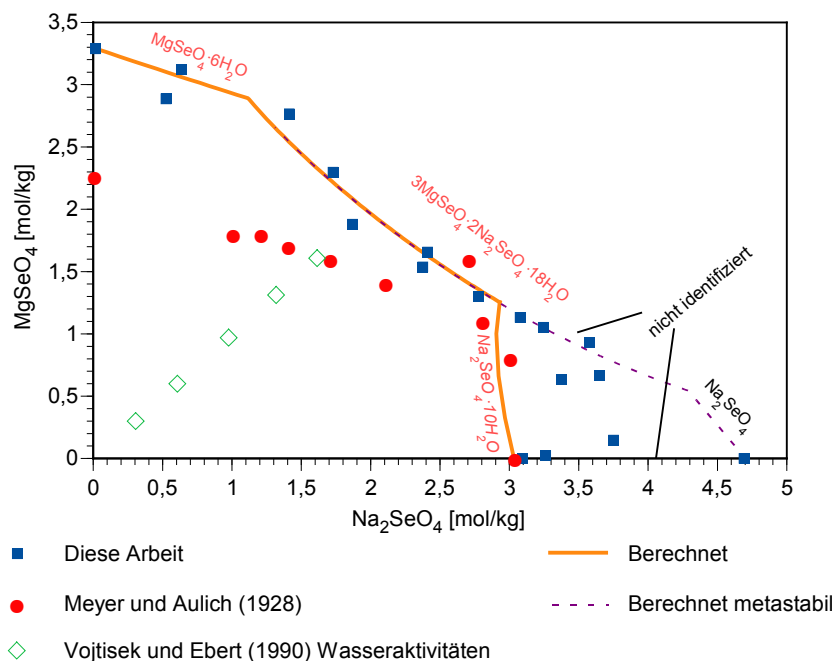


Abb. 5.10 Phasengleichgewicht im System $\text{Na}_2\text{SeO}_4\text{-MgSeO}_4\text{-H}_2\text{O}$ bei 25 °C

Zur Charakterisierung der thermodynamischen Eigenschaften der neugefundenen ternären Phase wurden die Speziesaktivitäten für die experimentell ermittelten Sättigungskonzentrationen ermittelt (in Tab. 5.7 gekennzeichnet). Der Mittelwert der Löslichkeitskonstante betrug:

$$K = 0,000120 \pm 0,000037 \text{ oder } \log K = -3,94 \pm 0,14.$$

Auf dieser Grundlage wurde die Phasengleichgewichte in Abb. 5.10 berechnet. Zu sehen ist auch die metastabile Phasensequenz mit wasserfreiem Na_2SeO_4 statt $\text{Na}_2\text{SeO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$. Sie schließt auch die Löslichkeitspunkte mit nicht identifizierten Phasen ein. Die von uns ermittelten Löslichkeiten der ternären Phase werden ebenso wie der $\text{MgSeO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ -Ast sehr gut wiedergegeben. Im Bereich des $\text{Na}_2\text{SeO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ -Astes ist eine gute Übereinstimmung mit den Messdaten von Meyer und Aulich gegeben. Unsere Messergebnisse mit nicht identifizierten Phasen liegen in diesem Bereich zwischen den berechneten Gleichgewichtslinien der beiden Natriumselenate.

5.8 Das ternäre System K_2SeO_4 - $MgSeO_4$ - H_2O

Hier liegen Löslichkeitsuntersuchungen von Meyer und Aulich (1928) [71], Hill et al. (1940) [49] sowie von Vojtíšek und Ebert (1990b) [122] vor. Letztere nahmen zudem einige ergänzende Wasseraktivitätsmessungen vor. Übereinstimmend fanden alle Autoren über fast den gesamten Konzentrationsbereich die Phase $K_2Mg(SeO_4)_2 \cdot 6H_2O$ (Selenat-Schönit). Lediglich am Randbereich treten die reinen Phasen K_2SeO_4 und $MgSeO_4 \cdot 6H_2O$ auf.

Wie schon in anderen von ihnen untersuchten Systemen fanden Meyer und Aulich teilweise wesentlich niedrigere $MgSeO_4$ -Löslichkeiten. Bezogen auf das gesamte Phasensystem macht sich diese Abweichung bei $MgSeO_4$ -Konzentrationen unter 1,5 mol/kg nicht mehr bemerkbar. Ihre Daten werden nur aus diesem Bereich verwendet. Bei Vojtíšek und Ebert liegen die ermittelten Kaliumselenatlöslichkeiten etwa 10 % über den sonstigen Literaturwerten. Die Löslichkeiten für das Doppelsalz stimmen hingegen mit den anderen beiden Quellen weitgehend überein. Da für die Löslichkeitskonstanten dieser Verbindungen keine Daten vorlagen, konnten zur Bestimmung der Ionenwechselwirkungsparameter zunächst nur die Wasseraktivitätsmessungen von Vojtíšek und Ebert (1990b) an gemischten K_2SeO_4 - $MgSeO_4$ -Lösungen herangezogen werden. Wir erhielten einen Koeffizient $\Psi(K^+, Mg^{2+}, SeO_4^{2-})$, mit dessen Hilfe sich die Aktivitätsprodukte der an Selenat-Schönit gesättigten Lösungen berechnen ließen. Hierbei ergaben sich jedoch deutliche Abweichungen.

Es erfolgten daher insgesamt vier Nachoptimierungen, bei denen jeweils die zuvor berechnete Löslichkeitskonstante für Selenat-Schönit herangezogen wurde um auch die experimentellen Löslichkeitspunkte dieser Verbindung zur Parameterbestimmung nutzen zu können. Nach der vierten Iteration war keine Verbesserung der Modellierungsergebnisse mehr beobachtbar. Der optimierte Werte für den Wechselwirkungskoeffizienten betrug:

$$\Psi(K^+, Mg^{2+}, SeO_4^{2-}) = -0,04568.$$

Für die Löslichkeitskonstante für Selenat-Schönit ergab sich:

$$K = 0,00125 \pm 0,00066 \text{ oder } \log K = -2,868 \pm 0,015.$$

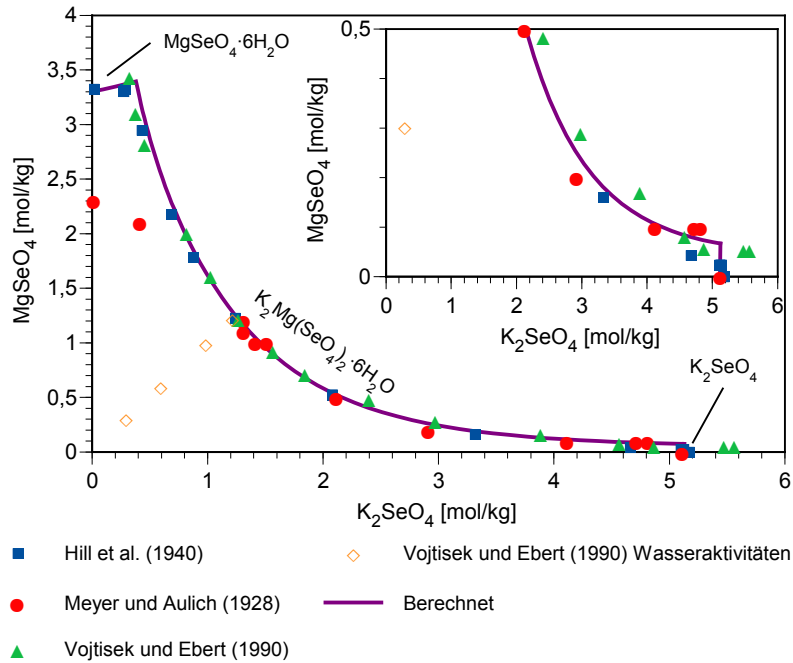


Abb. 5.11 Phasengleichgewicht im System K_2SeO_4 - $MgSeO_4$ - H_2O bei 25 °C mit Ausschnittsvergrößerung im Bereich hoher Kaliumselenatkonzentrationen

Mit Hilfe dieser Daten wurden die Stabilitätskurven in Abb. 5.11 berechnet. Sie stimmen im größten Teil des Diagramms sehr gut mit den Messdaten überein. Kleinere Abweichungen gibt es nur im Bereich hoher Magnesiumselenat-Konzentrationen (über 2,5 mol/kg). Hier sind die berechneten (kleinen) Löslichkeiten des Doppelsalzes geringfügig zu hoch.

5.9 Das ternäre System Na_2SO_4 - Na_2SeO_4 - H_2O

Wir haben dieses System mit Hilfe der isopiastischen Methode untersucht. Die gemessene Isoaktivitätslinie zeigt einen geraden Verlauf, der der Zdanovskij-Regel entspricht (Abb. 5.12).

5.10 Das ternäre System K_2SO_4 - K_2SeO_4 - H_2O

Das System K_2SO_4 - K_2SeO_4 - H_2O ist vorher noch nicht untersucht worden. Gemäß unseren Messungen treten als stabile Phasen nur Arcanit (K_2SO_4) und K_2SeO_4 auf (Tab. 5.9, Abb. 5.13).

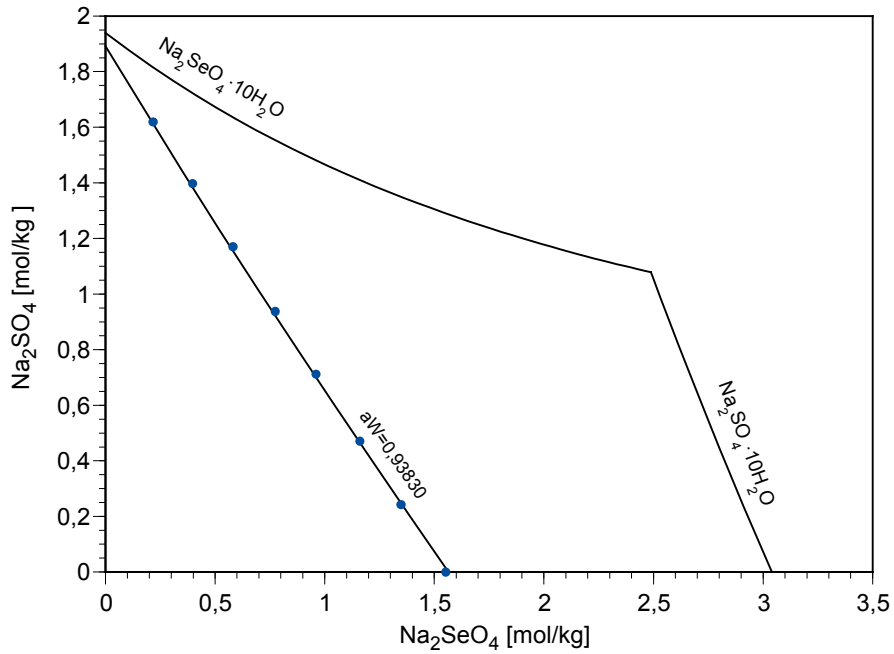


Abb. 5.12 Isopiestic Messungen und berechnete Phasengleichgewichte im System $\text{Na}_2\text{SeO}_4\text{-Na}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ bei 298,15 K

Tab. 5.8 Isopiestic Konzentrationen und Wasseraktivitäten von Lösungen des Systems $\text{Na}_2\text{SeO}_4\text{-Na}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ bei 25,0 °C

Na_2SeO_4 [mol/kg]	Na_2SO_4 [mol/kg]
0,2077	1,6197
0,3884	1,3980
0,5723	1,1704
0,7655	0,9378
0,9507	0,7121
1,1515	0,4709
1,3391	0,2429
1,5426	0,0000
NaCl [mol/kg] (Referenzlösung)	1,8109
a_w	0,93830

Tab. 5.9 Experimentelle Komposition gesättigter Lösungen im System K_2SO_4 - K_2SeO_4 - H_2O bei 25 °C

K_2SO_4 [mol/kg]	K_2SeO_4 [mol/kg]	Phase
0,0000	5,2620	K_2SeO_4
0,0269	4,9833	$K_2SO_4+K_2SeO_4$
0,0392	4,6101	K_2SO_4
0,0436	4,1084	K_2SO_4
0,0653	3,7426	K_2SO_4
0,0953	3,0230	K_2SO_4
0,1360	2,5186	K_2SO_4
0,1828	1,9332	K_2SO_4
0,2425	1,4709	K_2SO_4
0,3337	1,0537	K_2SO_4
0,4867	0,5415	K_2SO_4
0,7076	0,0000	K_2SO_4

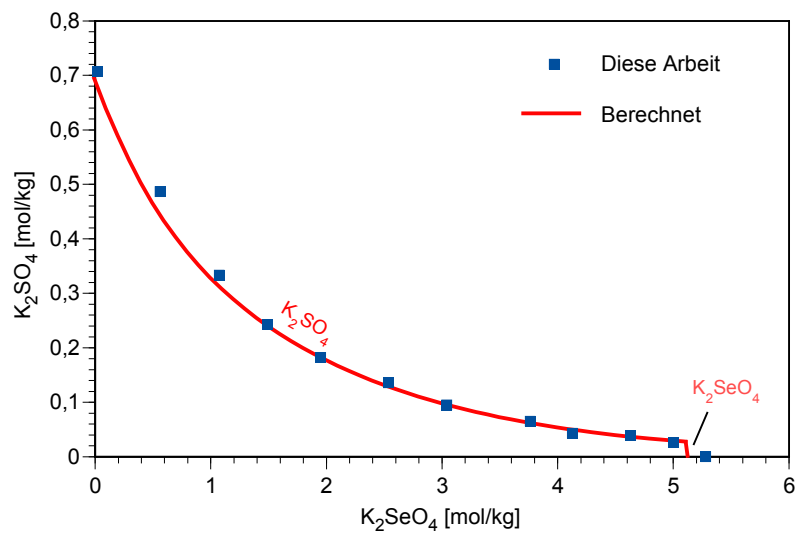


Abb. 5.13 Phasengleichgewicht im System K_2SO_4 - K_2SeO_4 - H_2O bei 25 °C

5.11 Das ternäre System $\text{MgSO}_4\text{-MgSeO}_4\text{-H}_2\text{O}$

Auch hierzu lagen bislang keine Literaturdaten vor. Wir haben das System im Zuge von Löslichkeitsmessungen charakterisiert. Auch in diesem System sind außer den reinen Salzen der binären Lösungen ($\text{MgSeO}_4\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ und $\text{MgSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$) keine weiteren Verbindungen zu beobachten. Die Löslichkeitskurve verläuft auf einer leicht nach außen gewölbten Kurve, eindeutige Knickpunkte sind nicht zu beobachten. Chemische Analysen zeigten zudem, dass der Übergang von $\text{MgSeO}_4\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ zu $\text{MgSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ recht unscharf ist und die Lösungen zur Ausbildung metastabiler Gleichgewichte neigen, wie das Auftreten eines eindeutig ternären Mischpunktes im Existenzgebiet des Magnesiumselenats zeigt (Tab. 5.10, Abb. 5.14).

Tab. 5.10 Zusammensetzung gesättigter Lösungen und Bodenkörper im System $\text{MgSO}_4\text{-MgSeO}_4\text{-H}_2\text{O}$ bei 25 °C

Labornummer	MgSO_4	MgSeO_4	Phase
26464 / 1	0	3,285	$\text{MgSeO}_4\cdot 6\text{H}_2\text{O}$
26465 / 2	0,3239	3,1462	$\text{MgSeO}_4\cdot 6\text{H}_2\text{O}$
26466 / 2	0,6108	2,8650	$\text{MgSeO}_4\cdot 6\text{H}_2\text{O}$
26466 / 3	0,6027	2,9349	$\text{MgSeO}_4\cdot 6\text{H}_2\text{O}$
26467 / 2	1,0150	2,5535	$\text{MgSeO}_4\cdot 6\text{H}_2\text{O}$
26469 / 3	1,2928	2,3239	$\text{MgSeO}_4\cdot 6\text{H}_2\text{O}$
26468 / 2	1,5552	1,9737	$\text{MgSeO}_4\cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{MgSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$
26470 / 1	1,9103	1,4980	$\text{MgSeO}_4\cdot 6\text{H}_2\text{O}$
26471 / 2	2,1589	1,2369	$\text{MgSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$
26472 / 2	2,5682	0,7336	$\text{MgSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$
26473 / 2	2,7832	0,4864	$\text{MgSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$
26474 / 2	2,8822	0,2476	$\text{MgSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$

Nach Auswertung der Versuchsdaten aus den drei Sulfat/Selenatsystemen gelangten wir zu den folgenden drei ternären Ionenwechselwirkungskoeffizienten:

$$\theta(\text{SO}_4^{2-}, \text{SeO}_4^{2-}) = -0,05898$$

$$\Psi(\text{Na}^+, \text{SO}_4^{2-}, \text{SeO}_4^{2-}) = 0,02598$$

$$\Psi(\text{K}^+, \text{SO}_4^{2-}, \text{SeO}_4^{2-}) = 0,00728$$

$$\Psi(\text{Mg}^{2+}, \text{SO}_4^{2-}, \text{SeO}_4^{2-}) = 0,06050$$

Mit den so bestimmten Parametern ließ sich die Löslichkeit von Kaliumsulfat in Kalium-selenatlösungen gut wiedergeben. Eine nur befriedigende Übereinstimmung zwischen experimentellen und berechneten Werten ließ sich im System $\text{MgSO}_4\text{-MgSeO}_4\text{-H}_2\text{O}$ erreichen.

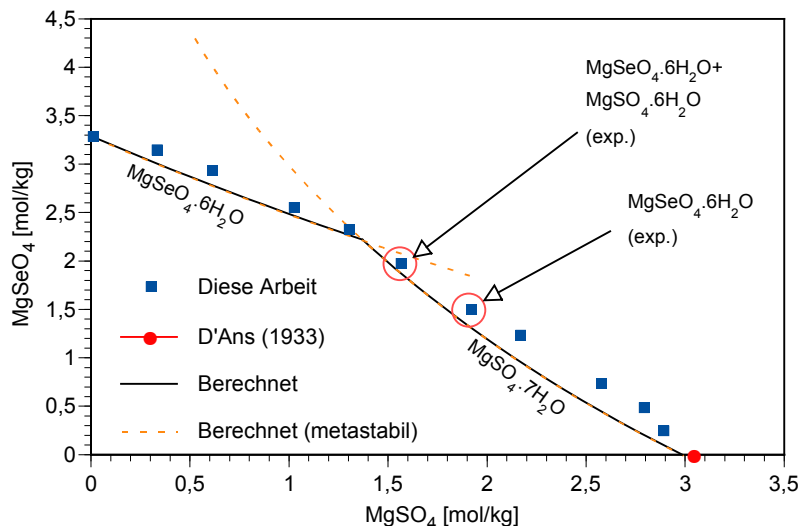


Abb. 5.14 Phasengleichgewicht im System $\text{MgSO}_4\text{-MgSeO}_4\text{-H}_2\text{O}$ bei 25 °C (gestrichelte Linien: metastabile Gleichgewichte)

5.12 Zusammenfassung: Selenat

Mit Hilfe von Literaturdaten und eigenen experimentellen Untersuchungen wurden Löslichkeitskonstanten für binäre und ternäre Selenate (Tab. 5.13) sowie Pitzer-Koeffizienten für die Wechselwirkungen des Selenations mit den Hauptionen des ozeanischen Systems ermittelt (Tab. 5.11 und 5.12). Mit Hilfe des so entwickelten Parametersatzes lassen sich die Phasengleichgewichte wie auch die Wasseraktivitäten selenathaltiger Systeme mit überwiegend guter bis sehr guter Übereinstimmung vorausberechnen. Aus den

Untersuchungen geht hervor, dass weder Natrium-, Kalium- noch Magnesiumselenate mit den entsprechenden Sulfaten feste Lösungen bilden, sulfatische Verbindungen in salinaren Systemen also über diesen Mechanismus keine potentielle Senke für Selenat bilden. Interessant ist die Bildung einer festen Lösung $\text{Na}_2\text{SeO}_4/\text{K}_2\text{SeO}_4$, die beim analogen Sulfatsystem bei Raumtemperatur nicht bekannt ist.

Weiterer Forschungsbedarf ergibt sich im System $\text{NaCl-Na}_2\text{SeO}_4\text{-H}_2\text{O}$, in dem bis zum Ende dieses Vorhabens keine ausreichend verlässlichen Daten vorlagen. Außerdem ist die gezielte Bestimmung der Löslichkeit von wasserfreiem Natriumselenat angeraten, das in vielen Systemen als metastabiler oder stabiler Bodenkörper auftritt.

Tab. 5.11 Binäre Ionenwechselwirkungskoeffizienten für Selenat

Ionenpaar	$\beta^{(0)}$	$\beta^{(1)}$	C
$\text{Na}^+ - \text{SeO}_4^{2-}$	0,09771	0,78265	0
$\text{K}^+ - \text{SeO}_4^{2-}$	0,09481	1,62335	0,00021
$\text{Mg}^{2+} - \text{SeO}_4^{2-}$	0,32761	3,90403	0,00224

Tab. 5.12 Ternäre Ionenwechselwirkungskoeffizienten für Selenat
(* Werte wurden von Harvie et al. (1984) übernommen)

	θ	Ψ
$\text{Na}^+ - \text{K}^+ - \text{SeO}_4^{2-}$	-0,012 *	0,01949
$\text{Na}^+ - \text{Mg}^{2+} - \text{SeO}_4^{2-}$	0,07 *	-0,01557
$\text{K}^+ - \text{Mg}^{2+} - \text{SeO}_4^{2-}$	0 *	-0,04568
$\text{Na}^+ - \text{Cl}^- - \text{SeO}_4^{2-}$	0,00317	0 (geschätzt)
$\text{K}^+ - \text{Cl}^- - \text{SeO}_4^{2-}$		0
$\text{Mg}^{2+} - \text{Cl}^- - \text{SeO}_4^{2-}$		0,00939
$\text{Na}^+ - \text{SO}_4^{2-} - \text{SeO}_4^{2-}$	-0,05898	0,02598
$\text{K}^+ - \text{SO}_4^{2-} - \text{SeO}_4^{2-}$		0,00728
$\text{Mg}^{2+} - \text{SO}_4^{2-} - \text{SeO}_4^{2-}$		0,06050

Tab. 5.13 Löslichkeitskonstanten selenhaltiger Festphasen

Phase	log K
$\text{Na}_2\text{SeO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	-0,5949
Na_2SeO_4	0,8422
K_2SeO_4	1,287
$\text{MgSeO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	-1,165
$3\text{MgSeO}_4 \cdot 2\text{Na}_2\text{SeO}_4 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$	-3,940
$\text{K}_2\text{Mg}(\text{SeO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	-2,868

6 Thermodynamische Eigenschaften des Iodids in Lösungen der ozeanischen Salze

6.1 Das binäre System NaI-H₂O

Die Wasseraktivität von Natriumiodidlösungen wurde bei 25 °C bislang nur von Robinson (1935) [96] sowie Miller und Sheridan (1956) [73] mit der isopiestic Methode und von Hasegawa (1969) [44] mit einer Extraktionsmethode untersucht. Die letztere Methode beruht auf der analytischen Bestimmung des Wassergehaltes in einer beigemischten Benzolphase und führt nur zu wenig verlässlichen, stark streuenden Werten, die nicht berücksichtigt werden. Auch die Daten von Miller und Sheridan erwiesen sich als stark streuend und zudem von allen anderen Arbeiten abweichend. Einige weitere Arbeiten beschäftigen sich mit Dampfdrücken in einem breiteren Temperaturbereich (Carr und Harris, 1949 [21]; Jakli und van Hook, 1972 [54]; Patil et al., 1991 [82]), schließen aber Daten bei 25 °C nicht mit ein. Die von Acheson (1965) [1] veröffentlichten Wasserdampfdrücke von gesättigten Natriumiodidlösungen blieben leider ohne Angabe von Konzentrationen. Die vorliegenden potentiometrischen Messungen (Hurlen, 1981 [53]) beruhen auf Messzellen mit Übergangspotential und sind ohne Zurhilfenahme nicht belegbarer physikalischer Annahmen nur bedingt auswertbar. Die vorliegenden Literaturdaten wurden durch einige eigene Messungen ergänzt (Tab. 6.1). Sie stimmen sehr gut mit den Daten von Robinson (1935) überein.

Die Auswertung führte zu folgendem Parametersatz: $\beta^{(0)}(\text{Na}^+, \text{I}^-) = 0,12516$, $\beta^{(1)}(\text{Na}^+, \text{I}^-) = 0,31526$ sowie $C(\text{Na}^+, \text{I}^-) = 0,00095$. Die Messdaten werden durch diese Parameter sehr gut wiedergegeben (Abb. 6.1). Jakli und van Hook (1972) [54] unternahmen Messungen im Temperaturbereich 0 – 90 °C, aus denen die Autoren osmotische Koeffizienten für konzentrierte Natriumiodidlösungen (1 – 10 mol/kg) bei 25 °C interpolierten. Sie wurden bei der Parameteroptimierung nicht verwendet, lassen sich durch die mit obigen Parametern berechnete Kurve für den osmotischen Koeffizienten aber trotzdem gut beschreiben

Bei 25 °C tritt der stabile Bodenkörper NaI·2H₂O auf. Seine Löslichkeit wurde von verschiedenen Autoren untersucht (Tab. 6.2). Der Mittelwert der dort zitierten Messdaten beträgt 12,26 mol/kg.

Bei dieser Konzentration hat das berechnete Sättigungs-Aktivitätsprodukt für NaI·2H₂O den Wert:

$$K = 933,9 \text{ oder } \log K = 2,9703..$$

Tab. 6.1 Isopiestic Konzentrationen und Wasseraktivitäten von Natriumiodidlösungen

NaI [mol/kg]	Referenzlösung [mol/kg]	Wasseraktivität a_w
	H ₂ SO ₄	
0,8319	0,7755	0,9713
2,2708	0,9138	0,9138
3,6425	3,0319	0,8495
0,8319	0,7781	0,9712
2,2756	1,9862	0,9136
3,6111	3,0088	0,8510
	NaCl	
1,4694	1,5691	0,9470
1,0002	1,0519	0,9650
0,6069	0,6276	0,9793
3,8170	4,3023	0,8381
1,2697	1,3610	0,9543
1,9137	2,0909	0,9280

Tab. 6.2 Löslichkeit von NaI·2H₂O bei 25 °C

NaI [mol/kg]	Quelle
12,24	Hill et al. (1933) [48]
12,23	Ricci und Yanick (1936) [93]
12,28	Ricci (1936) [92]
12,24	Ždanov und Adamenkova (1948) [126]
12,32	Slovinskaja und Mukimov (1959) [110]
12,26	<i>Mittelwert</i>

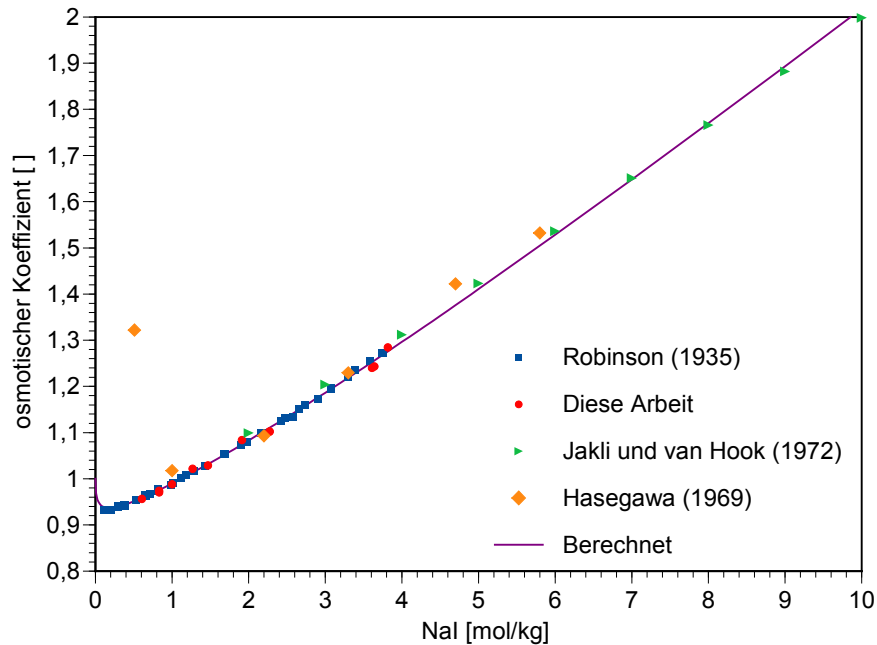


Abb. 6.1 Experimentelle und berechnete osmotische Koeffizienten von Lösungen des Systems NaI-H₂O bei 25 °C

6.2 Das binäre System KI-H₂O

Isopiestiche Daten zu Kaliumiodidlösungen wurden von Robinson (1935) [96] und nochmals von Robinson und Wilson (1940) [99] gewonnen. Letztere wiesen auf eventuell eingetretene Korrosion bei den von Robinson (1935) verwendeten Silbertiegeln hin. Bei genauerer Betrachtung der beiden Messreihen lassen sich tatsächlich zwischen 2 und 3,5 mol/kg KI signifikante Unterschiede bei den osmotischen Koeffizienten feststellen, jedoch weder bei höheren noch bei niedrigeren Konzentrationen. Wir haben uns daher entschieden beide Messreihen zu nutzen. Sie werden durch drei Messungen in diesem Vorhaben ergänzt, die sehr gut mit den Daten von Robinson und Wilson übereinstimmen (Tab. 6.3). Die mit einer dynamischen Methode gewonnenen Dampfdrücke von Pearce et al. (1928) [83] liegen systematisch über den oben genannten Messreihen und werden hier nicht verwendet. Von Patil et al. (1991) [82] wurden einige Dampfdruckmessungen bei leicht höheren Temperaturen vorgenommen (303,15 bis 373,15 K), die sich auf 298,15 K extrapolieren lassen. Die so erhaltenen Dampfdrücke liegen deutlich über den Messwerten von Robinson und entsprechen teilweise negativen osmotischen Koeffizienten. Weitere Messungen von Carr und Harris (1949) [21] bei abweichenden Temperatu-

ren konnten ebenfalls nicht verwendet werden. Ebenfalls unberücksichtigt bleiben die potentiometrischen Messungen an Zellen mit Übergang von Hurlen (1981) [53] sowie Bagg und Reichnitz (1973) [9].

Für die Konzentration einer gesättigten Kaliumiodid-Lösung gehen wir von einem Wert von $8,95 \pm 0,01$ mol/kg aus (Tab. 6.4). Sie steht im Gleichgewicht mit wasserfreiem KI. Für gesättigte KI-Lösungen liegen einige direkte Dampfdruckmessungen vor. Die Messung von Pearce et al. (1928) ist Teil der schon unter NaI-H₂O beschriebenen Meßreihe, die zumindest im unteren Konzentrationsbereich systematisch zu hohe Dampfdrücke geliefert hat. Die Daten werden nicht verwendet. Der Dampfdruck von Apelblat und Korin (1998) [7], der sich für 298,15 K interpolieren lässt, liegt in beträchtlichem Abstand zur Messreihe von Pearce et al. (1928) und wird ebenso vernachlässigt wie der bei 25 °C gemessene (Diesnis, 1935 [29]) bzw. auf 25 °C interpolierte Messpunkt (Diesnis (1937) [30]) für eine gesättigte Kaliumiodidlösung, deren dazugehörige osmotische Koeffizienten nicht in Übereinstimmung mit den restlichen Daten in diesem System zu bringen sind. Ausreichend verlässlich erscheint lediglich der Messwert von Acheson (1965) [1] zum Dampfdruck einer gesättigten KI-Lösung, der zur Bestimmung der Wechselwirkungsparameter mit herangezogen wird. Auf dieser Datengrundlage wurde folgender Parametersatz entwickelt:

$$\beta^{(0)} (\text{K}^+, \text{I}^-) = 0,06663$$

$$\beta^{(1)} (\text{K}^+, \text{I}^-) = 0,32206$$

$$C (\text{K}^+, \text{I}^-) = -0,00116$$

Tab. 6.3 Isopiestic Konzentrationen und Wasseraktivitäten von Kaliumiodidlösungen

KI [mol/kg]	Referenzlösung NaCl [mol/kg]	Wasseraktivität a_w
0,8901	0,8868	0,9706
1,8734	1,8382	0,9373
3,3004	3,1358	0,8874

Es ergibt sich eine sehr gute Übereinstimmung zwischen experimentellen und berechneten Werten (Abb. 6.2). Für die gesättigte Lösung (8,95 mol/kg, Tab. 6.4) ergibt sich dann ein Aktivitätsprodukt von:

$$K = 56,74 \text{ oder } \log K = 1,754.$$

Wegen der etwas unklaren Datenlage sollte die Wasseraktivität am Sättigungspunkt in Zukunft nochmals untersucht werden.

Tab. 6.4 Löslichkeit von Kaliumiodid bei 25 °C

KI [mol/kg]	Quelle
8,887	Varlamova et al. (1990) [114]
8,991	Amadori und Pampanini (1911) [6]
8,954	Mukimov et al. (1947) [77]
8,946	Zdanov und Kovalenko (1948) [127]
8,954	Agaev und Gasanov (1962) [4]
8,946	Ricci (1936) [92]
8,954	Hill et al. (1933) [48]
<i>8,95 ± 0,01</i>	<i>Mittelwert</i>

6.3 Das binäre System MgI_2-H_2O

6.3.1 Herstellung von Magnesiumiodid

Kommerziell erhältliches Magnesiumiodid ist aufgrund teilweise vorkommender Oxidation immer braun und mit elementarem Iod verunreinigt. Das reinste erhältliche Präparat war wasserfrei und erhitzte sich beim Lösen in Wasser so stark, dass es zur spontanen Hydrolyse des Magnesiumiodids mit anschließender Iod-Freisetzung kam.

Die Herstellung von reinem, I_2 -freien Magnesiumiodids gestaltete sich außerordentlich schwierig. Magnesiumiodid ist sehr leicht löslich und aus der Lösung auch unter Anwendung tiefer Temperaturen nur schwer zu kristallisieren. Gerade konzentrierte Lösungen

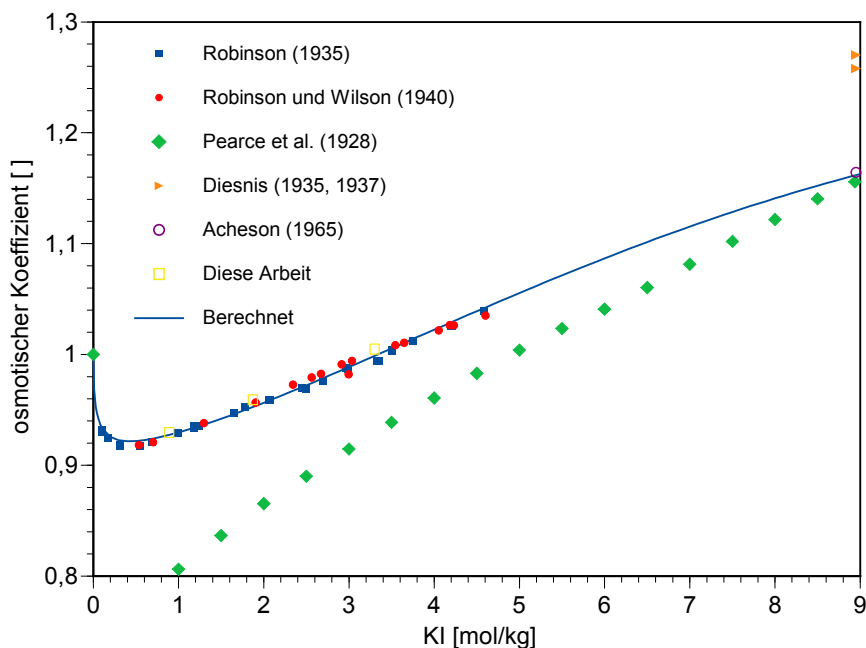


Abb. 6.2 Experimentelle und berechnete osmotische Koeffizienten von Lösungen des Systems KI-H₂O bei 25 °C

färben sich bei Luftkontakt in kürzester Zeit aufgrund der Oxidation von Iodid zu Iod braun. Versuche, teiloxidierte wässrige Lösungen durch Umkristallisation zu reinigen, schlugen fehl.

Erst die folgende von uns auf der Grundlage von Menschutkin (1904,1907) [70], Blum (1933) [16] und der Zusammenfassung in Linke (1965, S. 500f.) [65] entwickelte Methode führte letztlich zum Ziel:

In einem Dreihalsrundkolben mit Soxlett-Aufsatz, Intensivkühler und Inertgasspülung werden 4,86 g hochreine Magnesiaspäne vorgelegt. Die ganze Apparatur ist ca. 10 Minuten mit Argon zu spülen. In eine Filterhülse werden 48,06 g elementares Iod eingewogen und in die Soxlett-Vorlage gegeben. Der über wasserfreiem CaCl₂ gelagerte Diethylether (222 ml) wird abfiltriert und unter Argonstrom auf die Magnesiaspäne gegeben. Der Kolben wird dicht verschlossen wobei die Argonspülung beibehalten wird. Ein Luftballon, der den Intensivkühler abschließt, wird mit Argon gefüllt und Argonspülung abgebrochen. Die Apparatur ist weiterhin dicht verschlossen zu halten. Mit Hilfe eines Heizpilzes wird der Ether unter Rücklauf gekocht. Der Intensivkühler ist mit gekühltem Wasser, höchstens 8 °C zu betreiben.

Der Destillationsvorgang ist ca. 5 Stunden durchzuführen. Danach wird die Heizquelle abgeschaltet und die Lösung im Rundkolben auf 4 °C abgekühlt. Es bilden sich zunächst zwei Phasen. Aus der ersten Phase fallen nadelförmige Kristalle aus (Magnesiumiodid-Diethyletherat) bis die zweite Phase verschwunden ist. Die überstehende Lösung wird abdekantiert und die Kristalle in Ether gelöst (evtl. leicht erwärmen). Mit Hilfe eines Spritzenfilters wird die Lösung über einen Scheidetrichter abfiltriert und mit Wasser versetzt (Hydrolyse des Etherats). Unter starkem Zischen bilden sich zwei Phasen. Die untenliegende Wasserphase wird abgelassen und so häufig mit Ether gewaschen, bis der überstehende Ether farblos bleibt (überschüssiges Iod löst sich im Ether). Die Wasserphase wird in einen Zweihalsrundkolben überführt und ein leichter Argonstrom wird eingeleitet (um den restlichen Ether aus der Wasserphase zu entfernen). Vorausgesetzt die Lösung riecht nicht mehr nach Diethylether, wird diese in eine Abdampfschale überführt und in einen Exsikkator mit Molekularsieb gestellt, der bis auf 100 mbar Restdruck evakuiert wird.

In einer zweiten Versuchsvariante wurde nicht Magnesium und Iod, sondern 52,66 g kommerziell erhältliches wasserfreies Magnesiumiodid (Alfa Aesar, 99,997 %) eingesetzt. Der Versuchsaufbau und die Durchführung blieben gleich (222 ml Ether). Der Ansatz wurde ca. 24 h gekocht. Es wurde Wasser (ca. 30 ml) zugegeben und alles in einen großen Schütteltrichter überführt. Die Wasserphase wurde mehrmals mit ca. 75 – 100 ml Diethylether ausgeschüttelt bis die Färbung von rotbraun nach gelblich wechselte. Danach wurde die Wasserphase mit Argon ausgeblasen und die Probe in ein Braunglasgefäß überführt.

Beide Varianten führen zu leicht sehr leicht gelblichen konzentrierten MgI_2 -Lösungen, die für isopiestiche Versuche verwendet wurden.

6.3.2 Experimentelle Arbeiten und Ergebnisse

Das System MgI_2 - H_2O wurde bislang nur von Robinson und Stokes (1940) [98] sowie von Stokes (1948) [112] untersucht. Zusätzlich konnten wir weitere Messwerte im Zuge der Untersuchung ternärer magnesiumiodidhaltiger Lösungen gewinnen (Tab. 6.5). Hier sind zwei Messreihen in zeitlichem Abstand zu unterscheiden. Die Ergebnisse der zweiten Messreihe wurden wegen Schwierigkeiten bei der Konzentrationsmessung der MgI_2 -Stammlösung nicht zur Berechnung binärer Parameter herangezogen. Ionenwechselwir-

kungskoeffizienten wurden für dieses System bereits von Pitzer und Mayorga (1973) [85] auf der Basis der geglätteten Daten in Robinson und Stokes (1965) [98] und später von Kim und Frederick (1988) [56] auf der Basis geglätteter Daten in Goldberg und Nuttall (1978) [38] berechnet.

Mit dem auf der Grundlage der genannten Primärdaten gewonnenen Parametersatz $\beta^{(0)}(\text{Mg}^{2+}, \text{I}^-) = 0,49480$, $\beta^{(1)}(\text{Mg}^{2+}, \text{I}^-) = 1,83094$ sowie $C(\text{Mg}^{2+}, \text{I}^-) = 0,00252$ lassen sich die Messdaten im System $\text{MgI}_2\text{-H}_2\text{O}$ sehr gut wiedergeben (Abb. 6.3).

Zwischen -2 °C und $43,5\text{ °C}$ tritt als stabiler Bodenkörper $\text{MgI}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ auf. Eine gesättigte Lösung über diesem Bodenkörper weist eine Konzentration von $5,28\text{ mol/kg MgI}_2$ auf (Menšutkin, 1905) [69]. Bei Anwendung obiger Parameter erhält man als Wasseraktivität $0,291$ und als Löslichkeitskonstante:

$$\log K = 5,139$$

Tab. 6.5 Isopiestic Konzentrationen und Wasseraktivitäten von Magnesiumiodidlösungen der ersten Messreihe

MgI_2 [mol/kg]	Referenzlösung [mol/kg]	Wasseraktivität a_W
	H_2SO_4	
0,5104	0,7755	0,9713
1,1824	1,9822	0,9138
1,7320	3,0319	0,8495
0,5104	0,7781	0,9712
1,1841	1,9862	0,9136
1,7202	3,0088	0,8510
	NaCl	
0,3852	0,6276	0,9793
0,5959	1,0519	0,9650
0,8239	1,5691	0,9470

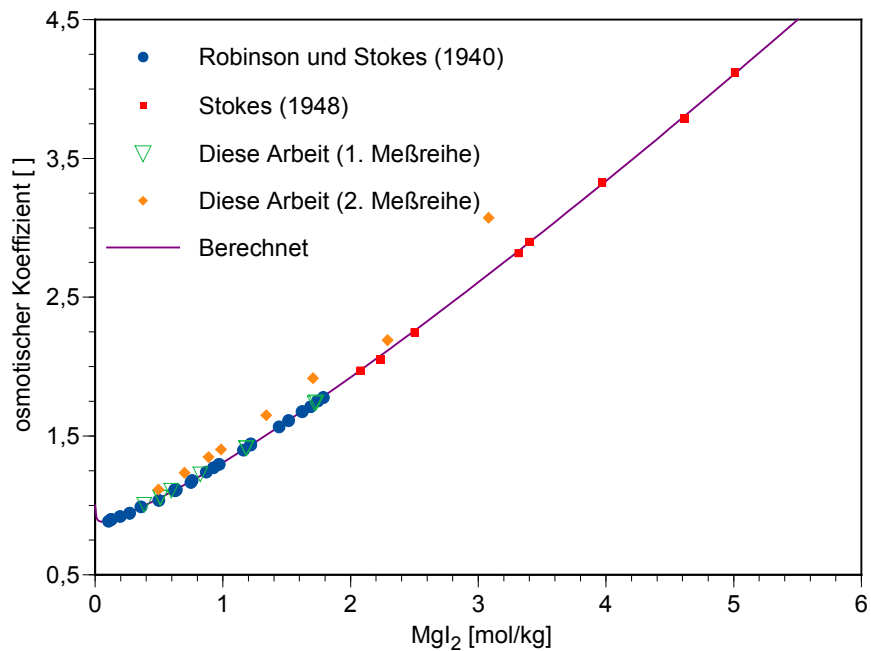


Abb. 6.3 Experimentelle und berechnete osmotische Koeffizienten von Lösungen des Systems $\text{MgI}_2\text{-H}_2\text{O}$

6.4 Das binäre System $\text{CaI}_2\text{-H}_2\text{O}$

Aktivitätsmessungen zu diesem System liegen nur aus den isopiastischen Untersuchungen von Robinson (1942) [97] vor. Die bei höheren Temperaturen gemessenen Dampfdrücke von Patil et al. (1991) [82] wurden nicht zur Parameterbestimmung herangezogen. Als optimale Werte ergaben sich $\beta^{(0)}(\text{Ca}^{2+}, \Gamma) = 0,44283$, $\beta^{(1)}(\text{Ca}^{2+}, \Gamma) = 1,80798$ sowie $C(\text{Ca}^{2+}, \Gamma) = -0,00095$. Hiermit lässt sich eine sehr gute Übereinstimmungen zwischen gemessenen und berechneten Werten erzielen (Abb. 6.4).

6.5 Die ternären Systeme $\text{NaCl-NaI-H}_2\text{O}$, $\text{KCl-KI-H}_2\text{O}$ und $\text{MgCl}_2\text{-MgI}_2\text{-H}_2\text{O}$

Die Phasengleichgewichte im System $\text{NaCl-NaI-H}_2\text{O}$ wurden bei $25\text{ }^\circ\text{C}$ erstmals von Boeke (1908) [17] untersucht. Weitere Erkenntnisse trugen Ricci und Yanick (1936) [93] sowie Ždanov und Adamenkova (1948) [126] bei. Die Messwerte von Slovinskaja und

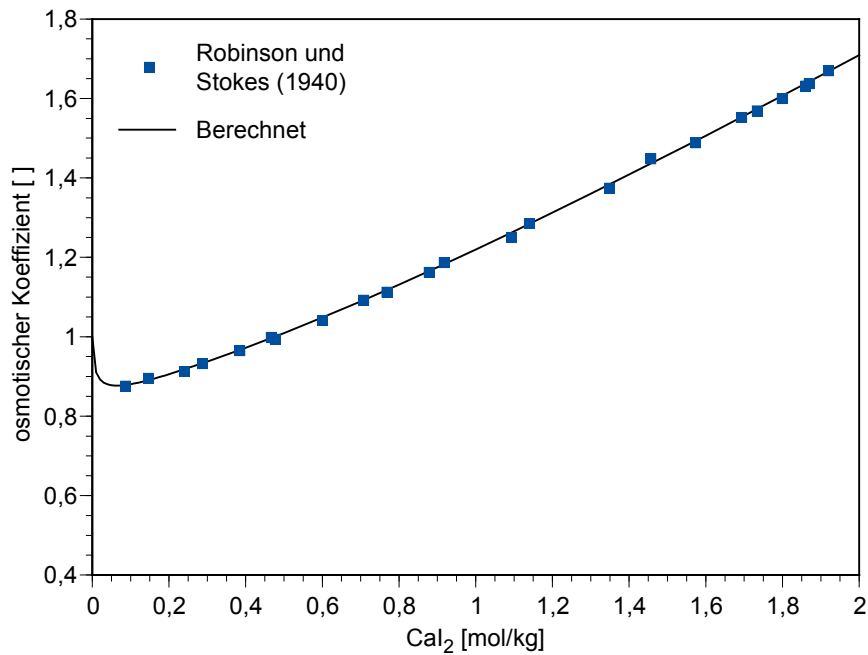


Abb. 6.4 Experimentelle und berechnete osmotische Koeffizienten von Lösungen des Systems $\text{CaI}_2\text{-H}_2\text{O}$

Mukimov (1959) [110] weichen erheblich von den restlichen Daten ab und werden nicht berücksichtigt. Im System treten bei 25 °C nur die binären Bodenkörper NaCl und $\text{NaI}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ auf (Abb. 6.5).

Das System $\text{KCl-KI-H}_2\text{O}$ untersuchten zuerst Boeke (1908) [17], sowie Amadori und Pampanini (1911) [6], später auch Mukimov et al. (1947) [77], Ždanov und Kovalenko (1948) [127] sowie Agaev und Gasanov (1962) [4]. Ein einzelner Punkt bei Slovinskaja und Mukimov (1959) stammt wahrscheinlich aus Mukimov et al. (1947). Es treten bei 25 °C nur KCl und KI als Bodenkörper auf (Abb. 6.6). Auf Grundlage dieser Daten wurden folgende Parameter optimiert:

$$\theta(\text{Cl}^-, \text{I}^-) = 0,01722$$

$$\Psi(\text{Na}^+, \text{Cl}^-, \text{I}^-) = -0,00401$$

$$\Psi(\text{K}^+, \text{Cl}^-, \text{I}^-) = -0,00272$$

Mit ihnen lassen sich die Phasengleichgewichte in den Systemen $\text{NaCl-NaI-H}_2\text{O}$, $\text{KCl-KI-H}_2\text{O}$ sehr gut wiedergeben (Abb. 6.5. und 6.6).

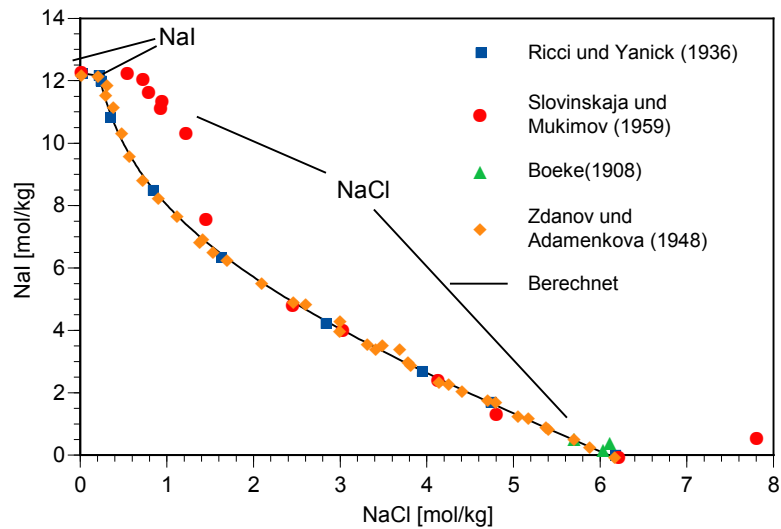


Abb. 6.5 Experimentelle und berechnete Phasengleichgewichte im System NaCl-NaI- H_2O bei 25,0 °C

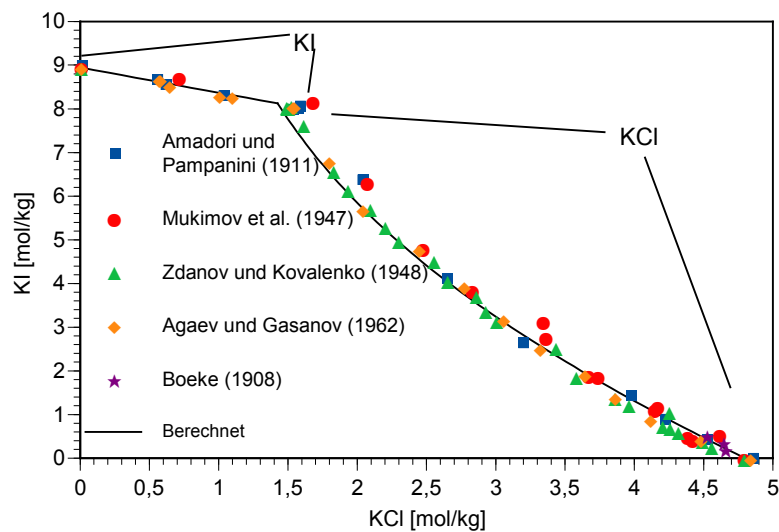


Abb. 6.6 Experimentelle und berechnete Phasengleichgewichte im System KCl-KI- H_2O bei 25,0 °C

Für das System Magnesiumchlorid-Magnesiumiodid lagen aus der Literatur nur drei Löslichkeitsdaten von Boeke (1908) [17] vor. Wir haben sie durch eigene isopiestic Untersuchungen ergänzt, die in Tab. 6.6 dargestellt sind. Die gemessenen Isoaktivitätslinien

zeigen einen fast linearen Verlauf ($R^2 = 0,9999$ oder besser), so dass davon auszugehen ist, dass das System $\text{MgCl}_2\text{-MgI}_2\text{-H}_2\text{O}$ der Zdanovskij-Regel gehorcht. Mit folgendem Ionenwechselfparametern lassen sich die Messergebnisse am besten wiedergeben:

$$\Psi(\text{Mg}^{2+}, \text{Cl}^-, \text{I}^-) = -0,01135$$

Die Übereinstimmung zwischen experimentelle Daten und berechneten Werten ist sehr gut (Abb. 6.7).

Tab. 6.6 Isopiestic Konzentrationen [mol/kg] und Wasseraktivitäten von Lösungen des Systems $\text{MgCl}_2\text{-MgI}_2\text{-H}_2\text{O}$ bei 25,0 °C

MgI_2 [mol/kg]	MgCl_2 [mol/kg]	MgI_2 [mol/kg]	MgCl_2 [mol/kg]	MgI_2 [mol/kg]	MgCl_2 [mol/kg]	MgI_2 [mol/kg]	MgCl_2 [mol/kg]
0,0000	1,0545	0	1,6224	0	2,0819	0	3,8643
0,0000	0,0000	0,2023	1,3720	0,2631	1,7742	0,5661	3,1998
0,1440	0,8892	0,3608	1,1769	0,5220	1,4731	0,9397	2,7636
0,2480	0,7713	0,5797	0,9101	0,7542	1,2065	1,3334	2,3062
0,3901	0,6100	0,7184	0,7429	0,9340	0,9999	1,7570	1,8168
0,4967	0,4898	0,8454	0,5902	1,1248	0,7825	2,0809	1,4413
0,5738	0,4032	0,9803	0,4279	1,3176	0,5625	3,0209	0,3640
0,7072	0,0000	1,0962	0,2904	1,4955	0,3631	3,3400	0,0000
0,7082	0,2536	1,2067	0,1592	1,6301	0,2106		
0,7867	0,1666	1,3402	0,0000	1,8177	0,0000		
0,8638	0,0803						
0,9376	0,0000						
Referenzlösungen [mol/kg]							
NaCl	1,8382	NaCl	3,1358	NaCl	4,3023	CaCl ₂	4,1929
$a_w = 0,9373$		$a_w = 0,8874$		$a_w = 0,8381$		$a_w = 0,5995$	

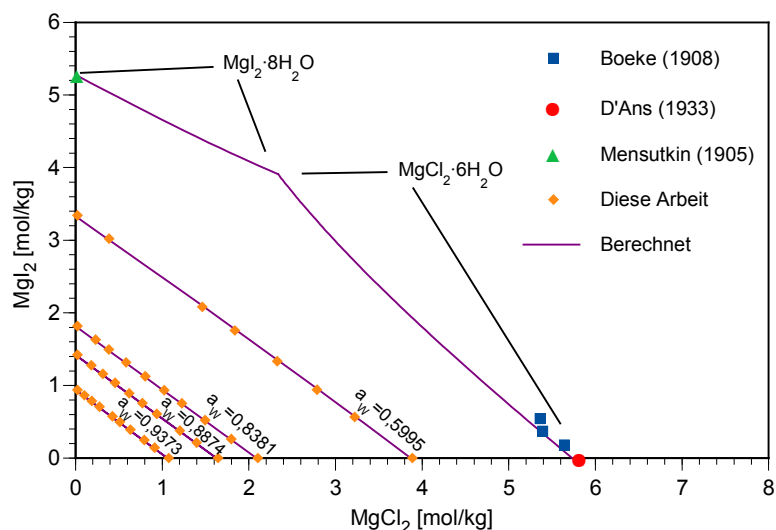


Abb. 6.7 Isopiestic Messungen sowie experimentelle und berechnete Phasengleichgewichte im System $\text{MgCl}_2\text{-MgI}_2\text{-H}_2\text{O}$ bei $25,0\text{ }^\circ\text{C}$

6.6 Die ternären Systeme $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-NaI-H}_2\text{O}$, $\text{K}_2\text{SO}_4\text{-KI-H}_2\text{O}$ und $\text{MgSO}_4\text{-MgI}_2\text{-H}_2\text{O}$

Das System $\text{K}_2\text{SO}_4\text{-KI-H}_2\text{O}$ wurde bislang nur von Ricci (1936) [92] sowie Agaev, 1960 [3] untersucht. Es treten nur die wasserfreien Endglieder K_2SO_4 und KI auf. Im analogen System $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-NaI-H}_2\text{O}$ ist hingegen neben Mirabilit ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) und Natriumiodid ($\text{NaI} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) auch noch Thenardit (Na_2SO_4) zu finden (Biron und Mal'česvskij 1908 [14], Ricci, 1936 [92]; Agaev, 1960 [3]). Die Meßwerte von Agaev streuen beträchtlich und werden nicht zur Parameterbestimmung herangezogen. Der aus Biron und Mal'česvskij entnommene Messwert in Abb. 6.9 für den Umwandlungspunkt Glauberit/Thenardit bezieht sich auf $25,55\text{ }^\circ\text{C}$ und dient nur zur Orientierung. Auf dieser Datengrundlage wurden folgenden Parameter optimiert:

$$\theta(\text{SO}_4^{2-}, \text{I}^-) = 0,10441$$

$$\Psi(\text{K}^+, \text{SO}_4^{2-}, \text{I}^-) = -0,00692$$

$$\Psi(\text{Na}^+, \text{SO}_4^{2-}, \text{I}^-) = -0,01884$$

Die berechneten Löslichkeitskurven stimmen gut mit den Messwerten überein. Für das analoge Magnesium-System lagen aus der Literatur keinerlei Daten vor. Aus unseren isopiastischen Messungen ließ sich zunächst schließen, dass es sich wegen der deutlichen Krümmung der Isoaktivitätslinien nicht um ein Zdanovskij-System handelt. Aus den Daten wurde der Wechselwirkungskoeffizient

$$\Psi (\text{Mg}^{2+}, \text{SO}_4^{2-}, \text{I}^-) = -0,05684$$

bestimmt. Die in Abb. 6.10 dargestellte Löslichkeitskurve hat wegen der fehlenden experimentellen Löslichkeiten nur orientierenden Charakter.

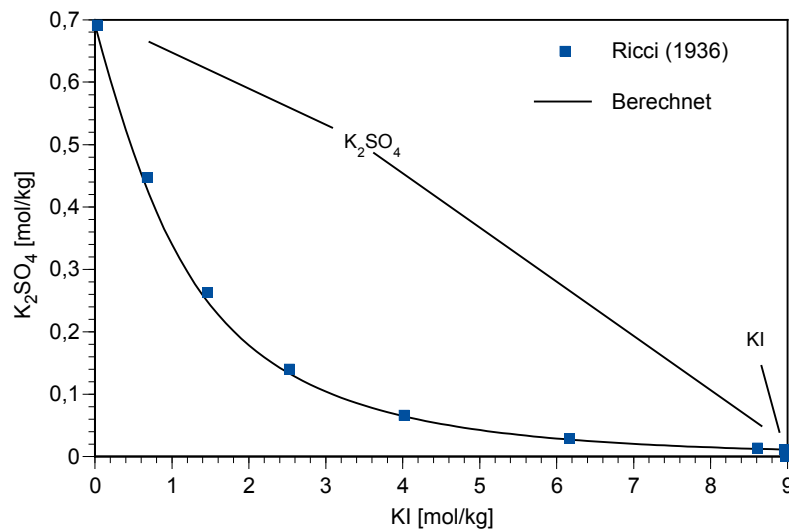


Abb. 6.8 Experimentelle und berechnete Phasengleichgewichte im System KI-K₂SO₄-H₂O bei 25,0 °C

6.7 Das ternäre System NaI-KI-H₂O

Die Phasengleichgewichte in diesem System wurden von Hill et al. (1933) [48] sowie von Slovinskaja und Mukimov (1959) [110] untersucht. Es treten keine Mischphasen auf. Die Löslichkeitskurven lassen sich sehr gut mit den Parametern $\theta(\text{Na}^+, \text{K}^+) = -0,012$ (Harvie et al., 1984 [43]) sowie dem von uns berechneten Wert $\Psi(\text{Na}^+, \text{K}^+, \text{I}^-) = -0,00367$ wiedergeben (Abb. 6.11).

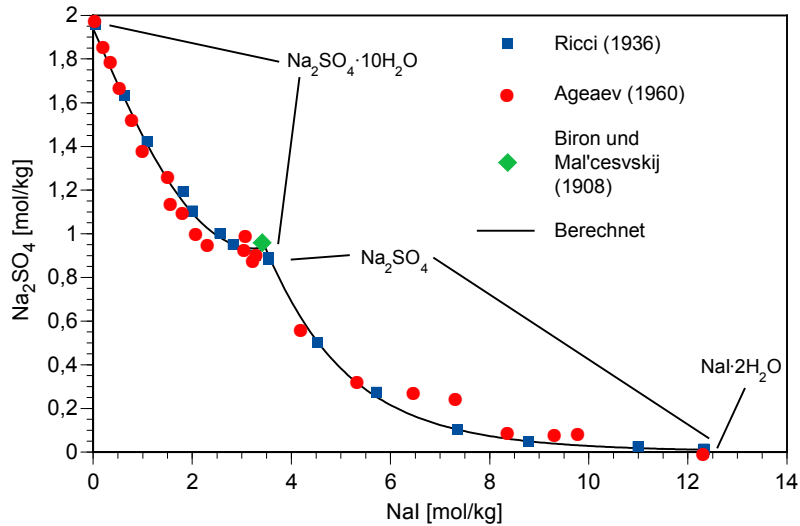


Abb. 6.9 Experimentelle und berechnete Phasengleichgewichte im System NaCl- Na_2SO_4 - H_2O bei 25,0 °C

Tab. 6.7 Isopestische Konzentrationen [mol/kg] und Wasseraktivitäten von Lösungen des Systems MgI_2 - MgSO_4 - H_2O bei 25,0 °C

MgI_2 [mol/kg]	MgSO_4 [mol/kg]	MgI_2 [mol/kg]	MgSO_4 [mol/kg]	MgI_2 [mol/kg]	MgSO_4 [mol/kg]
0,0000	1,9795	0,0000	2,6008	0,0000	1,4470
0,0915	1,6923	0,1480	2,1797	0,1323	1,0261
0,1929	1,3910	0,2833	1,8093	0,1334	1,0230
0,2665	1,1811	0,3880	1,5352	0,1909	0,8525
0,2995	1,0892	0,4664	1,3341	0,2466	0,6922
0,3278	1,0131	0,5754	1,0611	0,2851	0,5857
0,4097	0,7927	0,6002	1,0014	0,3367	0,4479
0,5013	0,5572	0,6517	0,8760	0,3996	0,2875
0,5637	0,4018	0,7917	0,5547	0,4555	0,1489
0,6460	0,2053	0,9091	0,2834	0,5200	0,0000
0,7371	0,0000	1,0411	0,0000	0,0000	1,4470
Referenzlösungen [mol/kg]					
NaCl	1,3160	NaCl	2,0909		0,8868
$a_W = 0,9543$		$a_W = 0,9280$		$a_W = 0,9706$	

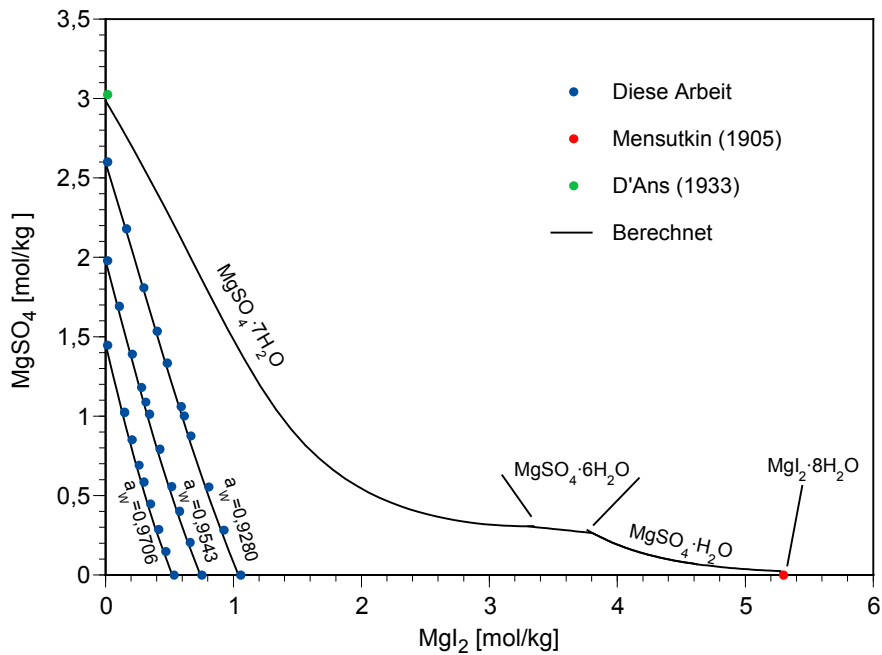


Abb. 6.10 Isopiestic Messungen sowie experimentelle und berechnete Phasengleichgewichte im System $\text{MgI}_2\text{-MgSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ bei $25,0\text{ °C}$

6.8 Das ternäre System $\text{MgI}_2\text{-NaI-H}_2\text{O}$

Die von uns gewonnenen isopiesticen Daten decken nur einen kleinen Teil des sehr großen Lösungsgebietes im Phasendiagramm $\text{NaI-MgI}_2\text{-H}_2\text{O}$ ab – jener der durch Verwendung von binären Ecklösungen experimentell leicht zu untersuchen ist. Zumindest hier gehorchen alle Isoaktivitätslinien der Zdanovskij-Regel. Die Modellierung dieser Kurven gelingt bereits mit dem Parameter $\theta(\text{Mg}^{2+}, \text{Na}^+) = 0,070$ (Harvie et al., 1984 [43]) sowie $\Psi(\text{Mg}^{2+}, \text{Na}^+, \text{I}^-) = -0,01823$ sehr gut. Die in Abb. 6.12 dargestellte Löslichkeitskurve hat wegen der fehlenden experimentellen Löslichkeitsdaten nur orientierenden Charakter.

6.9 Das ternäre System $\text{KI-MgI}_2\text{-H}_2\text{O}$

Auch für dieses System lagen zuvor keine Literaturdaten vor. Unsere isopiesticen Messungen (Tab. 6.10) zeigen, dass es sich um ein Zdanovskij-System handelt. Mit den Parametern $\theta(\text{K}^+, \text{Mg}^{2+}) = 0,000$ (Harvie et al., 1984 [43]) und $\Psi(\text{K}^+, \text{Mg}^{2+}, \text{I}^-) = -0,01606$

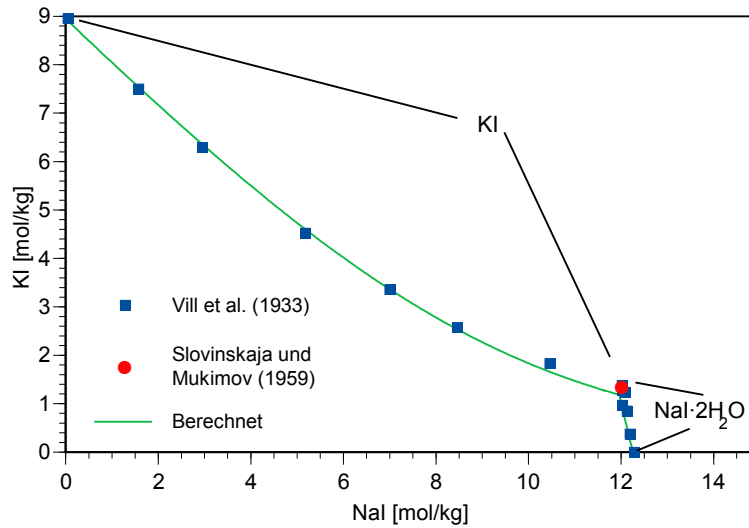


Abb. 6.11 Experimentelle und berechnete Phasengleichgewichte im System NaI-KI-H₂O bei 25,0 °C

Tab. 6.8 Isopestische Konzentrationen [mol/kg] und Wasseraktivitäten von Lösungen des Systems MgI₂-NaI-H₂O bei 25,0 °C

MgI ₂ [mol/kg]	NaI [mol/kg]	MgI ₂ [mol/kg]	NaI [mol/kg]	MgI ₂ [mol/kg]	NaI [mol/kg]
0,5104	0,0000	1,1824	0,0000	1,7320	0,0000
0,4367	0,1197	0,9967	0,3524	1,4684	0,5426
0,3862	0,2017	0,8780	0,5783	1,0804	1,3538
0,3310	0,2921	0,7351	0,8526	0,9075	1,7186
0,2697	0,3920	0,6369	1,0404	0,7724	2,0029
0,2288	0,4586	0,5325	1,2424	0,6545	2,2522
0,1923	0,5182	0,4417	1,4168	0,5444	2,4849
0,1682	0,5572	0,3727	1,5501	0,4503	2,6838

Tab. 6.8 Isopiestic Concentrations [mol/kg] and Water Activities of Solutions of the System MgI₂-NaI-H₂O at 25,0 °C

MgI ₂ [mol/kg]	NaI [mol/kg]	MgI ₂ [mol/kg]	NaI [mol/kg]	MgI ₂ [mol/kg]	NaI [mol/kg]
0,1351	0,6117	0,3079	1,6750	0,3483	2,9009
0,1060	0,6589	0,2417	1,8029	0,2753	3,0554
0,0816	0,6986	0,1896	1,9026	0,1285	3,3683
0,0665	0,7233	0,1319	2,0151	0,0000	3,6425
0,0449	0,7588	0,0869	2,1026		
0,0197	0,7994	0,0448	2,1841		
0,0000	0,8319	0,0000	2,2708		
Referenzlösungen [mol/kg]					
H ₂ SO ₄	0,7755	H ₂ SO ₄	1,9822	H ₂ SO ₄	3,0132
a _w = 0,9713		a _w = 0,9138		a _w = 0,8495	

Tab. 6.9 Isopiestic Concentrations [mol/kg] and Water Activities of Solutions of the System MgI₂-NaI-H₂O at 25,0 °C

MgI ₂ [mol/kg]	NaI [mol/kg]	MgI ₂ [mol/kg]	NaI [mol/kg]	MgI ₂ [mol/kg]	NaI [mol/kg]
0,3852	0,0000	0,5959	0,0000	0,8239	0,0000
0,3609	0,0380	0,5433	0,0881	0,7570	0,1181
0,3262	0,0930	0,5072	0,1480	0,6964	0,2261
0,3221	0,0992	0,4980	0,1640	0,6936	0,2311
0,2951	0,1417	0,4724	0,2071	0,6494	0,3098
0,2824	0,1617	0,4333	0,2728	0,6420	0,3231
0,2721	0,1782	0,3824	0,3579	0,5817	0,4298
0,2518	0,2098	0,3417	0,4261	0,5237	0,5333
0,2220	0,2568	0,3051	0,4877	0,4587	0,6488
0,1973	0,2956	0,2689	0,5483	0,4250	0,7096
0,1744	0,3320	0,2186	0,6332	0,4136	0,7299

Tab. 6.9 Isopestische Konzentrationen [mol/kg] und Wasseraktivitäten von Lösungen des Systems MgI_2 -NaI- H_2O bei 25,0 °C

MgI_2 [mol/kg]	NaI [mol/kg]	MgI_2 [mol/kg]	NaI [mol/kg]	MgI_2 [mol/kg]	NaI [mol/kg]
0,1459	0,3770	0,2168	0,6360	0,3579	0,8293
0,1158	0,4244	0,1700	0,7149	0,2958	0,9410
0,0895	0,4659	0,1341	0,7753	0,2408	1,0393
0,0576	0,5159	0,0877	0,8534	0,1826	1,1430
0,0269	0,5643	0,0866	0,8549	0,1186	1,2573
0,0263	0,5659	0,0000	1,0002	0,0602	1,3615
0,0000	0,6069			0,0000	1,4694
Referenzlösungen [mol/kg]					
NaCl	0,6276	NaCl	1,0519	NaCl	1,5691
$a_W = 0,9793$		$a_W = 0,9650$		$a_W = 0,9470$	

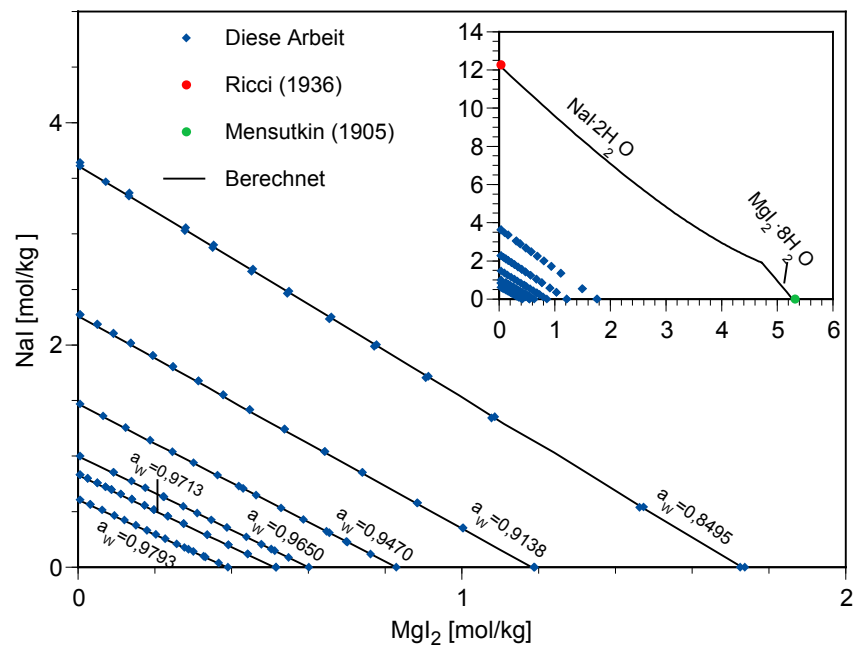


Abb. 6.12 Experimentelle und berechnete Phasengleichgewichte im System MgI_2 - $MgSO_4$ - H_2O bei 25,0 °C

lassen sich die Messdaten sehr gut reproduzieren. Die in Abb. 6.13 dargestellte, berechnete Löslichkeitskurve hat nur orientierenden Charakter, insbesondere, da im System mit dem Auftreten eine Iod-Carnallits ($KMgI_3 \cdot xH_2O$) zu rechnen ist.

Tab. 6.10 Isopiestic Konzentrationen und Wasseraktivitäten von Lösungen des Systems $\text{MgI}_2\text{-KI-H}_2\text{O}$ bei $25,0\text{ °C}$

MgI_2 [mol/kg]	KI [mol/kg]	MgI_2 [mol/kg]	KI [mol/kg]	MgI_2 [mol/kg]	KI [mol/kg]
0,5200	0,0000	1,4217	0,0000	0,9376	0,0000
0,4553	0,1127	1,2673	0,3731	0,8300	0,2217
0,3631	0,2732	1,1098	0,7483	0,7312	0,4246
0,3215	0,3452	0,9320	1,1685	0,6241	0,6415
0,2485	0,4701	0,7880	1,5047	0,5147	0,8620
0,2005	0,5524	0,6444	1,8368	0,4270	1,0373
0,1657	0,6114	0,4756	2,2247	0,3020	1,2863
0,0999	0,7228	0,2973	2,6292	0,1907	1,5031
0,0000	0,8901	0,1628	2,9330	0,1025	1,6753
		0,0000	3,3004	0,0000	1,8734
Referenzlösungen [mol/kg]					
NaCl	0,8868	NaCl	3,1358	NaCl	1,8382
$a_W = 0,9706$		$a_W = 0,8874$		$a_W = 0,9373$	

6.10 Zusammenfassung

Auf der Grundlage von Literaturdaten und zusätzlichen isopiestic Messungen wurden binäre und ternäre Ionenwechselwirkungskoeffizienten für Iodid ermittelt (Tab. 6.11 und 6.12). Mit Hilfe dieser Daten sowie hieraus abgeleiteter Löslichkeitskonstanten für Natrium-, Kalium- und Magnesiumiodide (Tab. 6.13) lassen sich die vorliegenden experimentellen Daten sehr gut wiedergeben. Ternäre Phasen wurden bislang in keinem der untersuchten Zweisalz-Systeme gefunden, jedoch ist die Bildung eines Iod-Carnalits im System $\text{KI-MgI}_2\text{-H}_2\text{O}$ sehr wahrscheinlich. Die Frage sollte mit einigen zusätzlichen Messungen geklärt werden. Weiterer Forschungsbedarf ergibt sich bei der Bestimmung der Wasseraktivität gesättigter Kaliumiodidlösungen, zu der nur wenige, kaum verlässliche Informationen vorliegen.

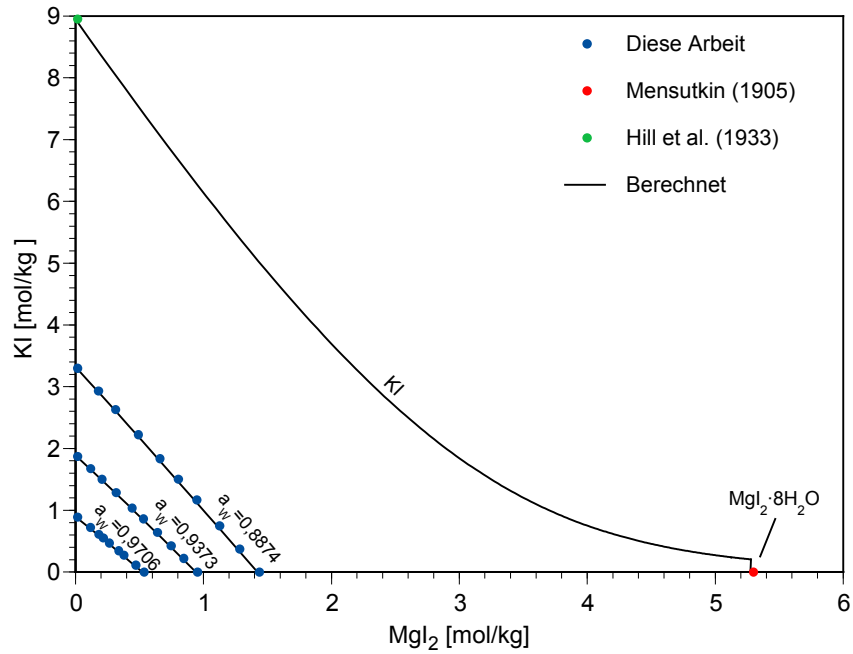


Abb. 6.13 Experimentelle und berechnete Phasengleichgewichte im System MgI₂-KI-H₂O bei 25,0 °C

Tab. 6.11 Binäre Ionenwechselwirkungskoeffizienten für Iodid

Ionenpaar	$\beta^{(0)}$	$\beta^{(1)}$	C^γ	c max [mol/kg]
Na ⁺ - I ⁻	0,12516	0,31526	0,00095	3,8
K ⁺ - I ⁻	0,06663	0,32206	-0,00116	8,95
Mg ²⁺ - I ⁻	0,49480	1,83094	0,00252	5,0
Ca ²⁺ - I ⁻	0,44283	1,80798	-0,00095	1,9

Tab. 6.12 Ternäre Ionenwechselwirkungskoeffizienten für Selenat
 (* Werte wurden von Harvie et al. (1984) übernommen)

	θ	Ψ
$\text{Na}^+ - \text{K}^+ - \text{I}^-$	-0,012 *	-0,00367
$\text{Na}^+ - \text{Mg}^{2+} - \text{I}^-$	0,070 *	-0,01823
$\text{K}^+ - \text{Mg}^{2+} - \text{I}^-$	0,00 *	-0,01606
$\text{Na}^+ - \text{Cl}^- - \text{I}^-$	0,01722	-0,00401
$\text{K}^+ - \text{Cl}^- - \text{I}^-$		-0,00272
$\text{Mg}^{2+} - \text{Cl}^- - \text{I}^-$		-0,01135
$\text{Na}^+ - \text{SO}_4^{2-} - \text{I}^-$	0,10441	-0,01884
$\text{K}^+ - \text{SO}_4^{2-} - \text{I}^-$		-0,00692
$\text{Mg}^{2+} - \text{SO}_4^{2-} - \text{I}^-$		-0,05684

Tab. 6.13 Löslichkeitskonstanten von Iodiden bei 25 °C

Verbindung	log K
$\text{NaI} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	2,9703
KI	1,754
$\text{MgI}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	5,139

7 Experimentelle Untersuchungen der Rückhaltung von Iod und Selen an ausgewählten Sorbentien

7.1 Charakterisierung der Sorbentien

7.1.1 Spezifische Oberfläche und Sorbatvolumen der untersuchten Sorbentien

Die Auswertung der gemessenen Sorptionsisothermen erfolgt auf der Grundlage bestimmter Modellannahmen, die einen Zusammenhang zwischen der Menge des adsorbierten Gases und der mit dem Gas belegten Oberfläche herstellen.

Die Sorptionskennwerte werden gemäß dem auf dem BET-Modell beruhenden Verfahren berechnet. Als BET-Kennwerte sind in der Tab. 7.1 das Sorbatvolumen bei einmolekularer Belegung der Oberfläche und die sich hieraus ergebende spezifische Oberfläche des Probenmaterials angegeben. Zusätzlich ist das Gesamtsorbatvolumen beim Sättigungsdampfdruck angegeben. Die sichere Anwendbarkeit des Verfahrens wird aber dadurch begrenzt, dass die BET-Konstante $C \gg 1$ sein muss.

Dieses Kriterium ist für die Proben Bure-Ton, MX-80 und Flugasche erfüllt. Bei den übrigen vier Proben hat die BET-Konstante einen Wert kleiner als 10, so dass eine Aussage über die ermittelten Sorptionskennwerte nur mit eingeschränkter Sicherheit erfolgen kann.

Mit Ausnahme der beiden Tonproben liegen die spezifischen Oberflächen im Grenzbereich der Anwendbarkeit der Stickstoff-Sorptometrie. Die relativ große Belegungsfläche des Stickstoffmoleküls sowie die Größe der für die Stickstoffsorptometrie eingesetzten Büretten begrenzen den sicher auswertbaren Einsatz auf spezifische Oberflächen oberhalb von 10 bis 20 m²/g. Bei diesem Wert macht sich bereits der Einfluss der inneren Oberfläche der Messbürette bemerkbar und führt zu relativ großen Fehlern.

7.1.2 Porenvolumenverteilung

Die Porenvolumenverteilung der Proben wurden gemäß dem auf der BJH-Theorie basierenden Verfahren berechnet. Aus der ermittelten Porenvolumenverteilung wird als charakteristischer Kennwert der häufigste Radius bestimmt. Die Anwendung dieses Verfahrens gilt streng genommen nur dann, wenn die Sorptionsisotherme – bestehend aus Adsorptions- und Desorptionsast – bestimmte erkennbare Hystereseformen (Typ IV der Klassifikation), die typisch für mesoporöse Substanzen sind, aufweist.

Tab. 7.1 Zusammenstellung der gemessenen Dichten, Sorptionskennwerte und Kennwerte des porösen Systems

Probe	Pyrit	Magnetit	Hämatit	Alumina	Bure-Ton	Flugasche	MX-80
Ergebnisse aus Messung (Totvolumenbestimmung) mit Heliumgas							
Dichte [g/cm ³]	5,05	5,10	5,21	2,63	2,46	2,39	2,54
Sorptionskennwerte gemäß BET-Verfahren							
BET-Konstante C	5,9	3,5	6,3	3,4	600	11	120
Sorbatvolumen VM bei einmolekularer Oberflächenbelegung [mm ³ /g]	1,0	1,5	5,3	1,8	14,6	2,5	11,3
spezifische Oberfläche [m ² /g]	2,9	4,2	14,9	5,2	41,0	7,0	31,8
Gesamtsorbatvolumen [mm ³ /g]	13,8	12,6	33,7	10,1	97,7	61,6	112,5
Kennwert des mikroporösen Systems nach Dubinin							
porenspezifisches Volumen [mm ³ /g]	2,2	2,5	2,7	2,7	11,8	2,8	8,2
Kennwert der Porenvolumenverteilung							
Häufigster Radius [nm]	10,3	10,8	0,92	10,3	1,79	0,92	2,03

Eine solche Hysterese ist bei den beiden Proben Bure-Ton und MX-80 erkennbar. Die bei diesen Proben berechnete Volumenverteilung weist mit der Ausprägung eines deutlichen Maximums ein charakteristisches Merkmal eines mesoporösen Systems auf. Die Sorptionsisothermen der übrigen fünf Proben zeigen keine erkennbare Hystereseform. Diese Proben sind durch ihre mikroporöse Struktur charakterisiert. Die Berechnung der Poren-

volumenverteilung kann hier nur Hinweise liefern. Eine genauere Berechnung der mikroporösen Porenverteilung ermöglichen neuere Theorieansätze wie die DFT-Methode (Density Functional Theory), die allerdings noch nicht in der verwendeten Auswertesoftware zur Verfügung steht. Ein häufigster Porenradius kann angegeben werden und ist in der Tab. 7.1 aufgeführt.

7.1.3 Mikroporenvolumen

Zur Bestimmung des Mikroporenvolumens wurden die Adsorptionsisothermen gemäß der sich aus der Theorie nach Dubinin-Radushkevich ergebenden Berechnungsverfahren ausgewertet. Für die Auswertung wird nur der Bereich bei sehr kleinen Relativdrücken herangezogen. Das spezifische Volumen der Mikroporen für die einzelnen Proben ist in der Tab. 7.1 angegeben. Das Gesamtsorbatvolumen gibt hingegen den gesamten von dem Sorptiv füllbaren Porenraum an.

7.1.4 Zusammenfassung: Charakterisierung der Sorbentien

Für die sieben Proben wurden die Sorptionsisothermen mit Stickstoff als Sorptivgas bestimmt. Anhand der Sorptionsisothermen zeigte sich, dass zwei Proben (Bure-Ton und MX-80) eine mesoporöse Struktur aufweisen, während die übrigen fünf Proben durch ein mikroporöses System charakterisiert sind. Während die mesoporösen Proben gut mess- und auswertbar waren, war dies bei den mikroporösen Proben nicht gegeben. Bei diesen Proben lagen sowohl die Verfahren der Messdurchführung wie auch der Auswertung im Grenzbereich der Anwendbarkeit. Die unter diesen Gegebenheiten bestimmten und angegebenen Sorptionskennwerte beschreiben zwar die Porenstruktur der Proben hinreichend, schränken aber sichere Aussagen ein.

7.2 Rückhaltung von Iod

Die Rückhaltung von Iodid an MX-80 ist in allen Lösungen gering, mit Bure-Ton in reinem Wasser (und nur in diesem Medium) jedoch relativ hoch (Abb. 7.1 und 7.2). Primäre Labordaten für Versuche mit MX-80 sind in Tab. , S. 151 aufgeführt. Aufgrund der sehr niedrigen Rückhaltequoten erübrigt sich eine Auflistung der desorbierten Stoffmengen.

Es fällt auf, dass mit MX-80 die Rückhaltung in einer hochsalinaren Lösung (NaCl-Lösung) höher ist. Dieser Befund spricht gegen Anionenaustausch als Rückhalte­mechanismus, da in diesem Fall das in hoher Konzentration vorhandene Chloridion der Rückhaltung von Iodid eher entgegenwirken müsste.

Mit Bure-Ton wird ein umgekehrter Trend beobachtet. Labordaten finden sich in Tab. , S. 151. Allerdings spricht die Größenordnung der Rückhaltung ebenfalls gegen Anionenaustausch als Rückhalte­mechanismus. Der bei höherer Konzentration sichtbare Abfall der relativen Rückhaltung deutet eine Sättigung der aktiven Oberfläche an Iodid an. Einmal gebundenes Iodid ist offenbar nur schwer remobilisierbar.

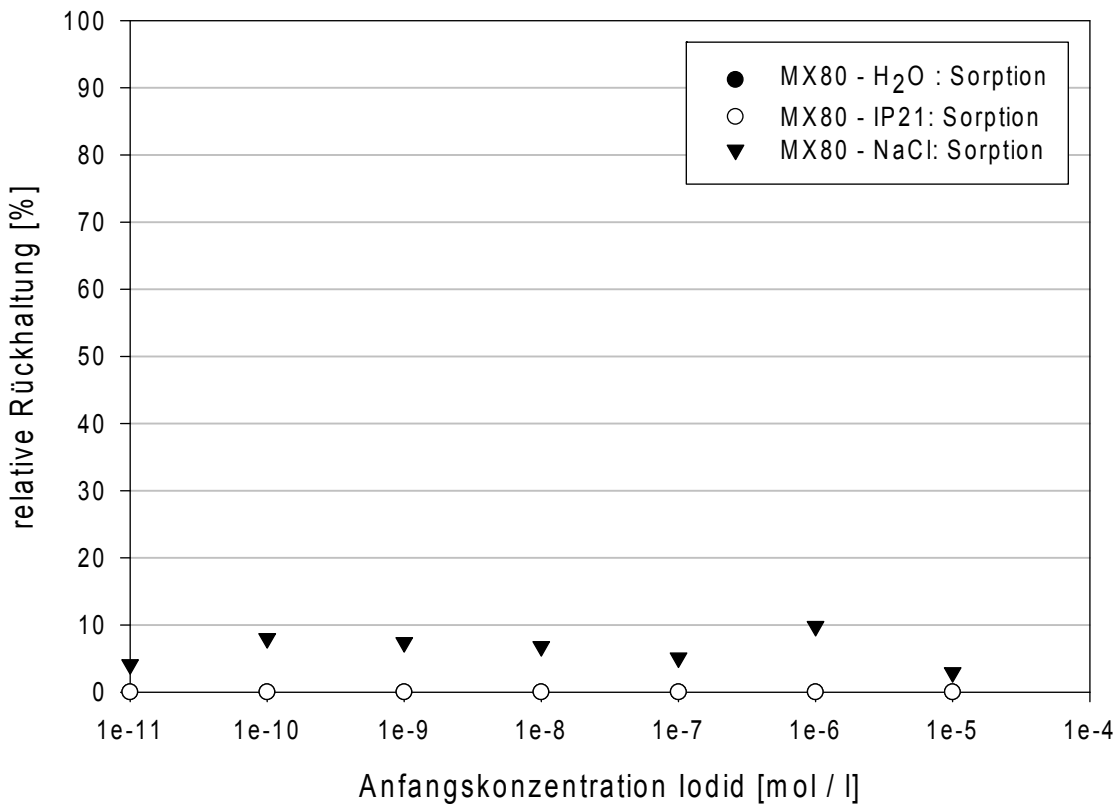


Abb. 7.1 Rückhaltung von Iodid an MX-80; mit reinem Wasser und mit IP21-Lösung wurde an MX-80 eine Rückhaltung von nahe Null gemessen

Bure-Ton enthält neben anderen Bestandteilen auch Pyrit mit etwa 1,38 Gew-%. Versuche mit reinem Pyrit (Anfangskonzentration 10^{-4} mol/l) ergaben folgende Ergebnisse:

- dest. H₂O: 92 – 97 %
- NaCl: 30 – 50 %

- IP21: 40 – 60 %
- Geringere Rückhaltung für Iodat

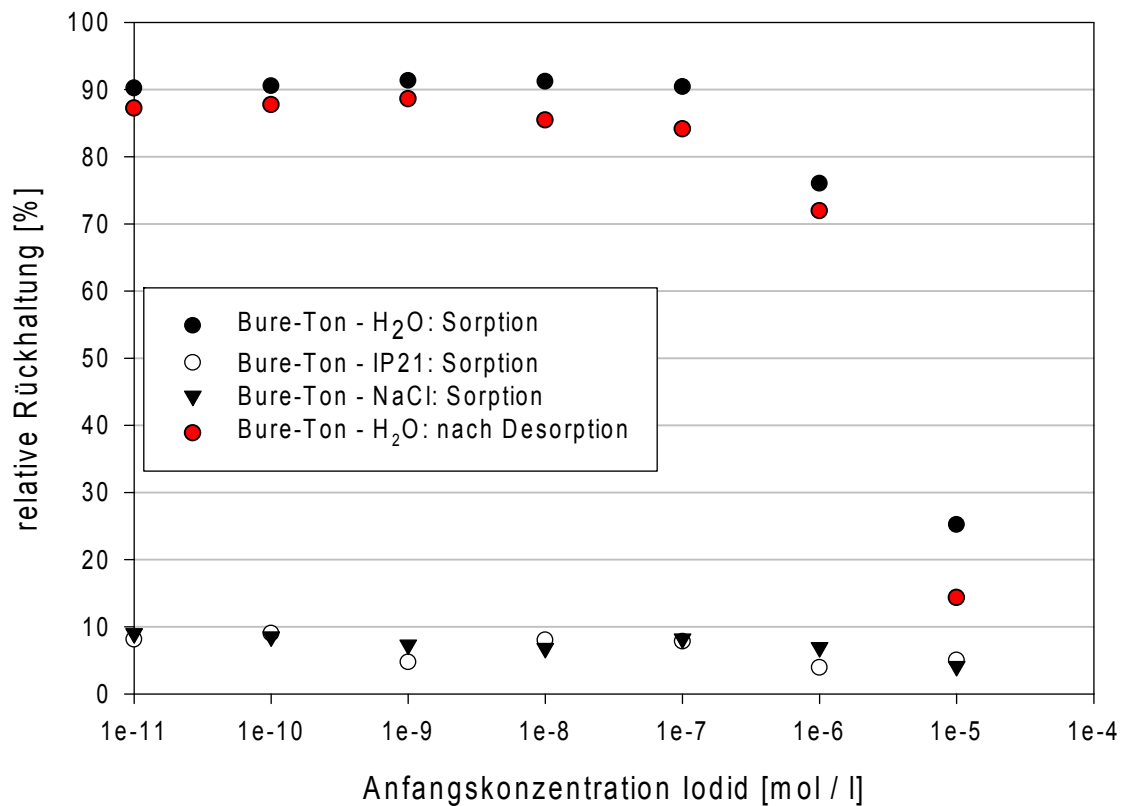


Abb. 7.2 Rückhaltung von Iodid an Bure-Ton

Der Zusammenhang zwischen Salzgehalt und Rückhaltung ist also qualitativ gleich bei gleichzeitig höheren Gesamtwerten. Dies ist umso bedeutsamer, als bei der relativ hohen Anfangskonzentration die (extrapolierten) Werte für die rel. Rückhaltung an Bure-Ton deutlich geringer ausfallen. Dies beweist nicht, dass Pyrit tatsächlich das in Bure-Ton wirksame Agens ist, rechtfertigt aber eine entsprechende Hypothese sowie weitere Versuche mit Pyrit. Die hohen Rückhaltequoten sind auch insofern bemerkenswert, als der eingesetzte Pyrit eine im Vergleich mit allen anderen hier untersuchten Sorbentien niedrige, spezifische Oberfläche aufweist (s. Tab. 7.1, S. 106).

Mit Hämatit (Abb. 7.3) wurden relative Rückhaltungen nicht über 30 % gemessen, wobei fallende Werte mit zunehmender Anfangskonzentration auch hier auf eine Sättigung der aktiven Oberfläche schließen lassen. Das Durchschreiten eines Maximums der relativen Rückhaltung kann vor dem Hintergrund experimenteller Fehler nicht als abgesichert angesehen werden, und wäre in Anbetracht der Tatsache, dass die niedrigen Iodid-An-

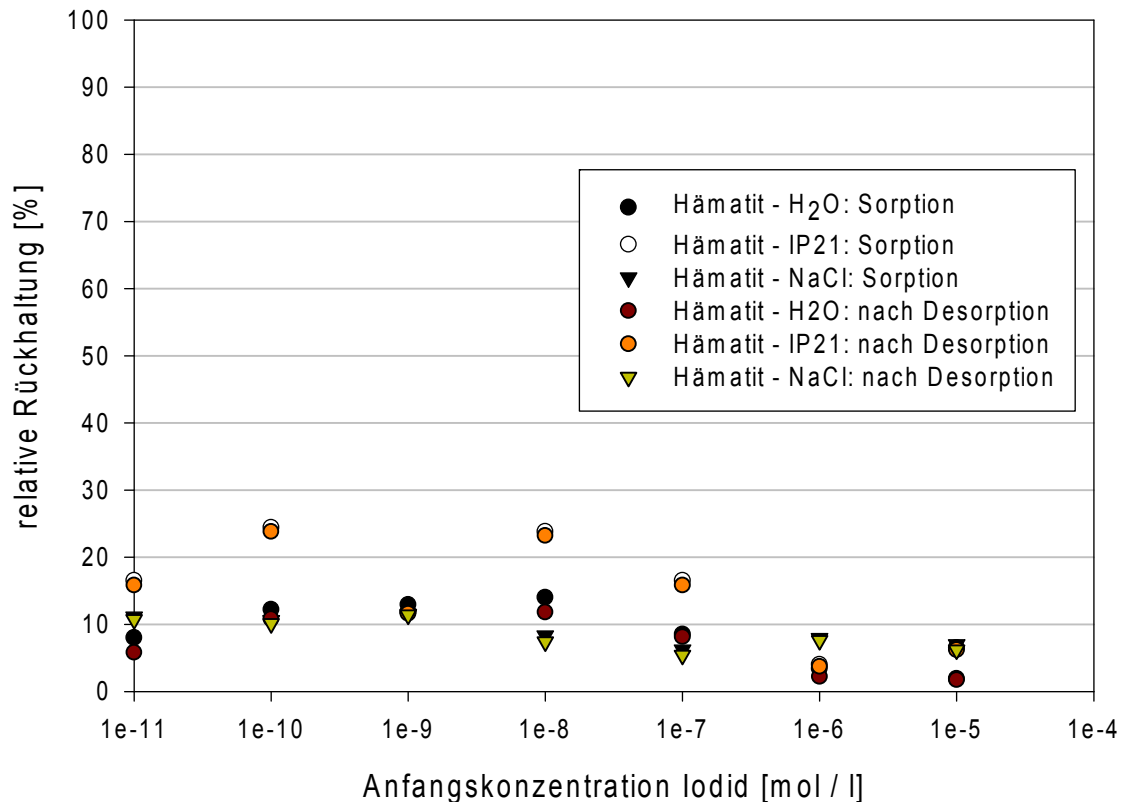


Abb. 7.3 Rückhaltung von Iodid an Hämatit

fangskonzentrationen vermutlich keine signifikante Änderung des chemischen Milieus verursacht haben (etwa pH), auch schwer zu begründen. Primäre Labordaten sind in Tab. 9.8, Seite 139 aufgeführt.

Für Iodat wurde bei einer Anfangskonzentration von 10^{-4} mol/l eine deutlich höhere Rückhaltung von 40 – 50 % gemessen. Der ebenfalls untersuchte Magnetit wies in etwa dieselbe Rückhaltung für Iodid, und wesentlich niedrigere Werte für Iodat auf. Über den Rückhaltemechanismus kann ohne weitere Untersuchungen nur spekuliert werden. Die höhere Rückhaltung des Iodats legt aber die Hypothese nahe, dass das Iod über eine Sauerstoffbrückenbindung an das Eisen des Hämatits gebunden wird, ein Mechanismus der für Iodid (ohne Oxidation) nicht vorhanden wäre. Möglicherweise könnte eine solche Reaktion als Ligandenaustauschreaktion an der (hydratisierten) Oberfläche des Hämatits interpretiert werden. Das bei dieser (hypothetischen) Reaktion von der Hämatitoberfläche freigesetzte Hydroxid-Anion müsste (bei einem hinreichenden Feststoff-Lösungs-Verhältnis) zu einem pH-Anstieg in der Lösung führen, was sich aber nur durch weitere Versuche klären ließe.

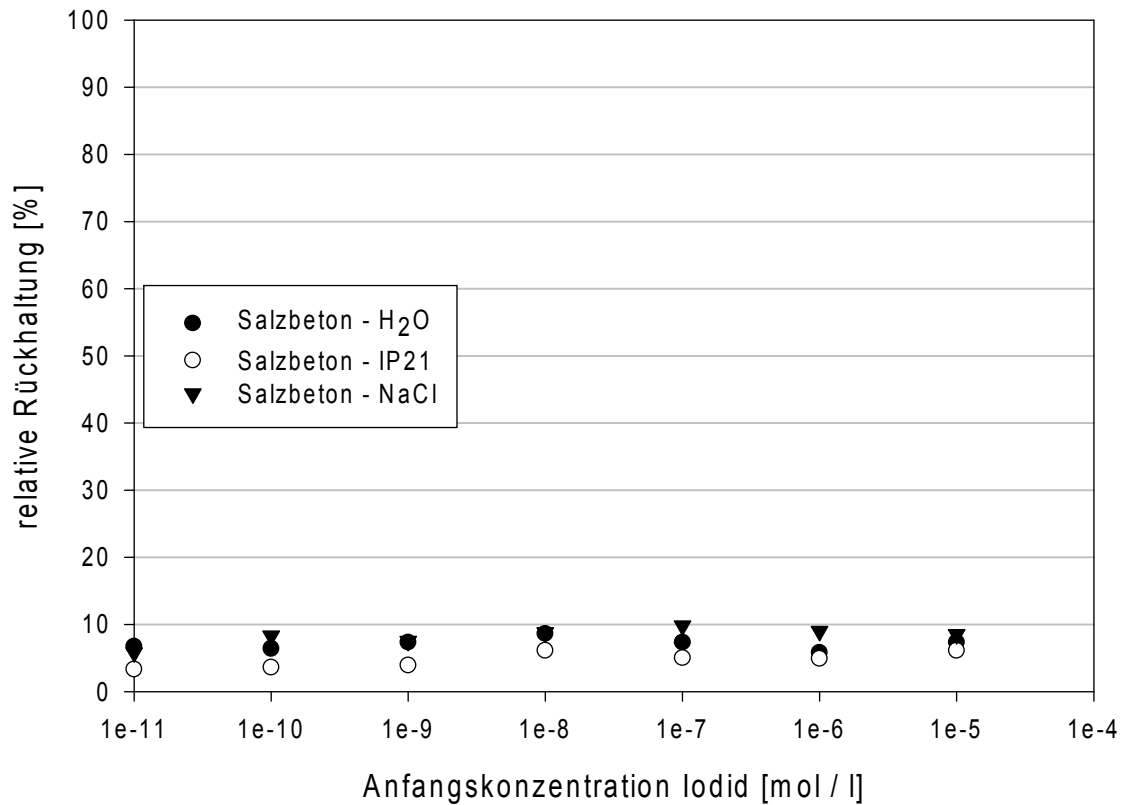


Abb. 7.4 Rückhaltung von Iodid an Salzbeton

Tab. 7.2 Vergleich der Rückhalteeigenschaften der untersuchten Materialien für Iod (+ = bessere Rückhaltung, „=“ = vergleichbare Rückhaltung, leer = keine signifikante Rückhaltung)

Iodid		Iodat
+	MX-80	
+	Bure-Ton	
=	Pyrit	=
	Hämatit	+
+	Magnetit	
	Salzbeton	
+	Flugasche	

Mit Salzbeton (Abb. 7.4, Tab. , S. 152) werden in allen Lösungen nicht-signifikante Rückhaltungen gemessen. Gleichwohl ergaben Versuche mit (im Salzbeton enthaltener) Flugasche Werte um 30 – 40 % in reinem Wasser und 5 – 20 % in den Salzlösungen. Hierzu muss angemerkt werden, dass ein Szenario „Salzbeton in reinem Wasser“ oder auch nur

„Salzbeton in niedrig mineralisiertem Wasser“ natürlich unreal ist. Der höhere Wert im Versuch mit reinem Wasser wird darauf zurückgeführt, dass es im Salzbeton durch den Kontakt mit (untersättigter) Lösung zu Auflöserscheinungen kommt, die womöglich zu einer höheren spezifischen Oberfläche führen. Im Kontakt mit IP21-Lösung kommt es im Salzbeton überdies zu komplizierten Umlöseprozessen (und damit eben auch zu Ausfällungen), die zu einer Rückhaltung des Iodids führen können.

Tab. 7.2 fasst die Sorptionsversuche mit Iod zusammen. Für jedes Sorbens ist angegeben, für welche Spezies (Iodid oder Iodat) es die günstigeren Rückhaltewerte aufwies.

Zusammenfassend lässt sich für Iodid und Iodat feststellen, dass unter hochsalinaren Bedingungen keines der untersuchten Sorbentien wirklich gut ist. Ein genauerer Blick lohnt sich aber auf ein Rückhaltesystem aus Pyrit und Hämatit.

7.3 Rückhaltung von Selen

Mit Selenit wurden sowohl an MX-80 als auch an Bure-Ton erheblich höhere Rückhaltewerte gemessen als mit Iodid an den gleichen Materialien (Abb. 7.5 und 7.6). Auffällig ist, dass wie mit Iodid am MX-80 höhere Salzgehalte zu einer höheren Rückhaltung führen als mit reinem Wasser, und dass sich dieser Trend mit Bure-Ton genau umkehrte. Primäre Labordaten für die Rückhaltung von Selenit an MX-80 und Bure-Ton sind in den Tab. (S. 153) und (S. 153) zu finden. Auffällig ist auch, dass bedeutsame Anteile des sorbierten Selenits mobilisierbar sind.

An diesem Punkt der Untersuchungen angekommen, wurde die Hypothese aufgestellt, dass die beobachtete Rückhaltung an MX-80 durch eine Mitfällung kolloidal gelöster Bestandteile des im MX-80 (etwa des darin enthaltenen Smektit) ausgelöst wurde. Kolloide sind in niedrig-salinaren Wässern (also auch in reinem Wasser) stabil, während die mit einer hohen Salzkonzentration einhergehende hohe Ionenstärke der Lösung zu einer Instabilität des Kolloids und damit dessen Ausfällung führt. Um diese Hypothese zu prüfen, wurde nochmals ein Sorptionsversuch mit reinem Wasser durchgeführt und die fehlende Rückhaltung durch Beprobung der Lösung bestätigt. Anschließend wurde der Gleichgewichtslösung kristallines NaCl zugefügt. Eine nochmalige Messung ergab danach, dass Selen aus der Lösung "verschwunden" war.

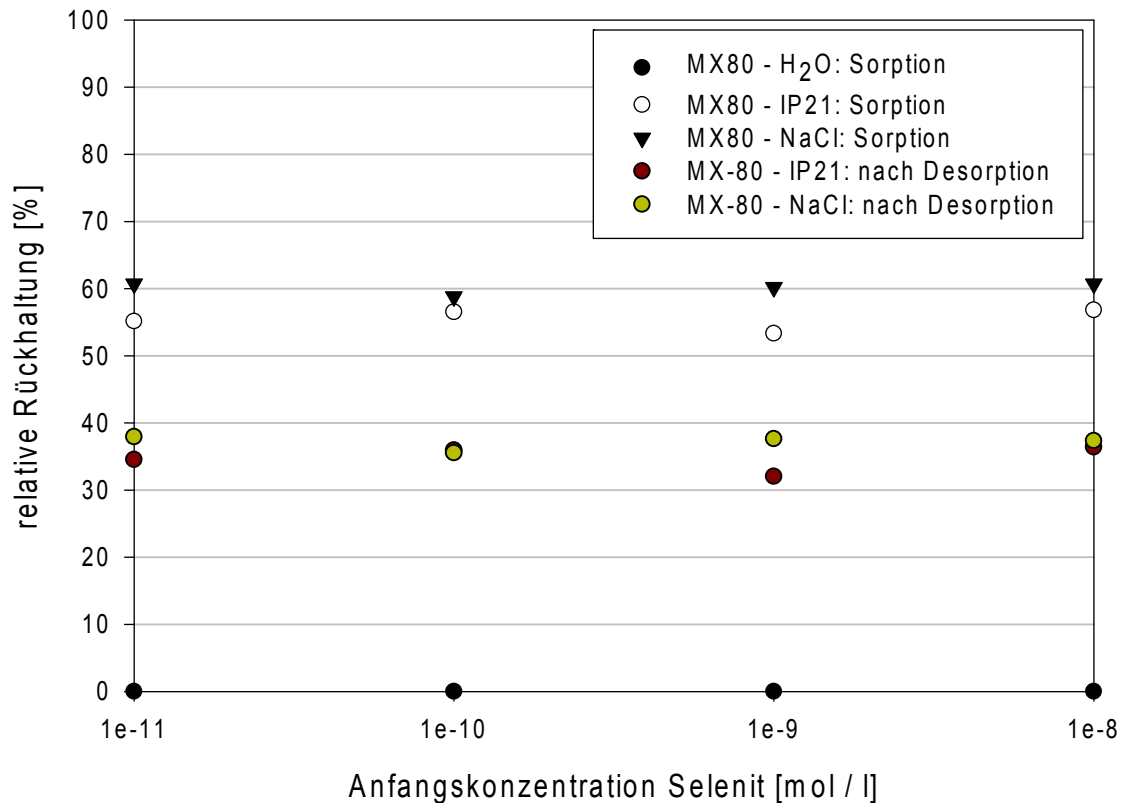


Abb. 7.5 Rückhaltung von Selenit an MX-80

Dieser Prozess der Mitfällung ist aber offensichtlich für Selenit günstiger als für Iodid. Möglicherweise ist auch hier die mit dem sauerstoffhaltigen Selenit mögliche Verbrückung mit Si-OH- oder Al-OH-Gruppen des gebildeten Schichtminerkolloids verantwortlich zu machen, die beim sauerstofflosen Iodid nicht möglich ist. Zu überprüfen wäre, ob sich eine ähnliche Reaktion mit dem ebenfalls sauerstoffhaltigen Iodat nachweisen lässt.

An Hämatit wurden mit Selenit in allen Lösungen Rückhaltequoten von über 99 % gemessen (Labordaten: Tab. , S. 154). Die Remobilisierungsrate lag bei unter einem Prozent. Mit Selenat lagen die Werte zwischen 60 und 70 %. Dieser Befund der tendenziell schwächeren Bindung des Selenats im Vergleich zum Selenit an Hämatit ergab sich bereits in anderen publizierten Arbeiten und wurde dort als Ausbildung stärkerer inner-sphere- bzw. schwächerer outer-sphere-Komplexe interpretiert. Die generell gute Bindung sowohl des Selenits als auch des Selenats ist allgemein sicherlich auf die Bildung sauerstoffüberbrückter Verbindungen zwischen Eisen und Selen zurückzuführen. An Magnetit wurden (aus einer Lösung mit einer Anfangskonzentration von 10^{-4} mol/l) mit Selenit ungleich niedrigere Rückhaltequoten zwischen 10 und 50 % gemessen, mit Selenat

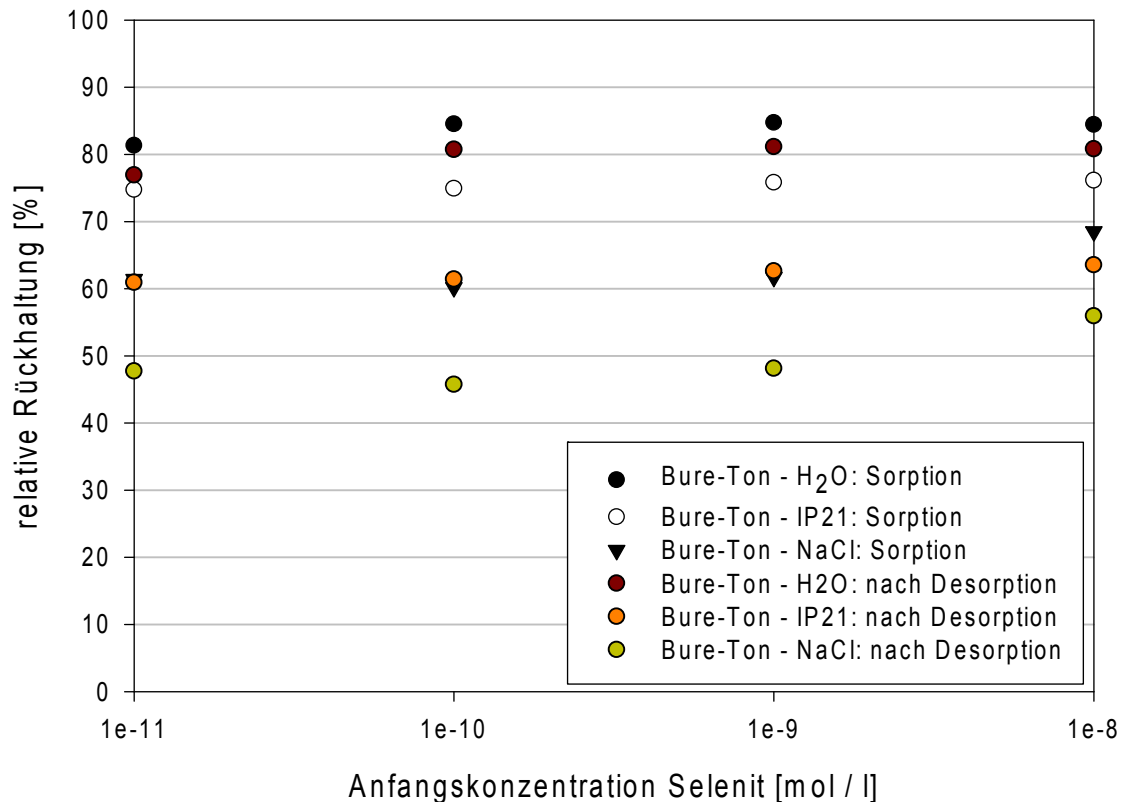


Abb. 7.6 Rückhaltung von Selenit an Bure-Ton

hingegen zwischen 90 und 99 %. D. h., Selenit wird an Hämatit besser gebunden, Selenat hingegen an Magnetit. Magnetit weist eine im Vergleich mit Hämatit um den Faktor 3 niedrigere spezifische Oberfläche auf, was allerdings nicht die unterschiedliche Reihenfolge der sorptiven Eigenschaften für Selenit und Selenat an beiden Materialien erklärt. Zur Aufklärung dieses Befundes wären weitere Versuche notwendig.

An Salzbeton wurden mit Selenit relativ hohe Rückhaltequoten gemessen (Labordaten: Tab. , Seite 154). Der hohe Wert für reines Wasser lässt sich interpretieren, wie beim Iodid geschehen, und ist für reale Systeme nicht von Relevanz. Die generell höhere Rückhaltung als beim Iodid lässt sich mit Umlöseprozessen im Salzbeton im Kontakt mit Salzlösung erklären. Die Rückhaltung von Selenit kann als Folge von Mitfällungsprozessen mit Sulfaten interpretiert werden. Als reaktives Agens wurde auch in diesem Fall isolierte Flugasche als Sorbens untersucht, mit dem Ergebnis, dass sowohl Selenit als auch Selenat zu ca. 99 % zurückgehalten werden. Dies ist ein höherer Wert als mit Salzbeton, und er wurde wiederum mit einer sehr hohen Anfangskonzentration von 10^{-4} mol/l erzielt.

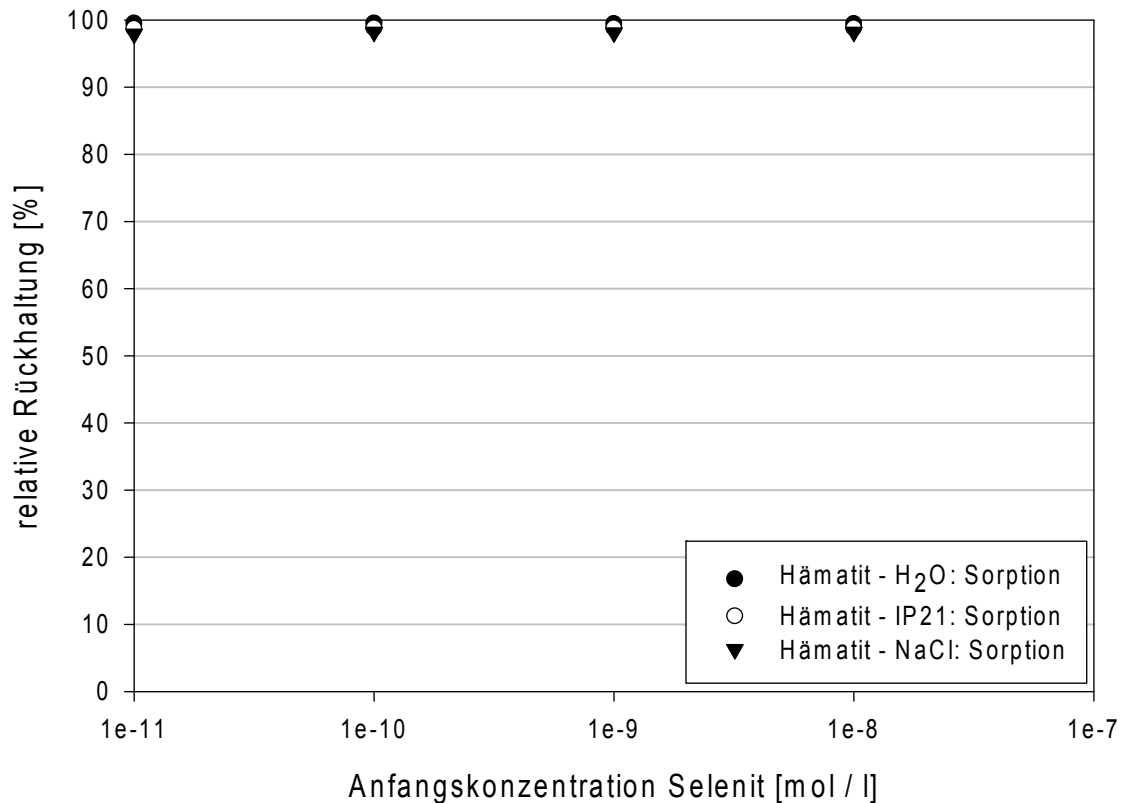


Abb. 7.7 Rückhaltung von Selenit an Hämatit

Tab. 7.3 fasst die Sorptionsversuche mit Selen zusammen. Für jedes Sorbens ist angegeben, für welche Spezies (Iodid oder Iodat) es die günstigeren Rückhaltewerte aufwies.

Anzumerken ist, dass ein immer noch laufender Langzeitversuch darauf hindeutet, dass Selenat im Kontakt mit Anhydrit und IP21-Lösung in nennenswertem Umfang aus der Lösung entfernt zu werden scheint. Ein erster, und vorerst nicht belastbarer Wert liegt bei ca. 85 % des in Lösung befindlichen Inventars. Wir erklären dies nicht mit einer Oberflächen-Sorption des Selenats, sondern mit dessen allmählichen Einbau an Stelle von Sulfat in das Kristallgitter von Anhydrit. Das chemisch sehr ähnliche Verhalten von Selenat und Sulfat begünstigt einen solchen Einbau; Selenit wird erwartungsgemäß in geringerem Umfang eingebaut.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass sich für die Rückhaltung von Selenit und Selenat ein genauerer Blick auf eine Mischung aus Hämatit und Magnetit lohnen könnte. Der mit Anhydrit laufende Langzeitversuch steht weiter unter Beobachtung. Flugasche scheint sowohl für Selenit als auch für Selenat ein aussichtsreicher Kandidat zu sein.

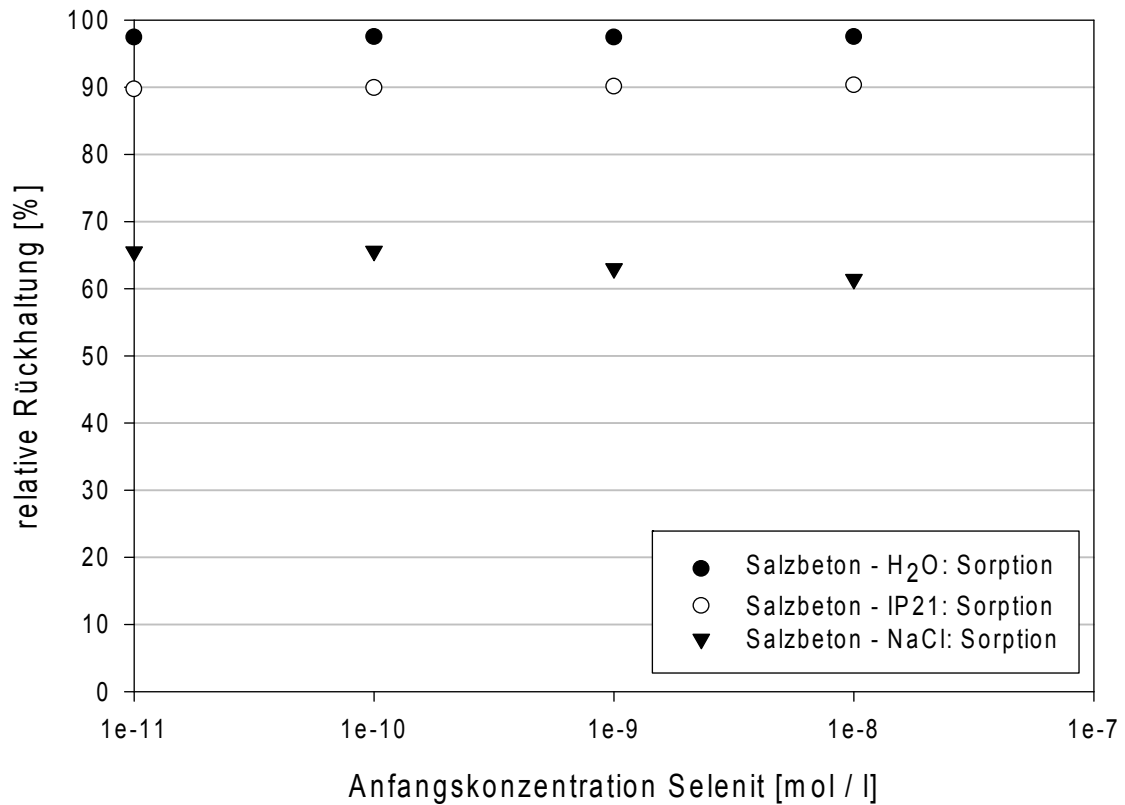


Abb. 7.8 Rückhaltung von Selenit an Salzbeton

Tab. 7.3 Vergleich der Rückhalteeigenschaften der untersuchten Materialien für Selen(+ = bessere Rückhaltung, „=“ = vergleichbare Rückhaltung, leer = keine signifikante Rückhaltung)

Selenit		Selenat
=	MX-80	=
=	Bure-Ton	=
+	Pyrit	
+	Hämatit	
	Magnetit	+
+	Salzbeton	
=	Flugasche	=

8 Zusammenfassung und Schlussfolgerungen

Alle Sorptionsexperimente wurden nicht, wie in der Literatur üblich, mit gleichen Sorbens-Einwaagen oder konstanten Festoff-Volumenverhältnissen durchgeführt, sondern mit konstanten Volumen-Volumen-Verhältnissen: In jedem Experiment standen den gelösten Stoffen identische Sorbens-Volumina zur Verfügung. Dadurch können die Rückhaltequoten der einzelnen Experimente direkt miteinander verglichen werden. Interessant sind jene Sorbentien, die bei gleichem Schüttvolumen – und dies wäre wohl auch das Volumen, das sie als Verfüllmasse im Nahfeld eines Endlagers einnehmen – den größten Schadstoffanteil zu binden vermögen.

Die Sorptionsmessungen ergaben aussichtsreiche Kandidatenmaterialien für die Rückhaltung von Iod und Selen unter endlagerrelevanten Bedingungen. Für Iodid/Iodat lohnt sich die weitere Untersuchung einer Mischung Pyrit/Hämatit, für Selenit/Selenat eignet sich möglicherweise Hämatit/Flugasche. Berücksichtigt man, dass die genannten Kontaminanten nicht isoliert voneinander, sondern gemeinsam in Lösung auftreten, bietet sich als Material für weitere Untersuchungen also eine Mischung aus Pyrit, Hämatit und Flugasche an. Solche Untersuchungen müssten auch den Rückhaltemechanismus zum Gegenstand haben, um eine Modellierung der erzielten Ergebnisse zu ermöglichen.

Auf Grundlage einer intensiven Literaturlauswertung und einer Vielzahl eigener Messungen konnte ein konsistenter und weitgehend vollständiger Parametersatz zur Beschreibung der Aktivitätskoeffizienten der Ionen Iodid, Selenit, Hydrogenselenit und Selenat in Lösungen der ozeanischen Salze entwickelt werden. Die Übereinstimmung zwischen gemessenen und berechneten Werten wie Löslichkeiten oder Wasseraktivitäten ist in den meisten Fällen gut bis sehr gut.

Für einige relevante Teilsysteme und Wechselwirkungen konnten bis zum Vorhabensende keine ausreichend verlässlichen Daten gewonnen werden. Ergänzende Messungen sind insbesondere in den Systemen $\text{NaCl-Na}_2\text{SeO}_4\text{-H}_2\text{O}$ und $\text{MgCl}_2\text{-MgSeO}_3\text{-H}_2\text{O}$ angezeigt. Weiterhin fehlen noch Daten für Hydrogenselenit in sulfatischen Lösungen.

Löslichkeitsmessungen in gemischten Sulfat/Selenat-Systemen zeigten, dass weder Selenit noch Selenat in als feste Lösung in Erdalkali- oder Alkalisulfaten eingebaut wird. In Salzformationen vorliegende Sulfate entfalten also keinen Rückhalteeffekt. Ob eine analoge Aussage auch für Selenite zutrifft, wäre noch zu klären.

Literatur

- [1] Acheson, D. T. (1965): Vapor pressures of saturated aqueous solutions, from: Humidity and Moisture : Measurement and Control in Science and Industry. Vol.3: Fundamentals and Standards / Arnold Wexler [Hrsg.] (521-530).
- [2] Afonickin O. V. und Gajdukova T. I. (1975): Rastvorimost' solej v sistemach NaCl-FeCl₂-H₂O i MgCl₂-FeCl₂-H₂O, Trudy Vsesoyuz. Nauch.-Issledovatel Inst. Galurgii, Ministersvo Khim. (74), 30-34.
- [3] Agaev, A. I. (1960): Izotermy rastvorimosti udel'nogo vesa i vjazkosti sistemy Na₂SO₄-NaI-H₂O pri 15, 25, 45, 60 i 80°, Azerb. Chim. Žur. (No. 5), 87-92.
- [4] Agaev, A. I.; Gasanov, I. A. (1962): Učen. Zap. Azerbajdžansk. Gos. Univ. Ser. Fiz.-Mat. i Chim. Nauk No. 4, 123-6. Original nicht beschaffbar. Zitiert in Kogan et al. (1969).
- [5] Allard, B.; Torstenfelt, B.; Andersson, K.; Rydberg, J. (1980): Possible retention of iodine in the ground, Scientific Basis for Nuclear Waste Management (2), 673-680.
- [6] Amadori, M.; Pampanini G. (1911): Sulla capacità degli alogenuri potassici di dare soluzioni solide, in rapporto colla temperatura, Rendiconti ([11] 20), 473-480.
- [7] Apelblat, A.; Korin, E. (1998): Vapor pressures of saturated aqueous solutions of ammonium iodide, potassium iodide, potassium nitrate, strontium chloride, lithium sulphate, sodium thiosulphate, magnesium nitrate, and uranyl nitrate from T = (278 to 323) K, J. Chem. Thermodyn. (30), 459-471.
- [8] Archer, D. G. (1999): Thermodynamic properties of the KCl+H₂O system, J. Phys. Chem. Ref. Data (28,1), 1-17.
- [9] Bagg, J.; Rechnitz, G. A. (1973): Activity Measurements at High Ionic Strengths Using Halide-Selective Membrane Electrodes, Anal. Chem. (45), 271-277.

- [10] Balistrieri, L. S.; Chao, T. T. (1987): Selenium adsorption by goethite, *Soil Sci. Soc. Am. J.* (51,5), 1145-1151.
- [11] Balistrieri, L. S.; Chao, T. T. (1990): Adsorption of selenium by amorphous iron oxyhydroxide and manganese dioxide, *Geochim. Cosmochim. Acta* (54,3), 739-751.
- [12] Barcza, L.; Sillen, L. G. (1971): Equilibrium Studies of Polyanions, *Acta Chem. Scand.* (25), 1250-1259.
- [13] Barnhisel, R. I.; Bertsch, P. M. (1989): Chlorites and hydroxy-interlayered vermiculite and smectite. In: *Minerals in Soil Environments* (2nd edition). J. B. Dixon and S. B. Weed (eds.), Soil Science Society of America Book Series No. 1, Soil Science Society of America, Madison, Wisconsin, 729-788.
- [14] Biron, Je. V.; Mal'čevskij, S. P. (1908): Izmenenie točki prevraščeniya glauberovoj soli tret'im telom, *Zurn. Russ. Fiz-chem. Obšč. St.-Peterb. Univ.* (40), 1619-1635.
- [15] Bird, G. W.; Lopata, V. J. (1980): Solution interaction of nuclear waste anions with selected geological materials, *Scientific Basis for Nuclear Waste Management* (2), 419-426.
- [16] Blum, H. (1933): Die Kristallstruktur des wasserfreien Magnesiumjodids und Calciumjodids, *Z. Phys. Chem.* (B22), 298.
- [17] Boeke, H. E. (1908): Über das Krystallisationsschema der Chloride, Bromide, Jodide von Natrium, Kalium und Magnesium, sowie das Vorkommen des Broms und das Fehlen von Jod in den Kalisalzlagertstätten, *Z. Krist.* (45), 346-391.
- [18] Braitsch, O. (1962) Entstehung und Stoffbestand der Salzlagerstätten. Springer-Verlag, Berlin.
- [19] Bruner, L.; Zawadzki, J. (1910): Berichtigung zu der Arbeit: "Über die Gleichgewichte bei der Schwefelwasserstofffällung der Metalle", *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* (67), 454-455.

- [20] Buketov, E. A.; Ugorec, M. Z.; Pašikin, A. S. (!) (1964): O proizvedenii rastvorivosti i entropii sulfidov. Selenidov i telluridov, Žurn. Neorg. Chim. (9), 526-529.
- [21] Carr, D. S.; Harris, B. L. (1949): Solutions for Maintaining Constant Relative Humidity, Ind. Eng. Chem. (41), 2014-2015.
- [22] Christov, C. (1997): Thermodynamics of the formation of solid solutions of the type (Me,Me')SeO₄·6H₂O where Me and Me' denotes Mg, Co, Ni or Zn from aqueous solutions, J. Chem. Thermodyn. (29), 481-48.
- [23] Christov, C.; Ojkova, T.; Mihov, D. (1998): Thermodynamic study of (m₁ Na₂SeO₄ + m₂ NiSeO₄)(aq), where m denotes molality, at the temperature 298.15 K, J. Chem. Thermodynamics (30), 73-79.
- [24] 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.
- [25] Collet H. (1949) Étude dans l'eau, à la température de 20°C., du système quaternaire (SeO₄)₃Al₂+3SO₄Na₂ = (SO₄)₃Al₂+3SeO₄Na₂. Compt. rend. hebdo-madaires (228), 1122-1124.
- [26] Čuchlancev, V. G. (1956): Proizvedenie rastvorivosti selenitov nekotorych metallov, Žurn. Neorg. Chim. (1), 2300-2305.
- [27] D'Ans, J. (1933): Die Lösungsgleichgewichte der Systeme der Salze ozeanischer Salzablagerungen. Verlagsgesellschaft für Ackerbau, Berlin.
- [28] Davis, J. A.; Leckie, J. O. (1980): Surface ionization and complexation at the oxide/water interface. 3. Adsorption of anions, J. Coll. Interf. Sci. (74,1), 32-43.
- [29] Diesnis, M. (1935): Sur la détermination des états hygrométriques critiques., Bull. Soc. Chim. Fr. ([5] 2), 1901-1907.

- [30] Diesnis, M. (1937): Contribution a l'étude de la déliquescence et de l'efflorescence. Détermination des états hygrométriques critiques, Ann. Chim. (Paris) [11] (7), 5-69.
- [31] Elrashidi, M. A.; Adriano, D. C.; Workman, S. M.; Lindsay, W. L. (1987): Chemical equilibria of selenium in soils: A theoretical development, Soil Science (144,2), 141-152.
- [32] Essington, M. E. (1988): Estimation of the standard free energy of formation of metal arsenates, selenates, and selenites, Soil Sci. Soc. Am. J. (52), 1574-1579.
- [33] Filippov, V. K.; Čarikova, M. V. (1989): Die Anwendung der Pitzer-Gleichung für die Berechnung der Phasengleichgewichte im quaternären System Na^+ , NH_4^+ || Cl^- , SO_4^{2-} - H_2O bei 25 °C, Z. Phys. Chem. (270), 49-57.
- [34] Filippov, V. K.; Fedorov, Yu. A. (1984) Using the Pitzer equations to calculate the solubility diagrams of systems conforming to the Zdanovskii rule, Dokl. Akad. Nauk (273), 876-879.
- [35] Fried, S.; Friedman, A. M.; Cohen, D.; Hines, J. J.; Strickert, R. G. (1978): The migration of long-lived radioactive processing wastes in selected rocks. Annual report to the office of waste handling project AN0115A FY 1977.
- [36] Fuhrmann, M.; Bajt, S.; Schoonen, M. A. A. (1998): Sorption of iodine on minerals investigated by X-ray absorption near edge structure (XANES) and ^{125}I tracer sorption experiments, Appl. Geochem. (13), 127-141.
- [37] Ghosh, M. M.; Cox, C. D.; Yuan-Pan, J. R. (1994): Adsorption of selenium on hydrous alumina, Environ. Prog. (13,2), 79-88.
- [38] Goldberg, R. N.; Nuttall, R. L. (1978): Evaluated activity and osmotic coefficient for aqueous solutions: the alkaline earth metal halides, J. Phys. Chem. Ref. Data (1), 263-310.
- [39] Guillaume, M. (1972): Contribution a l'étude du comportement de quelques radioéléments sur oxyde ferrique, Analusis (1), 467-474.

- [40] Hagemann, S. (1999): Thermodynamische Eigenschaften des Bleis in Lösungen der ozeanischen Salze, Dissertation, Technische Universität Braunschweig.
- [41] Hakem, N.; Fourest, B.; Guillaumont, R.; Marmier, N. (1996): Sorption of iodine and cesium on some mineral oxide colloids, *Radiochimica Acta* (74), 225-230.
- [42] Haq, Z.; Bancroft, M.; Fyfe, W. S.; Bird, G.; Lopata, V. J. (1980): Sorption of iodide on copper, *Environ. Sci. Technol.* (14,9), 1106-1110.
- [43] Harvie, C. E.; Moeller, N.; Weare, J. H. (1984): The prediction of mineral solubilities in natural waters: The Na-K-Mg-Ca-Cl-SO₄-OH-HCO₃-CO₃-CO₂-H₂O system to high ionic strengths at 25 °C, *Geochim. Cosmochim. Acta* (44), 723-751.
- [44] Hasegawa, Y. (1969): Some Observations of the water Activity in Uni-uni Valent Electrolyte Solutions, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* (42), 1429-1431.
- [45] Hayes, K. F.; Papelis, C.; Leckie, J. O. (1988): Modeling ionic strength effects on anion adsorption at hydrous oxide/solution interfaces, *J. Coll. Interf. Sci.* (125,2), 717-726.
- [46] He, J. Z.; De Christofaro, A.; Violante, A. (1999): Comparison of adsorption of phosphate, tartrate, and oxalate on hydroxo aluminium montmorillonite complexes, *Clays Clay Min.* (47,2), 226-233.
- [47] Herbert, H.-J.; Moog, H. C.; Hagemann, S. (1999): Experimentelle Untersuchungen und geochemische Modellierung zum Verhalten schwermetallhaltiger chemisch-toxischer Abfälle in Untertagedeponien in Salzformationen, Gesellschaft für Anlagen- und Reaktorsicherheit mbH, Abschlußbericht zum Vorhaben Nr. 02 C 0475 8.
- [48] Hill, A. E.; Willson, H. S.; Bishop, J. A. (1933): Ternary Systems. XVII. Sodium Iodide, Potassium Iodide and Water. XVIII. Sodium Iodide, Sodium Iodate and Water, *J. Am. Chem. Soc.* (55), 520-526.
- [49] Hill, A. E.; Soth, G. C.; Ricci, J. E. (1940): Some further solid solutions of picromerites, at 25°, *J. Am. Chem. Soc.* (62,10), 2717-2723.

- [50] Hingston, F. J. (1981): A review of anion adsorption, aus: M. A. Anderson, A. J. Rubin (eds.): Adsorption of Inorganics at Solid-Liquid Interfaces. Collingwood: Ann Arbor Science, 51-90.
- [51] Hingston, F. J.; Posner, A. M.; Quirk, J. P. (1968): Adsorption of Selenite by Goethite, Adv. Chem. Ser., in: Adsorption from Aqueous Solution, Advances in Chemistry Series No. 79 (Washington, D.C.: American Chemical Society), 82-90.
- [52] Huie, Z.; Jishu, Z.; Lanying, Z. (1988): Sorption of radionuclides technetium and iodine on minerals, Radiochimica Acta (44/45), 143-145.
- [53] Hurlen, T. (1981): Ion Activities of Alkali-Metal Iodides in Aqueous Solution, Acta Chem. Scand. (A35), 457-465.
- [54] Jakli, G.; van Hook, W. A. (1972): Osmotic coefficients of aqueous solutions of NaBr, NaI, KF, and CaCl₂ between 0° and 90°C, J. Chem. Eng. Data (17,3), 348-355.
- [55] Janitzki, J. (1932): Über die selenigsauren Salze des Natriums und des Kaliums, Z. Anorg. Allg. Chem. (205), 49-75.
- [56] Kim, H.-T.; Frederick Jr., W. J. (1988): Evaluation of Pitzer Ion Interaction Parameters of Aqueous Mixed Electrolyte Solutions at 25 °C. 1. Single Salt Parameters, J. Chem. Eng. Data (33), 177-184.
- [57] Kloprogge, J. T. (1998): Synthesis of smectites and porous pillared clay catalysts: A review, Journal of Porous Materials (5,1), 5-41.
- [58] Kogan, V. G.; Ogorodnikov, S. K.; Kafarov, V. V. (1969): Spravočnik po rastvorivosti. Tom III. Trojnye i mnogokomponentnye sistemy, obrazovannye neorganiceskimi veščestvami, Izdatel'stvo Nauka Leningrad, 1969.
- [59] Koren, D. W.; Gould, W. D.; Lortie, L. (1992): Selenium removal from waste water, Waste Process. Recycl. Min. Metall. Ind., Proc. Int. Symp., 171-182.

- [60] Kuan, W.-H.; Lo, S.-L.; Wang, M. K.; Lin, C. F. (1998): Removal of Se(IV) and Se(VI) from water by aluminum-oxide-coated sand, *Water Res.* (32,3), 915-923.
- [61] Kumok, V. N.; Batyreva, V. A. (1990): Interpretation of the solubility diagram of selenate systems at 25 °C, *Russ. J. Inorg. Chem.* (35,10), 1514-1517.
- [62] Ksenzenko, V. I.; Stasinevič, D. S. (1995): *Chimija i tehnologija broma, ioda i ich soedinenij.* Chimija, Moskva.
- [63] Lefèvre, G.; Alnot, M.; Ehrhardt, J. J.; Bessière, J. (1999): Uptake of iodide by a mixture of metallic copper and cupric compounds, *Environmental Science and Technology* (33), 1732-1737.
- [64] Leshchinskaya, Z. L.; Selivanova, N. M. (1966): Thermodynamic Properties of Magnesium Selenites, *Russ. J. Inorg. Chem.* (11/2), 143-145.
- [65] Linke, W. F. (1965): *Solubilities. Inorganic and metal compounds. Volume II.* K-Z., from: American Chemical Society, Washington.
- [66] Marchant, W. N.; Dannenberg, R. O.; Brooks, P. T. (1978): Selenium Removal from Acidic Waste Water using Zinc Reduction and Lime Neutralization, Report on Investigations RI-8312.
- [67] Masson, M. R. (1986): Sulfites, selenites and tellurites, *Solubility Data Ser.* (26), 348-402.
- [68] Menšutkin, B. N. (1904): Ob efiratach galoidnych soedinenij magnija, *Zurn. Russ. Fiz.-Chim. Obšč. St. Peterburg. Univ.* (35), 610-623.
- [69] Menšutkin, B. N. (1905): Ob efiratach galogidnych soedinenii magnija, *Žurn. Russ. Fiz.-Chim. Obšč. St. Peterburg. Univ.* (37), 1161-1185.
- [70] Menshutkin, B. N. (1907): Über die Molekularverbindung des Brom- und Jodmagnesiums mit Aldehyden, Ketonen und Acetalen, *Z. Anorg. Chem.* (53), 26-27.

- [71] Meyer, J.; Aulich, W. (1928): Zur Kenntnis der Doppelsalze der Selensäure, Z. Anorg. Ch. (172), 321-343.
- [72] McKinley, I. G.; Scholtis, A. (1992): Compilation and comparison of radionuclide sorption databases used in recent performance assessments, aus: Radionuclide Sorption from the Safety Evaluation Perspective, Proceedings of an NEA Workshop, Interlaken Switzerland, 16-18 October 1991, 21-55.
- [73] Miller, M. L.; Sheridan, C. L. (1956): Concentrated Salt Solutions. I. Activity Coefficient of Sodium Thiocyanate, Sodium Iodide and Sodium Perchlorate at 25 °C, J. Phys. Chem. (60), 184-186.
- [74] Molinard, A.; Peeters, K. K.; Maes, N.; Vansant, E. F. (1994): Restoring the cation exchange capacity of alumina pillared montmorillonite through modification with ammonium, Process Technol. Proc., 445-454.
- [75] Moog, H. C.; Hagemann, S. (2004): 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, Abschlußbericht zu einem aus Mitteln des Bundesministeriums für Wirtschaft und Technologie (BMWA) geförderten Vorhaben, Fördernummer 02 E 9138 4, ISBN 3-931995-63-1.
- [76] Music, S.; Šipalo-Žuljević, J.; Wolf, R. H. H. (1979): Radiochemical study of the sorption of iodide and iodate on aluminium(III) hydroxide precipitate, Isotopenpraxis (15,4), 93-96.
- [77] Mukimov S., Grebenščikova N., Kapkaeva F. (1947) Bjull. Akad. Nauk Uzbek. SSR (11), 4. Original nicht beschaffbar. Zitiert in Kogan et al. (1969).
- [78] Nowak, E. J. (1979): Radionuclide sorption and migration studies of getters for backfill barriers, Sandia National Laboratories, Report (SAND-79-1110).
- [79] Nowak, E. J. (1983): Diffusion of radionuclides in brine-saturated backfill barrier materials, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. (15), 735-744.

- [80] Ojkova, T.; Staneva, D. (1989): Wasseraktivität und Aktivitätskoeffizienten in binären Lösungen von Zink-,Magnesium-, Kobalt-, Nickel- und Kupferselenaten, Z. Phys. Chem. (Leipzig) (270,3), 628-632.
- [81] Oscarson, D. W.; Miller, H. G.; Watson, R. L. (1986): The potential effectiveness of mercury minerals in decreasing the level of iodine-129 in a nuclear fuel waste disposal vault, Nuclear and Chemical Waste Management (6), 151-157.
- [82] Patil, K. R.; Tripathi, A. D.; Pathak, G.; Katti, S. S. (1991): Thermodynamic properties of aqueous electrolyte solutions. 2. Vapor pressure of aqueous solutions of NaBr, NaI, KCl, KBr, KI, RbCl, CsCl, CsBr, CsI, MgCl₂, CaCl₂, CaBr₂, CaI₂, SrCl₂, SrBr₂, SrI₂, BaCl₂, and BaBr₂, J. Chem. Eng. Data (36), 225-230.
- [83] Pearce, J. N.; Taylor, M. D.; Bartlett, R. M. (1928): The vapor pressures of aqueous solutions of potassium iodide and sodium bromide at 25 °C, J. Am. Chem. Soc. (50), 2951-2958.
- [84] Pitzer, K. S. (1973): Thermodynamics of electrolytes. I. Theoretical basis and general equations, J. Phys. Chem. (77,2), 258-277.
- [85] Pitzer, K. S.; Mayorga, G. (1973): Thermodynamics of electrolytes. II. Activity and osmotic coefficients for strong electrolytes with one or both ions univalent, J. Phys. Chem. (77,19), 2300-2308.
- [86] Pitzer K. S. (1991) Activity Coefficients in Electrolyte Solutions. 2nd edition, CRC Press.
- [87] Pohlandt-Watson, C.; Graham, S. M.; Brackenbury, K. F. G. (1990): Fly ash as an adsorbent or precipitation agent in the removal of ionic species from solution, Report, MINTEK, No. M352D, Council for Mineral Technology, 200 Hans Strijdom Drive, Randburg, South Africa.
- [88] M. Pourbaix (1974): Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions, National Association of Corrosion Engineers, Houston, Texas, USA.

- [89] Rard, J. A. (1983): Isopiestic determination of the osmotic coefficients of aqueous H_2SO_4 at 25 °C, *J. Chem. Eng. Data* (28), 384-387.
- [90] Rard, J. A.; Clegg, S. L. (1997): Critical evaluation of the thermodynamic properties of aqueous calcium chloride. 1. Osmotic and activity coefficients of 0-10,77 mol.kg⁻¹ aqueous calcium chloride solutions at 298.15 K and correlation with extended Pitzer ion-interaction models, *J. Chem. Eng. Data* (42), 819-849.
- [91] Rard, J. A.; Habenschuss, A.; Spedding, F. H. (1976): A review of the osmotic coefficients of aqueous H_2SO_4 at 25 °C, *J. Chem. Eng. Data* (21,3), 374-379.
- [92] Ricci, J. E. (1936): The Ternary Systems $\text{KI-K}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ and $\text{NaI-Na}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$, *J. Am. Chem. Soc.* (58), 1077-1079.
- [93] Ricci, J. E.; Yanick, N. S. (1936): The ternary system $\text{NaCl-NaI-H}_2\text{O}$, *J. Am. Chem. Soc.* (58), 313-315.
- [94] Riebe, B.; Dultz, S.; Bors, J. (1998): Einfluss der Tensidanlagerung an aufweitbare Dreischichtsilikate auf die Adsorption von Radionukliden, *Mitteilungen der Deutschen Bodenkundlichen Gesellschaft* (88), 225-228.
- [95] Ripan, R.; Vericeanu, G. (1968): Determinarea Produsului de Solubilitate al unor Seleniti Pe Cale Conductometrica, *Studia Universitatis Babes-Bolyai Cluj* (13), 31-37.
- [96] Robinson, R. A. (1935): The Activity Coefficients of the Alkali Bromides and Iodides in Aqueous Solution from Vapor Pressure Measurements, *J. Am. Chem. Soc.* (57), 1161-1164.
- [97] Robinson, R. A. (1942): A thermodynamic study of bivalent metal halides in aqueous solution. Part IX. The activity coefficients of some alkaline earth metal bromides and iodides, *Trans. Faraday Soc.* (38), 445.
- [98] Robinson, R. A.; Stokes, R. H. (1940): A thermodynamic study of bivalent metal halides in aqueous solution. Part I. The activity coefficients of magnesium halides at 25 °C, *Trans. Faraday Soc.* (36), 733-734.

- [99] Robinson, R. A.; Wilson, J. M. (1940): A thermodynamic study of bivalent metal halides in aqueous solution. Part III. The activity coefficients of potassium and cadmium iodide at 25 °C, *Trans. Faraday Soc.* (36), 738-740.
- [100] Sabbah, R.; Perinet, G. (1966): Préparation, comportement thermique et identification aux rayons X des sélénites de potassium obtenus par voie aqueuse, *J. Chim. Phys.*, 332-336.
- [101] Sager, M. (1993): Selenium occurrence and ecology, *Stud. Environ. Sci.* (55), 459-473.
- [102] Sazarashi, M.; Ikeda, Y.; Seki, R.; Yoshikawa, H. (1994): Adsorption of I ions on minerals for 129I waste management, *Journal of Nuclear Science and Technology* (31), 620-622.
- [103] Sazarashi, M.; Ikeda, Y.; Seki, R.; Yoshikawa, H.; Takashima, Y. (1995): Adsorption behavior of I- ions on minerals for geologic disposal of 129I wastes, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, 1037-1043.
- [104] Schreinemakers, F. A. H. (1893): Graphische Ableitungen aus den Lösungsisothermen eines Doppelsalzes und seiner Komponenten und mögliche Formen der Umwandlungskurve, *Z. Phys. Chem.* (11), 75.
- [105] Seby, F.; PotinGautier, M.; Giffaut, E.; Donard, O. F. X. (1998): Assessing the speciation and the biogeochemical processes affecting the mobility of selenium from a geological repository of radioactive wastes to the biosphere, *Analusis* (26,5), 193-198.
- [106] Séby, F.; Potin-Gautier, M.; Giffaut, E.; Borge, G.; Donard, O.F.X (2001): A critical review of thermodynamic data for selenium species at 25 °C, *Chem. Geol.* (171), 173-194.
- [107] Selivanova, N. M.; Sobol, L. G.; Gorokhov, V. K. (1971): The sodium selenate - selenic acid - water system at 25 °C, *Russ. J. Inorg. Chem.* (16,10), 1491-1493.

- [108] Serezhkina, L. B.; Serezhkin, V. N. (1984): The $\text{MgSeO}_4\text{-UO}_2\text{SeO}_4\text{-H}_2\text{O}$ system at 25 °C, Russ. J. Inorg. Chem. (29,3), 459-460.
- [109] Sharmasarkar, S.; Reddy, K. J.; Vance, G. F. (1996): Preliminary quantification of metal selenite solubility in aqueous solutions, Chem. Geol. (132), 165-170.
- [110] Slovinskaja, V. M.; Mukimov, S. M. (1959): Rastvorimost', vjazkost' i udel'nyj ves nasyščennych rastvorov vvodno-solevych sistemach iz jodidov i chloridov kalija i natrija, Uzbek. Chim. Žurn. (2), 12-19.
- [111] Stoilova, D.; Christov, C.; Ojkova, T.; Staneva, D. (1995): Thermodynamical study on the magnesium selenate - nickel selenate - water system at 25 °C, Monatsh. Chem. (126), 535-541.
- [112] Stokes, R. H. (1948): Thermodynamic study of bivalent metal halides in aqueous solution. Part XVII - Revision of data for all 2:1 and 1:2 electrolytes at 25°, and discussion of results, Trans. Faraday Soc. (44), 295-307.
- [113] Strickert, R.; Friedman, A. M.; Fried, S. (1980): The sorption of technetium and iodine radioisotopes by various minerals, Nucl. Techn. (49), 253-266.
- [114] Varlamova, T. M.; Mushtakova, S. P.; Zabirov, Sh. M. (1990): The potassium iodide - iodine - water system, Russ. J. Inorg. Chem. (35,10), 1527-1529.
- [115] Verma, V., P. (1999): A review of synthetic, thermoanalytical, IR, Raman and X-ray studies on metal selenites, Thermochim. Acta (327), 63-102.
- [116] Vojtíšek, P.; Ebert, M. (1985): Löslichkeitsuntersuchung in den Systemen $\text{K}_2\text{SeO}_4\text{-Co(II)SeO}_4\text{-H}_2\text{O}$ und $\text{K}_2\text{SeO}_4\text{-Ni(II)SeO}_4\text{-H}_2\text{O}$ bei 25 °C, Z. Chem. (25,11), 414-415.
- [117] Vojtíšek, P.; Ebert, M. (1987a): Löslichkeitsuntersuchung in den Systemen $\text{CuSeO}_4\text{-K}_2\text{SeO}_4\text{-H}_2\text{O}$ und $\text{ZnSeO}_4\text{-K}_2\text{SeO}_4\text{-H}_2\text{O}$ bei 25 °C, Z. Chem. (27,6), 229-230.

- [118] Vojtíšek, P.; Ebert, M. (1987b): Löslichkeitsuntersuchung in den Systemen $(\text{NH}_4)_2\text{SeO}_4\text{-M}^{\text{II}}\text{SeO}_4\text{-H}_2\text{O}$ ($\text{M}^{\text{II}}=\text{Zn,Cd}$) und $\text{K}_2\text{SeO}_4\text{-CdSeO}_4\text{-H}_2\text{O}$ bei 25 °C, Z. Chem. (27,9), 345-346.
- [119] Vojtisek, P.; Ebert, M. (1987c): Löslichkeitsuntersuchung in den Systemen $\text{Rb}_2\text{SeO}_4\text{-MgSeO}_4\text{-H}_2\text{O}$ und $\text{Cs}_2\text{SeO}_4\text{-MgSeO}_4\text{-H}_2\text{O}$ bei 25 °C, Z. Chem. (27,7), 266-267.
- [120] Vojtíšek, P.; Ebert, M. (1989): Löslichkeitsuntersuchung in den Systemen $\text{M}_2^{\text{I}}\text{SeO}_4\text{-MgSeO}_4\text{-H}_2\text{O}$ ($\text{M}^{\text{I}}=\text{Li, NH}_4$ und Tl) bei 25 °C, Z. Chem. (29), 220-221.
- [121] Vojtíšek, P.; Ebert, M. (1990a): The change in the standard Gibbs energy ΔG° in the formation of double selenates $\text{K}_2\text{M}^{\text{II}}(\text{SeO}_4)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M}^{\text{II}} = \text{Mn, Co, Ni, Cu, Zn}$; $x = 6$ or 2), Collect. Czech. Chem. Commun. (55), 994-1001.
- [122] Vojtíšek, P.; Ebert, M. (1990b): The change in the standard Gibbs energy ΔG° during the formation of the double selenates $\text{M}_2\text{Mg}(\text{SeO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{K, NH}_4, \text{Rb, Cs}$), Collect. Czech. Chem. Commun. (55), 2669-2676.
- [123] Wagman, D. D.; Evans, W. H.; Parker, V. B.; Schumm, R. H.; Halow, I. (1982): The NBS tables of chemical and thermodynamic properties, J. Phys. Chem. Ref. Data (11, Supplement No. 2).
- [124] Wang, P.; Pitzer, K. S.; Simonson, J. M. (1998): Thermodynamic properties of aqueous magnesium chloride solutions from 250 to 600 K and to 100 MPa, J. Phys. Chem. Ref. Data (27), 971-991.
- [125] Yanitskii, I. V.; Patkauskas, R. M. (1970): Solubility and crystallization in the system sodium selenate - sodium selenite - water, J. Appl. Chem. USSR (Engl. Transl.) (43), 530-535.
- [126] Ždanov, A. K.; Adamenkova, V. (1948): Ravnovesija v sisteme voda - chloristyj natrij - iodistyj natrij, Žurn. Obšč. Chim. (18), 251-258.
- [127] Ždanov, A. K.; Kovalenko, N. (1948): Ravnovesija v sisteme voda- chloristyj kalij - iodistyj kalij, Žurn. Obšč. Chim. (18), 559-566.

- [128] Zdanovskij, A. B. (1936): Zakonomernosti v izmenenijach svojstv smešannyh rastvorov, Tr. Soljan. Lab. (No. 6), 1-71.
- [129] Zhang, P.; Sparks, D. L. (1990): Kinetics of selenate and selenite adsorption/desorption at the goethite/water interface, Environ. Sci. Technol. (24,12), 1848-1856.

Abbildungsverzeichnis

Abb. 2.1	Eh-pH Stabilitätsdiagramm des Iods ($1 \cdot 10^{-5}$ mol/l) in wässrigen Lösungen.....	13
Abb. 2.2	Eh-pH Stabilitätsdiagramm des Selens ($1 \cdot 10^{-5}$ mol/l) in wässrigen Lösungen.....	15
Abb. 3.1	IUPAC-Klassifikation der Sorptionsisothermen	18
Abb. 3.2	Aufbau eines isopiesticen Topfes	26
Abb. 3.3	Die isopiestiche Apparatur im Einsatz.	27
Abb. 4.1	Dissoziation der selenigen Säure ($c_{\text{SeO}_3} = 0,001$ mol/kg) gemäß Séby et al. (2001) [106].....	35
Abb. 4.2	Gemessene und berechnete osmotische Koeffizienten von Natriumselenitlösungen bei 298,15 K.....	37
Abb. 4.3	Gemessene und berechnete osmotische Koeffizienten von Kaliumselenitlösungen bei 298,15 K	38
Abb. 4.4	Isopiestiche Messungen im System $\text{Na}_2\text{SeO}_3\text{-K}_2\text{SeO}_3\text{-H}_2\text{O}$ bei 298,15 K	43
Abb. 4.5	Isopiestiche Messungen im System $\text{NaCl-Na}_2\text{SeO}_3\text{-H}_2\text{O}$ bei 298,15 K	44
Abb. 4.6	Isopiestiche Messungen im System $\text{KCl-K}_2\text{SeO}_3\text{-H}_2\text{O}$ bei 298,15 K	44
Abb. 4.7	Isopiestiche Messungen im System $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-Na}_2\text{SeO}_3\text{-H}_2\text{O}$ bei 298,15 K	45
Abb. 4.8	Isopiestiche Messungen im System $\text{K}_2\text{SO}_4\text{-K}_2\text{SeO}_3\text{-H}_2\text{O}$ bei 298,15 K	45
Abb. 4.9	Abhängigkeit des zweiten Säuredissoziationsquotienten $K_{\text{C}2}$ von der Natriumchloridkonzentration.....	53
Abb. 4.10	Titration von NaSeO_3 ($c = 0,001104$ mol/kg) und HCl ($c = 0,001104$ mol/kg) in NaCl-Lösung (5,53 mol/kg) mit NaOH (0,1 mol/l): experimentelle und mit neuen Wechselwirkungs- parametern berechnete $-\log c_{\text{H}}$ -Kurve.....	54
Abb. 4.11	Abhängigkeit des zweiten Säuredissoziationsquotienten $K_{\text{C}2}$ von der Kaliumchloridkonzentration	54

Abb. 4.12	Titration von NaSeO_3 ($c = 0,001104 \text{ mol/kg}$) und HCl ($c = 0,001104 \text{ mol/kg}$) in KCl -Lösung ($3,61 \text{ mol/kg}$) mit NaOH ($0,1 \text{ mol/l}$): experimentelle und mit neuen Wechselwirkungsparametern berechnete $-\log c_{\text{H}}$ -Kurve.....	55
Abb. 4.13	Berechnete Abhängigkeit der Selenit-Sättigungskonzentration vom pH-Wert in Gips- und IP21-Lösung aufgrund der Bildung von Calciumselenit bzw. Magnesiumselenit.....	56
Abb. 5.1	Experimentelle und berechnete osmotische Koeffizienten von Lösungen des Systems $\text{Na}_2\text{SeO}_4\text{-H}_2\text{O}$	60
Abb. 5.2	Experimentelle und berechnete Wasseraktivitäten von Lösungen des Systems $\text{K}_2\text{SeO}_4\text{-H}_2\text{O}$	61
Abb. 5.3	Experimentelle und berechnete Wasseraktivitäten von Lösungen des Systems $\text{MgSeO}_4\text{-H}_2\text{O}$	65
Abb. 5.4	Schreinemakers-Darstellung der Phasenkompositionen (Gew.-%) in gesättigten Lösungen des Systems $\text{MgCl}_2\text{-MgSeO}_4\text{-H}_2\text{O}$ bei $25 \text{ }^\circ\text{C}$.	66
Abb. 5.5	Isopiestiche Messungen im System $\text{KCl-K}_2\text{SeO}_4\text{-H}_2\text{O}$ bei $298,15 \text{ K}$..	67
Abb. 5.6	Phasengleichgewicht im System $\text{MgCl}_2\text{-MgSeO}_4\text{-H}_2\text{O}$ bei $25 \text{ }^\circ\text{C}$	68
Abb. 5.7	Phasengleichgewicht im System $\text{NaCl-Na}_2\text{SeO}_4\text{-H}_2\text{O}$ bei $25 \text{ }^\circ\text{C}$ (Die experimentellen Daten enthielten einen Fehler und dienen hier nur als Orientierung.).....	69
Abb. 5.8	Phasengleichgewicht im System $\text{K}_2\text{SeO}_4\text{-Na}_2\text{SeO}_4\text{-H}_2\text{O}$ bei $25 \text{ }^\circ\text{C}$	71
Abb. 5.9	Schreinemakers-Darstellung der Phasenkompositionen (Gew.-%) in gesättigten Lösungen des Systems $\text{Na}_2\text{SeO}_4\text{-K}_2\text{SeO}_4\text{-H}_2\text{O}$ bei $25 \text{ }^\circ\text{C}$	72
Abb. 5.10	Phasengleichgewicht im System $\text{Na}_2\text{SeO}_4\text{-MgSeO}_4\text{-H}_2\text{O}$ bei $25 \text{ }^\circ\text{C}$...	74
Abb. 5.11	Phasengleichgewicht im System $\text{K}_2\text{SeO}_4\text{-MgSeO}_4\text{-H}_2\text{O}$ bei $25 \text{ }^\circ\text{C}$ mit Ausschnittsvergrößerung im Bereich hoher Kaliumselenatkonzentrationen.....	76
Abb. 5.12	Isopiestiche Messungen und berechnete Phasengleichgewichte im System $\text{Na}_2\text{SeO}_4\text{-Na}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ bei $298,15 \text{ K}$	77
Abb. 5.13	Phasengleichgewicht im System $\text{K}_2\text{SO}_4\text{-K}_2\text{SeO}_4\text{-H}_2\text{O}$ bei $25 \text{ }^\circ\text{C}$	78
Abb. 5.14	Phasengleichgewicht im System $\text{MgSO}_4\text{-MgSeO}_4\text{-H}_2\text{O}$ bei $25 \text{ }^\circ\text{C}$ (gestrichelte Linien: metastabile Gleichgewichte).....	80
Abb. 6.1	Experimentelle und berechnete osmotische Koeffizienten von Lösungen des Systems $\text{NaI-H}_2\text{O}$ bei $25 \text{ }^\circ\text{C}$	85

Abb. 6.2	Experimentelle und berechnete osmotische Koeffizienten von Lösungen des Systems KI-H ₂ O bei 25 °C.....	88
Abb. 6.3	Experimentelle und berechnete osmotische Koeffizienten von Lösungen des Systems MgI ₂ -H ₂ O	91
Abb. 6.4	Experimentelle und berechnete osmotische Koeffizienten von Lösungen des Systems CaI ₂ -H ₂ O.....	92
Abb. 6.5	Experimentelle und berechnete Phasengleichgewichte im System NaCl-NaI-H ₂ O bei 25,0 °C.....	93
Abb. 6.6	Experimentelle und berechnete Phasengleichgewichte im System KCl-KI-H ₂ O bei 25,0 °C	93
Abb. 6.7	Isopiestic Messungen sowie experimentelle und berechnete Phasengleichgewichte im System MgCl ₂ -MgI ₂ -H ₂ O bei 25,0 °C	95
Abb. 6.8	Experimentelle und berechnete Phasengleichgewichte im System KI-K ₂ SO ₄ -H ₂ O bei 25,0 °C	96
Abb. 6.9	Experimentelle und berechnete Phasengleichgewichte im System NaI-Na ₂ SO ₄ -H ₂ O bei 25,0 °C.....	97
Abb. 6.10	Isopiestic Messungen sowie experimentelle und berechnete Phasengleichgewichte im System MgI ₂ -MgSO ₄ -H ₂ O bei 25,0 °C	98
Abb. 6.11	Experimentelle und berechnete Phasengleichgewichte im System NaI-KI-H ₂ O bei 25,0 °C	99
Abb. 6.12	Experimentelle und berechnete Phasengleichgewichte im System MgI ₂ -MgSO ₄ -H ₂ O bei 25,0 °C	101
Abb. 6.13	Experimentelle und berechnete Phasengleichgewichte im System MgI ₂ -KI-H ₂ O bei 25,0 °C	103
Abb. 7.1	Rückhaltung von Iodid an MX-80;	108
Abb. 7.2	Rückhaltung von Iodid an Bure-Ton	109
Abb. 7.3	Rückhaltung von Iodid an Hämatit	110
Abb. 7.4	Rückhaltung von Iodid an Salzbeton.....	111
Abb. 7.5	Rückhaltung von Selenit an MX-80	113
Abb. 7.6	Rückhaltung von Selenit an Bure-Ton	114
Abb. 7.7	Rückhaltung von Selenit an Hämatit	115
Abb. 7.8	Rückhaltung von Selenit an Salzbeton.....	116

Tabellenverzeichnis

Tab. 3.1	Übersicht über Einwaage und Ausheizprogramm der gemessenen Proben	20
Tab. 3.2	Schüttdichten der untersuchten Materialien	22
Tab. 4.1	Isopiestiche Konzentrationen und Wasseraktivitäten von Natriumselenit-Lösungen	36
Tab. 4.2	Isopiestiche Konzentrationen und Wasseraktivitäten von Kaliumselenit-Lösungen	37
Tab. 4.3	Löslichkeit von $\text{Na}_2\text{SeO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ und Na_2SeO_3 bei 298,15 K.....	38
Tab. 4.4	Löslichkeitskonstanten von Natriumseleniten.....	39
Tab. 4.5	Löslichkeit von $\text{K}_2\text{SeO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ und K_2SeO_3 bei 298,15 K.....	39
Tab. 4.6	Löslichkeit von Calciumseleniten 298,15 K.....	42
Tab. 4.7	Löslichkeit von Magnesiumselenit 298,15 K	42
Tab. 4.8	Experimentell bestimmte Säuredissoziationsquotienten K_{C2} für selenige Säure in Natriumchlorid- und Kaliumchloridlösungen	52
Tab. 4.9	Binäre Ionenwechselwirkungskoeffizienten für Selenit und Hydrogenselenit	57
Tab. 4.10	Ternäre Ionenwechselwirkungskoeffizienten für Selenit.....	57
Tab. 4.11	Löslichkeitskonstanten selenithaltiger Festphasen	57
Tab. 5.1	Isopiestiche Konzentration und Wasseraktivität einer Natriumselenatlösung.....	60
Tab. 5.2	Isopiestiche Konzentrationen und Wasseraktivitäten von Kaliumselenatlösungen	62
Tab. 5.3	Isopiestiche Konzentrationen und Wasseraktivitäten von Magnesiumselenatlösungen.....	64
Tab. 5.4	Isopiestiche Konzentrationen und Wasseraktivitäten von Lösungen des Systems $\text{KCl-K}_2\text{SeO}_4\text{-H}_2\text{O}$ bei 25,0 °C	67
Tab. 5.5	Experimentelle Komposition gesättigter Lösungen im System $\text{MgCl}_2\text{-MgSeO}_4\text{-H}_2\text{O}$ bei 25 °C	69
Tab. 5.6	Zusammensetzung gesättigter Lösungen und gefundener Bodenkörper im System $\text{K}_2\text{SeO}_4\text{-Na}_2\text{SeO}_4\text{-H}_2\text{O}$ bei 25 °C	71
Tab. 5.7	Zusammensetzung gesättigter Lösungen im System $\text{Na}_2\text{SeO}_4\text{-MgSeO}_4\text{-H}_2\text{O}$ bei 25 °C.	73

Tab. 5.8	Isopiestic Konzentrationen und Wasseraktivitäten von Lösungen des Systems $\text{Na}_2\text{SeO}_4\text{-Na}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ bei 25,0 °C.....	77
Tab. 5.9	Experimentelle Komposition gesättigter Lösungen im System $\text{K}_2\text{SO}_4\text{-K}_2\text{SeO}_4\text{-H}_2\text{O}$ bei 25 °C.....	78
Tab. 5.10	Zusammensetzung gesättigter Lösungen und Bodenkörper im System $\text{MgSO}_4\text{-MgSeO}_4\text{-H}_2\text{O}$ bei 25 °C.....	79
Tab. 5.11	Binäre Ionenwechselwirkungskoeffizienten für Selenat	81
Tab. 5.12	Ternäre Ionenwechselwirkungskoeffizienten für Selenat (* Werte wurden von Harvie et al. (1984) übernommen).....	81
Tab. 5.13	Löslichkeitskonstanten selenathaltiger Festphasen	82
Tab. 6.1	Isopiestic Konzentrationen und Wasseraktivitäten von Natriumiodidlösungen.....	84
Tab. 6.2	Löslichkeit von $\text{NaI}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ bei 25 °C	84
Tab. 6.3	Isopiestic Konzentrationen und Wasseraktivitäten von Kaliumiodidlösungen	86
Tab. 6.4	Löslichkeit von Kaliumiodid bei 25 °C	87
Tab. 6.5	Isopiestic Konzentrationen und Wasseraktivitäten von Magnesiumiodidlösungen der ersten Messreihe	90
Tab. 6.6	Isopiestic Konzentrationen [mol/kg] und Wasseraktivitäten von Lösungen des Systems $\text{MgCl}_2\text{-MgI}_2\text{-H}_2\text{O}$ bei 25,0 °C	94
Tab. 6.7	Isopiestic Konzentrationen [mol/kg] und Wasseraktivitäten von Lösungen des Systems $\text{MgI}_2\text{-MgSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ bei 25,0 °C	97
Tab. 6.8	Isopiestic Konzentrationen [mol/kg] und Wasseraktivitäten von Lösungen des Systems $\text{MgI}_2\text{-NaI}\text{-H}_2\text{O}$ bei 25,0 °C.....	99
Tab. 6.9	Isopiestic Konzentrationen [mol/kg] und Wasseraktivitäten von Lösungen des Systems $\text{MgI}_2\text{-NaI}\text{-H}_2\text{O}$ bei 25,0 °C.....	100
Tab. 6.10	Isopiestic Konzentrationen und Wasseraktivitäten von Lösungen des Systems $\text{MgI}_2\text{-KI}\text{-H}_2\text{O}$ bei 25,0 °C.....	102
Tab. 6.11	Binäre Ionenwechselwirkungskoeffizienten für Iodid.....	103
Tab. 6.12	Ternäre Ionenwechselwirkungskoeffizienten für Selenat (* Werte wurden von Harvie et al. (1984) übernommen).....	104
Tab. 6.13	Löslichkeitskonstanten von Iodiden bei 25 °C.....	104
Tab. 7.1	Zusammenstellung der gemessenen Dichten, Sorptionskennwerte und Kennwerte des porösen Systems.....	106
Tab. 7.2	Vergleich der Rückhalteeigenschaften der untersuchten Materialien für Iod.....	111

Tab. 7.3	Vergleich der Rückhalteeigenschaften der untersuchten Materialien für Selen	116
----------	--	-----

A Anhang

- A.1 Literaturdaten zur Rückhaltung anionischer Kontaminanten aus wässrigen Lösungen
- A.2 Primäre Labordaten der Versuche zur Rückhaltung von Iod und Selen
 - A.2.1 Rückhaltung von Iodid durch MX-80
 - A.2.2 Rückhaltung von Iodid durch Bure-Ton
 - A.2.3 Rückhaltung von Iodid durch Hämatit
 - A.2.4 Rückhaltung von Iodid an Salzbeton
 - A.2.5 Rückhaltung von Selenit an MX-80
 - A.2.6 Rückhaltung von Selenit an Bure-Ton
 - A.2.7 Rückhaltung von Selenit an Hämatit
 - A.2.8 Rückhaltung von Selenit an Salzbeton
 - A.2.9 Experimentell bestimmte Isoaktivitätslinien im System $\text{Na}_2\text{SeO}_3\text{-K}_2\text{SeO}_3\text{-H}_2\text{O}$
 - A.2.10 Experimentell bestimmte Isoaktivitätslinien im System $\text{NaCl-Na}_2\text{SeO}_3\text{-H}_2\text{O}$
 - A.2.11 Experimentell bestimmte Isoaktivitätslinien im System $\text{KCl-K}_2\text{SeO}_3\text{-H}_2\text{O}$
 - A.2.12 Experimentell bestimmte Isoaktivitätslinien im System $\text{Na}_2\text{SeO}_3\text{-Na}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$
 - A.2.13 Experimentell bestimmte Isoaktivitätslinien im System $\text{K}_2\text{SeO}_3\text{-K}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$

A.1 Daten zur Rückhaltung von Iod, Selen und Technetium aus der Literatur

Spezies	Sorbens	Spezifikation (Korngröße, Vorbehandlung etc.)	Lösung	pH	Bemerkungen (K_D etc.)	Einheit	Ref.
n. a.	Bentonit oder Bentonit/Sand	unbekannt	unbekannt	-	0 ... 0,013	m ³ /kg	[72]
n. a.	Bentonit oder Bentonit/Sand	unbekannt	unbekannt	-	0,00009 ... 0,25	m ³ /kg	[72] ^a
n. a.	Bentonit oder Bentonit/Sand; "Clay"	unbekannt	unbekannt	-	0 ... 0,06	m ³ /kg	[72]
n. a.	Granit	-	unbekannt	-	0 ... 0,004	m ³ /kg	[72]
n. a.	Granit	-	unbekannt	-	0 ... 0,02	m ³ /kg	[72]
n. a.	Granit	-	unbekannt	-	0 ... 0,25	m ³ /kg	[72] ^a
n. a.	Tuff	-	unbekannt	-	0 ... 0,005	m ³ /kg	[72]
n. a.	Tuff	-	unbekannt	-	0,0004 ... 0,02	m ³ /kg	[72]
n. a.	Tuff	-	unbekannt	-	0,01		[72]
n. a.	Zement oder Beton	unbekannt	unbekannt	-	0 ... 0,03	m ³ /kg	[72]
n. a.	Zement oder Beton	unbekannt	unbekannt	-	0 ... 0,005	m ³ /kg	[72]
n. a.	Zement oder Beton	unbekannt	unbekannt	-	0,0004 ... 2	m ³ /kg	[72]
Iodat	Ag - Pulver	unbekannt (chemisch rein, kristallin, aus dem Handel erworben)	äquilibriert mit Ag - Pulver	-	-	m ³ /kg	[35] ^b
Iodat	Apatit	"ca. 0,3 g" auf 1 ml Lösung	(äquilibriert mit dem Sorbens, dest. H ₂ O?)	-	-	-	[35] ^b
Iodat	Basalt	"ca. 0,3 g" auf 1 ml Lösung	(äquilibriert mit dem Sorbens, dest. H ₂ O?)	-	0	m ³ /kg	[35] ^b

A.1 Daten zur Rückhaltung von Iod, Selen und Technetium aus der Literatur

Spezies	Sorbens	Spezifikation (Korngröße, Vorbehandlung etc.)	Lösung	pH	Bemerkungen (K_D etc.)	Einheit	Ref.
Iodat	Biotit	1 g Sorbens auf 40 ml Lösung	unbekannt (wahrscheinlich dest. H ₂ O mit Tracer)	-	(Sorption beobachtet)	-	[36]
Iodat	Bornit (Cu ₅ FeS ₅) + Molybdenit (MoS ₂)	"ca. 0,3 g" auf 1 ml Lösung	(äquilibriert mit dem Sorbens, dest. H ₂ O?)	-	0,009	m ³ /kg	[35] ^b
Iodat	Bourbonit (Kupfer-Blei-Sulfid)	"ca. 0,3 g" auf 1 ml Lösung	(äquilibriert mit dem Sorbens, dest. H ₂ O?)	-	>0,3	m ³ /kg	[35] ^b
Iodat	CdS	unbekannt (chemisch rein, kristallin, aus dem Handel erworben)	äquilibriert mit CdS	-	-	m ³ /kg	[35] ^b
Iodat	Chalcopyrit (CuFeS ₂)	"ca. 0,3 g" auf 1 ml Lösung	(äquilibriert mit dem Sorbens, dest. H ₂ O?)	-	>0,3	m ³ /kg	[35] ^b
Iodat	Chalk	"ca. 0,3 g" auf 1 ml Lösung	(äquilibriert mit dem Sorbens, dest. H ₂ O?)	-	0,005	m ³ /kg	[35] ^b
Iodat	Chrysocolla (ein Kupfersilikat)	"ca. 0,3 g" auf 1 ml Lösung	(äquilibriert mit dem Sorbens, dest. H ₂ O?)	-	0,06	m ³ /kg	[35] ^b
Iodat	Cu ₂ S	unbekannt (chemisch rein, kristallin, aus dem Handel erworben)	äquilibriert mit Cu ₂ S	-	>0,3	m ³ /kg	[35] ^b
Iodat	CuCl	unbekannt (chemisch rein, kristallin, aus dem Handel erworben)	äquilibriert mit CuCl	-	-	m ³ /kg	[35] ^b
Iodat	CuO	unbekannt (chemisch rein, kristallin, aus dem Handel erworben)	äquilibriert mit CuO	-	-	m ³ /kg	[35] ^b
Iodat	CuS	unbekannt (chemisch rein, kristallin, aus dem Handel erworben)	äquilibriert mit CuS	-	0,3	m ³ /kg	[35] ^b
Iodat	Dolomit	"ca. 0,3 g" auf 1 ml Lösung	(äquilibriert mit dem Sorbens, dest. H ₂ O?)	-	0	m ³ /kg	[35] ^b

A.1 Daten zur Rückhaltung von Iod, Selen und Technetium aus der Literatur

Spezies	Sorbens	Spezifikation (Korngröße, Vorbehandlung etc.)	Lösung	pH	Bemerkungen (K_D etc.)	Einheit	Ref.
Iodat	Enargit (Cu_3AsS_4)	"ca. 0,3 g" auf 1 ml Lösung	(äquilibriert mit dem Sorbens, dest. H_2O ?)	-	0,1	m^3/kg	[35] ^b
Iodat	Fe_2O_3	unbekannt (chemisch rein, kristallin, aus dem Handel erworben)	äquilibriert mit Fe_2O_3	-	-	m^3/kg	[35] ^b
Iodat	$\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	unbekannt (chemisch rein, kristallin, aus dem Handel erworben)	äquilibriert mit $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	-	-	m^3/kg	[35] ^b
Iodat	FeSO_4	unbekannt (chemisch rein, kristallin, aus dem Handel erworben)	äquilibriert mit FeSO_4	-	-	m^3/kg	[35] ^b
Iodat	Galena (PbS)	"ca. 0,3 g" auf 1 ml Lösung	(äquilibriert mit dem Sorbens, dest. H_2O ?)	-	0,05	m^3/kg	[35] ^b
Iodat	Granit	"ca. 0,3 g" auf 1 ml Lösung	(äquilibriert mit dem Sorbens, dest. H_2O ?)	-	0,001	m^3/kg	[35] ^b
Iodat	HgS	unbekannt (chemisch rein, kristallin, aus dem Handel erworben)	äquilibriert mit HgS	-	-	m^3/kg	[35] ^b
Iodat	PbO_2	unbekannt (chemisch rein, kristallin, aus dem Handel erworben)	äquilibriert mit PbO_2	-	-	m^3/kg	[35] ^b
Iodat	PbS	unbekannt (chemisch rein, kristallin, aus dem Handel erworben)	äquilibriert mit PbS	-	0,1	m^3/kg	[35] ^b
Iodat	Pyrit (FeS_2)	"ca. 0,3 g" auf 1 ml Lösung	(äquilibriert mit dem Sorbens, dest. H_2O ?)	-	>0,3	m^3/kg	[35] ^b
Iodat	Shale	"ca. 0,3 g" auf 1 ml Lösung	(äquilibriert mit dem Sorbens, dest. H_2O ?)	-	0,002	m^3/kg	[35] ^b
Iodat	Siltstone	"ca. 0,3 g" auf 1 ml Lösung	(äquilibriert mit dem Sorbens, dest. H_2O ?)	-	0,005	m^3/kg	[35] ^b

A.1 Daten zur Rückhaltung von Iod, Selen und Technetium aus der Literatur

Spezies	Sorbens	Spezifikation (Korngröße, Vorbehandlung etc.)	Lösung	pH	Bemerkungen (K_D etc.)	Einheit	Ref.
Iodat	Tennanit	"ca. 0,3 g" auf 1 ml Lösung	(äquilibriert mit dem Sorbens, dest. H ₂ O?)	-	0,02	m ³ /kg	[35] ^b
Iodat	Tetrahedrit	"ca. 0,3 g" auf 1 ml Lösung	(äquilibriert mit dem Sorbens, dest. H ₂ O?)	-	0,04 ... >0,3	m ³ /kg	[35] ^b
Iodat	Tuff	"ca. 0,3 g" auf 1 ml Lösung	(äquilibriert mit dem Sorbens, dest. H ₂ O?)	-	0	m ³ /kg	[35] ^b
Iodat	ZnS	unbekannt (chemisch rein, kristallin, aus dem Handel erworben)	äquilibriert mit ZnS	-	-	m ³ /kg	[35] ^b
Iodid	Ag - Pulver	unbekannt (chemisch rein, kristallin, aus dem Handel erworben)	äquilibriert mit Ag-Pulver	-	>0,3	m ³ /kg	[35] ^b
Iodid	AgCl	(reagent grade)	10 ⁻⁶ ... 10 ⁻¹² NaI, aus Grundwasser oder aus 4M NaCl	3 ... 9	0,001 ... 0,1	m ³ /kg	[5]
Iodid	Al ₂ O ₃	"ca. 0,3 g" auf 1 ml Lösung	äquilibriert mit Al ₂ O ₃	-	-	m ³ /kg	[35] ^b
Iodid	Al ₂ O ₃	"ca. 0,3 g" auf 1 ml Lösung	äquilibriert mit Bornit	-	0,0001	m ³ /kg	[35] ^b
Iodid	Al ₂ O ₃	"ca. 0,3 g" auf 1 ml Lösung	äquilibriert mit Enargit	-	-	m ³ /kg	[35] ^b
Iodid	Allophan	Korngröße < 20 - 74 Mikrometer?	KI 10 ⁻⁶ M	6,5...7,2	0,000726 ... 0,0016	m ³ /kg	[102]
Iodid	Apatit	"ca. 0,3 g" auf 1 ml Lösung	(äquilibriert mit dem Sorbens, dest. H ₂ O?)	-	0,0008	m ³ /kg	[35] ^b
Iodid	Attapulgit	Korngröße 0,045 ... 0,063 mm	10 ⁻⁶ ... 10 ⁻¹² NaI, aus Grundwasser oder aus 4M NaCl	3 ... 9	0,01 ... 0,1	m ³ /kg	[5]
Iodid	Attapulgit	Korngröße < 74 Mikrometer	KI 10 ⁻⁶ M	7,5.. 8,1	0,000346 ... 0,00116	m ³ /kg	[102]
Iodid	Azurit (2CuCO ₃ · Cu(OH) ₂)	"ca. 0,3 g" auf 1 ml Lösung	äquilibriert mit Azurit	-	0,1	m ³ /kg	[35] ^b

A.1 Daten zur Rückhaltung von Iod, Selen und Technetium aus der Literatur

Spezies	Sorbens	Spezifikation (Korngröße, Vorbehandlung etc.)	Lösung	pH	Bemerkungen (K_D etc.)	Einheit	Ref.
Iodid	Azurit ($2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$)	"ca. 0,3 g" auf 1 ml Lösung	äquilibriert mit Siltstone	-	0,05	m^3/kg	[35] ^b
Iodid	Azurit/Cu	-	$10^{-2} \dots 10^{-3}$ M KI	8 ... 10	bis zu 50 % aus Lösung entfernt	-	[63]
Iodid	Basalt	"ca. 0,3 g" auf 1 ml Lösung	(äquilibriert mit dem Sorbens, dest. H_2O ?)	-	0,002	m^3/kg	[35] ^b
Iodid	Biotit	<40 Mikrometer Korngröße, Anion/Feststoff-Verhältnis = 10-5mol/kg, 0,25 g Sorbens auf 25 ml Lösung.	NaI	7,8	0 mol/kg (Nach anfänglicher Sorption spontane Desorption (?))	-	[15]
Iodid	Bornit (Cu_5FeS_5)	"ca. 0,3 g" auf 1 ml Lösung	äquilibriert mit Bornit	-	0,1	m^3/kg	[35] ^b
Iodid	Bornit (Cu_5FeS_5)	"ca. 0,3 g" auf 1 ml Lösung	äquilibriert mit Al_2O_3	-	0,2	m^3/kg	[35] ^b
Iodid	Bornit (Cu_5FeS_5) +Molybdenit (MoS_2)	"ca. 0,3 g" auf 1 ml Lösung	(äquilibriert mit dem Sorbens, dest. H_2O ?)	-	0,2	m^3/kg	[35] ^b
Iodid	Bourbonit (Kupfer-Blei-Sulfid)	"ca. 0,3 g" auf 1 ml Lösung	(äquilibriert mit dem Sorbens, dest. H_2O ?)	-	0,03	m^3/kg	[35] ^b
Iodid	CdS	unbekannt (chemisch rein, kristallin, aus dem Handel erworben)	äquilibriert mit CdS	-	0,1	m^3/kg	[35] ^b
Iodid	Chalcopyrit (CuFeS_2)	"ca. 0,3 g" auf 1 ml Lösung	(äquilibriert mit dem Sorbens, dest. H_2O ?)	-	0,3	m^3/kg	[35] ^b
Iodid	Chalcopyrit (CuFeS_2)	Korngröße 0,045 ... 0,063 mm	$10^{-6} \dots 10^{-12}$ NaI, aus Grundwasser oder aus 4M NaCl	3 ... 9	0,001 ... 0,1	m^3/kg	[5]
Iodid	Chalcopyrit (CuFeS_2)	Korngröße < 74 Mikrometer	KI 10^{-6} M	5,4 ... 6,4	0,00478 ... 0,0112	m^3/kg	[102]

A.1 Daten zur Rückhaltung von Iod, Selen und Technetium aus der Literatur

Spezies	Sorbens	Spezifikation (Korngröße, Vorbehandlung etc.)	Lösung	pH	Bemerkungen (K_D etc.)	Einheit	Ref.
Iodid	Chalcopyrit (CuFeS_2)	Korngröße nicht bekannt	äquibriert mit Chalcopyrit, Kontaktzeit 1 ... 21 Tage	7,73 ... 8,24	67,5 ... 82,9% sorbiert aus der Lösung	-	[52]
Iodid	Chalk	"ca. 0,3 g" auf 1 ml Lösung	(äquibriert mit dem Sorbens, dest. H_2O ?)	-	0,0006	m^3/kg	[35] ^b
Iodid	Chrysocolla (ein Kupfersilikat)	"ca. 0,3 g" auf 1 ml Lösung	(äquibriert mit dem Sorbens, dest. H_2O ?)	-	0,004	m^3/kg	[35] ^b
Iodid	Cu (metallisch)	Korngröße ca. 30 Mikrometer, 5 g auf 50 ml	NaI , 10^{-2} ... 10^{-6} M		0,0005 ... 0,2 (anhand der Grafik visuell geschätzt)	m^3/kg	[42]
Iodid	Cu_2O	unbekannt, 5 g auf 50 ml	NaI , 10^{-2} ... 10^{-6} M		>0,04 (anhand der Grafik visuell geschätzt)	m^3/kg	[42]
Iodid	Cu_2S	unbekannt (chemisch rein, kristallin, aus dem Handel erworben)	äquibriert mit Cu_2S	-	>0,3	m^3/kg	[35] ^b
Iodid	CuCl	unbekannt (chemisch rein, kristallin, aus dem Handel erworben)	äquibriert mit CuCl	-	0,004	m^3/kg	[35] ^b
Iodid	CuO	unbekannt (chemisch rein, kristallin, aus dem Handel erworben)	äquibriert mit CuO	-	0,0003	m^3/kg	[35] ^b
Iodid	CuO	unbekannt, 5 g auf 50 ml	NaI , 10^{-2} ... 10^{-6} M		ca. 0 (anhand der Grafik visuell geschätzt)	m^3/kg	[42]
Iodid	CuS	unbekannt (chemisch rein, kristallin, aus dem Handel erworben)	äquibriert mit CuS	-	>0,3	m^3/kg	[35] ^b
Iodid	Dolomit	"ca. 0,3 g" auf 1 ml Lösung	(äquibriert mit dem Sorbens, dest. H_2O ?)	-	0,0002	m^3/kg	[35] ^b
Iodid	Enargit (Cu_3AsS_4)	"ca. 0,3 g" auf 1 ml Lösung	(äquibriert mit dem Sorbens, dest. H_2O ?)	-	>0,3	m^3/kg	[35] ^b

A.1 Daten zur Rückhaltung von Iod, Selen und Technetium aus der Literatur

Spezies	Sorbens	Spezifikation (Korngröße, Vorbehandlung etc.)	Lösung	pH	Bemerkungen (K_D etc.)	Einheit	Ref.
Iodid	Enargit (Cu_3AsS_4)	"ca. 0,3 g" auf 1 ml Lösung	äquilibriert mit Enargit	-	>0,3	m^3/kg	[35] ^b
Iodid	Enargit (Cu_3AsS_4)	"ca. 0,3 g" auf 1 ml Lösung	äquilibriert mit Tuff	-	>0,3	m^3/kg	[35] ^b
Iodid	Enargit (Cu_3AsS_4)	"ca. 0,3 g" auf 1 ml Lösung	äquilibriert mit Siltstone	-	0,006	m^3/kg	[35] ^b
Iodid	$\text{Fe}(\text{OH})_3$	(gefällt bei pH = 7)	$10^{-6} \dots 10^{-12}$ NaI, aus Grundwasser oder aus 4M NaCl	3 ... 9	0,01 ... 0,1	m^3/kg	[5]
Iodid	Fe_2O_3	unbekannt (chemisch rein, kristallin, aus dem Handel erworben)	äquilibriert mit Fe_2O_3	-	0,005	m^3/kg	[35] ^b
Iodid	$\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	unbekannt (chemisch rein, kristallin, aus dem Handel erworben)	äquilibriert mit $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	-	0,0007	m^3/kg	[35] ^b
Iodid	FeSO_4	unbekannt (chemisch rein, kristallin, aus dem Handel erworben)	äquilibriert mit FeSO_4	-	0,0003	m^3/kg	[35] ^b
Iodid	Galena (PbS)	<40 Mikrometer Korngröße, Anion/Feststoff-Verhältnis = 10^{-5} mol/kg, 0,25 g Sorbens auf 25 ml Lösung.	NaI	-	0 mol/kg	-	[15]
Iodid	Galena (PbS)	"ca. 0,3 g" auf 1 ml Lösung	(äquilibriert mit dem Sorbens, dest. H_2O ?)	-	0,02	m^3/kg	[35] ^b
Iodid	Galena (PbS)	Korngröße 0,045 ... 0,063 mm	$10^{-6} \dots 10^{-12}$ NaI, aus Grundwasser oder aus 4M NaCl	3 ... 9	0,001 ... 0,1 (bei 4M NaCl keine pH-Abhängigkeit)	m^3/kg	[5]
Iodid	Galena (PbS)	Korngröße nicht bekannt	äquilibriert mit Galena, Kontaktzeit 1 ... 21 Tagen	3,53 ... 6,14	75,6 ... 87,3 % sorbiert aus der Lösung	-	[52]
Iodid	Gibbsit $\text{Al}(\text{OH})_3$	(gefällt bei pH = 7)	$10^{-6} \dots 10^{-12}$ NaI, aus Grundwasser oder aus 4M NaCl	3 ... 9	0,01 ... 0,1	m^3/kg	[5]

A.1 Daten zur Rückhaltung von Iod, Selen und Technetium aus der Literatur

Spezies	Sorbens	Spezifikation (Korngröße, Vorbehandlung etc.)	Lösung	pH	Bemerkungen (K_D etc.)	Einheit	Ref.
Iodid	Granit	"ca. 0,3 g" auf 1 ml Lösung	(äquibriert mit dem Sorbens, dest. H ₂ O?)	-	0,0009	m ³ /kg	[35] ^b
Iodid	Halloysit	keine Vorbehandlung, unbekannt	10 ⁻⁶ ... 10 ⁻¹² NaI, aus Grundwasser oder aus 4M NaCl	3 ... 9	0,001 ... 0,1	m ³ /kg	[5]
Iodid	HgS	unbekannt (chemisch rein, kristallin, aus dem Handel erworben)	äquibriert mit HgS	-	0,008	m ³ /kg	[35] ^b
Iodid	HgS/Bentonit	unbekannt (chemisch rein, kristallin, aus dem Handel erworben)	Grundwasser (niedrigsalinar)	6,6 ... 9,1	-	-	[19]
Iodid	Limonit	Korngröße 0,045 ... 0,063 mm	10 ⁻⁶ ... 10 ⁻¹² NaI, aus Grundwasser oder aus 4M NaCl	3 ... 9	0,001 ... 0,01	m ³ /kg	[5]
Iodid	Magnetit	1 g Sorbens auf 40 ml Lösung	unbekannt (wahrscheinlich dest. H ₂ O mit Tracer)	-	(Sorption beobachtet)	-	[36]
Iodid	Malachit/Cu	theoretisch behandelt	-	theoretisch wie mit Azurit [63]		-	[63]
Iodid	Molybdenit	Korngröße nicht bekannt	äquibriert mit Molybdenit, Kontaktzeit 1 ... 21 Tagen	7,62 ... 7,89	2,0 ... 13,1 % sorbiert aus der Lösung	-	[52]
Iodid	Montmorillonit	keine Vorbehandlung, unbekannt	10 ⁻⁶ ... 10 ⁻¹² NaI, aus Grundwasser oder aus 4M NaCl	3 ... 9	0,001 ... 0,1 (höherer KD bei höherer Ionenstärke !)	m ³ /kg	[5]

A.1 Daten zur Rückhaltung von Iod, Selen und Technetium aus der Literatur

Spezies	Sorbens	Spezifikation (Korngröße, Vorbehandlung etc.)	Lösung	pH	Bemerkungen (K_D etc.)	Einheit	Ref.
Iodid	Montmorillonit	Korngröße < 74 Mikrometer	KI 10^{-6} M	8,2 ... 9,3	0 ... 0,000964	m ³ /kg	[102]
Iodid	Montmorillonit-Silber-Thioharnstoff	Korngröße < 74 Mikrometer, appropriate amounts were charged into solutions...	Iodid 10^{-6} M, Chlorid 0 ... 0,01M"	7,0 ... 7,4	5	m ³ /kg	[103]
Iodid	MX-80 (Alkyl-Ammonium belegt)	0,2 g Sorbens auf 10 ml dest. Wasser mit Tracer	10^{-8} ... 10^{-1} M	-	0,0006 ... 1 (anhand der Grafik visuell geschätzt)	m ³ /kg	[94]
Iodid	Olivin	Korngröße 0,045 ... 0,063 mm	10^{-6} ... 10^{-12} NaI, aus Grundwasser oder aus 4M NaCl	3 ... 9	0,001 ... 0,1	m ³ /kg	[5]
Iodid	Pb(OH) ₂	(gefällt bei pH = 7)	10^{-6} ... 10^{-12} NaI, aus Grundwasser oder aus 4M NaCl	3 ... 9	0,001 ... 1 (je nach Hintergrundlösung unterschiedlicher Ionenstärke andere Abhängigkeit vom pH)	m ³ /kg	[5]
Iodid	PbO ₂	unbekannt (chemisch rein, kristallin, aus dem Handel erworben)	äquilibriert mit PbO ₂	-	0,00007	m ³ /kg	[35] ^b
Iodid	PbS	unbekannt (chemisch rein, kristallin, aus dem Handel erworben)	äquilibriert mit PbS	-	0,05	m ³ /kg	[35] ^b
Iodid	Pyrit (FeS ₂)	"ca. 0,3 g" auf 1 ml Lösung	(äquilibriert mit dem Sorbens, dest. H ₂ O?)	-	0,3	m ³ /kg	[35] ^b
Iodid	Pyrit (FeS ₂)	Korngröße nicht bekannt	äquilibriert mit Pyrit, Kontaktzeit 1 ... 21 Tagen	7,05 .. 8,10	11,1 ... 23,1 % sorbiert aus der Lösung	-	[52]
Iodid	Quarz	Korngröße 0,045 ... 0,063 mm	10^{-6} ... 10^{-12} NaI, aus Grundwasser oder aus 4M NaCl	3 ... 9	0,001 ... 0,1	m ³ /kg	[5]

A.1 Daten zur Rückhaltung von Iod, Selen und Technetium aus der Literatur

Spezies	Sorbens	Spezifikation (Korngröße, Vorbehandlung etc.)	Lösung	pH	Bemerkungen (K_D etc.)	Einheit	Ref.
Iodid	„rare-earth hematite“	Korngröße nicht bekannt	äquilibriert mit Selten-Erden-Hämatit, Kontaktzeit 1 ... 21 Tage	7,91 ... 8,34	5,7 ... 7,4 % sorbiert aus der Lösung	-	[52]
Iodid	Serpentin	keine Vorbehandlung, unbekannt	10^{-6} ... 10^{-12} NaI, aus Grundwasser oder aus 4M NaCl	3 ... 9	0,001 ... 0,1	m ³ /kg	[5]
Iodid	Shale	"ca. 0,3 g" auf 1 ml Lösung	(äquilibriert mit dem Sorbens, dest. H ₂ O?)	-	0,0007	m ³ /kg	[35] ^b
Iodid	Siltstone	"ca. 0,3 g" auf 1 ml Lösung	(äquilibriert mit dem Sorbens, dest. H ₂ O?)	-	0,0003	m ³ /kg	[35] ^b
Iodid	Siltstone	"ca. 0,3 g" auf 1 ml Lösung	äquilibriert mit Siltstone	-	0,0005	m ³ /kg	[35] ^b
Iodid	Siltstone	"ca. 0,3 g" auf 1 ml Lösung	äquilibriert mit Enargit	-	0,0005	m ³ /kg	[35] ^b
Iodid	Siltstone	"ca. 0,3 g" auf 1 ml Lösung	äquilibriert mit Chalcopyrit	-	0,0004	m ³ /kg	[35] ^b
Iodid	Stibnit	Korngröße nicht bekannt	äquilibriert mit Stibnit, Kontaktzeit 1 ... 21 Tagen	4,54 ... 5,66	7,0 ... 12,3 % sorbiert aus der Lösung	-	[52]
Iodid	Tennantit	"ca. 0,3 g" auf 1 ml Lösung	(äquilibriert mit dem Sorbens, dest. H ₂ O?)	-	0,1	m ³ /kg	[35] ^b
Iodid	Tetrahedrit	"ca. 0,3 g" auf 1 ml Lösung	(äquilibriert mit dem Sorbens, dest. H ₂ O?)	-	0,02 ... 0,03	m ³ /kg	[35] ^b
Iodid	Tuff	"ca. 0,3 g" auf 1 ml Lösung	(äquilibriert mit dem Sorbens, dest. H ₂ O?)	-	0,0008 ... 0,001	m ³ /kg	[35] ^b
Iodid	Tuff	"ca. 0,3 g" auf 1 ml Lösung	äquilibriert mit Tuff	-	0,0008	m ³ /kg	[35] ^b
Iodid	Tuff	"ca. 0,3 g" auf 1 ml Lösung	äquilibriert mit Bornit	-	0,0007	m ³ /kg	[35] ^b

A.1 Daten zur Rückhaltung von Iod, Selen und Technetium aus der Literatur

Spezies	Sorbens	Spezifikation (Korngröße, Vorbehandlung etc.)	Lösung	pH	Bemerkungen (K_D etc.)	Einheit	Ref.
Iodid	Zinnober (HgS)	Korngröße 0,045 ... 0,063 mm	10^{-6} ... 10^{-12} NaI, aus Grundwasser oder aus 4M NaCl	3 ... 9	0,01 ... 1	m ³ /kg	[5]
Iodid	Zinnober (HgS)	Korngröße < 74 Mikrometer	KI 10^{-6} M	6,9 ... 7,2	20	m ³ /kg	[102]
Iodid	ZnS	unbekannt (chemisch rein, kristallin, aus dem Handel erworben)	äquilibriert mit ZnS	-	0,0004	m ³ /kg	[35] ^b
Jodid?	Al ₂ O ₃	Durchmesser 500 nm, 0,5 g/l	?		"Sorption relatively weak"		[41]
Jodid?	SiO ₂	Durchmesser 90 nm, 0,5 g/l	?	2 ... 10	"Sorption relatively weak"		[41]
Jodid?	TiO ₂	Durchmesser 500 nm, 0,5 g/l	?		Sorption beobachtet		[41]
ReO ₄	MX-80 (Alkyl-Ammonium belegt)	0,2 g Sorbens auf 10 ml dest. Wasser mit Tracer	10^{-8} ... 10^{-1} M	-	>0,006 ... 6 (anhand der Grafik visuell geschätzt)	m ³ /kg	[94]
SeO ₃	Al ₂ O ₃ -Schicht auf Sand	50 ml auf 5 g Sorbens, belegt bei pH=5,98	Anfangskonzentration Se bei 0,0008...0,0012 M; NaCl 0,1M als Hintergrund	2...12	Sorption beobachtet	-	[60]
SeO ₃	Flugasche	1 g Sorbens auf 10 ml Lösung	?	neutral ... basisch	Sorption beobachtet	-	[87]
SeO ₄	Al ₂ O ₃ -Schicht auf Sand	50 ml auf 5gr Sorbens, belegt bei pH=5,98	Anfangskonzentration Se bei 0,0008 ... 0,0012 M; NaCl 0,1M als Hintergrund	2...12	Sorption beobachtet	-	[60]
SeO ₄	Apatit	<40 Mikrometer Korngröße, Anion/Feststoff-Verhältnis = 0,1 mol/kg, 0,25 g Sorbens auf 25 ml Lösung.	NaSeO ₄	8	0 mol/kg		[15]

A.1 Daten zur Rückhaltung von Iod, Selen und Technetium aus der Literatur

Spezies	Sorbens	Spezifikation (Korngröße, Vorbehandlung etc.)	Lösung	pH	Bemerkungen (K_D etc.)	Einheit	Ref.
SeO4	Augit	<40 Mikrometer Korngröße, Anion/Feststoff-Verhältnis = 0,1 mol/kg, 0,25 g Sorbens auf 25 ml Lösung.	NaSeO ₄	8,2	$3,2 \cdot 10^{-2}$ mol/kg	-	[15]
SeO4	Calcit	<40 Mikrometer Korngröße, Anion/Feststoff-Verhältnis = 0,1 mol/kg, 0,25 g Sorbens auf 25 ml Lösung.	NaSeO ₄	8,2	$1,5 \cdot 10^{-3}$ mol/kg		[15]
SeO4	Flugasche	1 g Sorbens auf 10 ml Lösung	?	neutral ... ba- sisch	Sorption beobachtet	-	[87]
SeO4	Goethit	Wahrscheinlich kolloidal (<2 Mikrometer), 27 g/l	Na ₂ SeO ₄ 0,003 M, Ionenstärke 0,015 M	3 ... 7	Sorption beobachtet ^c	-	[129]
SeO4	Hornblende	<40 Mikrometer Korngröße, Anion/Feststoff-Verhältnis = 0,1 mol/kg, 0,25 g Sorbens auf 25 ml Lösung.	NaSeO ₄	8,2	$1,6 \cdot 10^{-2}$ mol/kg		[15]
SeO4	Sphalerit (Zn,Fe)S	<40 Mikrometer Korngröße, Anion/Feststoff-Verhältnis = 0,1 mol/kg, 0,25 g Sorbens auf 25 ml Lösung.	NaSeO ₄	-	$3,9 \cdot 10^{-2}$ mol/kg		[15]
SeO4	Vermiculit	<40 Mikrometer Korngröße, Anion/Feststoff-Verhältnis = 0,1 mol/kg, 0,25 g Sorbens auf 25 ml Lösung.	NaSeO ₄	6,8	$2,0 \cdot 10^{-2}$ mol/kg		[15]
TcO4	„activated charcoal“	siehe dort	A ^d	6,5	0,38	m ³ /kg	[78]
TcO4	„activated charcoal“	siehe dort	B ^e	7,4	0,310; 0,290	m ³ /kg	[78]
TcO4	Ag - Pulver	unbekannt (chemisch rein, kristallin, aus dem Handel erworben)	äquilibriert mit Ag-Pulver	-	>0,3	m ³ /kg	[35] ^b
TcO4	Al ₂ O ₃	"ca. 0,3 g" auf 1 ml Lösung	äquilibriert mit Al ₂ O ₃	-	0,0001	m ³ /kg	[35] ^b
TcO4	Al ₂ O ₃	"ca. 0,3 g" auf 1 ml Lösung	äquilibriert mit Bornit	-	0,0001	m ³ /kg	[35] ^b

A.1 Daten zur Rückhaltung von Iod, Selen und Technetium aus der Literatur

Spezies	Sorbens	Spezifikation (Korngröße, Vorbehandlung etc.)	Lösung	pH	Bemerkungen (K_D etc.)	Einheit	Ref.
TcO ₄	Al ₂ O ₃	"ca. 0,3 g" auf 1 ml Lösung	äquilibriert mit Enargit	-	<0,00003	m ³ /kg	[35] ^b
TcO ₄	Apatit	"ca. 0,3 g" auf 1 ml Lösung	(äquilibriert mit dem Sorbens, dest. H ₂ O?)	-	0,0006	m ³ /kg	[35] ^b
TcO ₄	Augit	<40 Mikrometer Korngröße, Anion/Feststoff-Verhältnis = 10-2 mol/kg, 0,25 g Sorbens auf 25 ml Lösung.	KTcO ₄	8,1	1,4 · 10 ⁻³	mol/kg	[15]
TcO ₄	Azurit (2CuCO ₃ · Cu(OH) ₂)	"ca. 0,3 g" auf 1 ml Lösung	äquilibriert mit Azurit	-	0,004	m ³ /kg	[35] ^b
TcO ₄	Azurit (2CuCO ₃ · Cu(OH) ₂)	"ca. 0,3 g" auf 1 ml Lösung	äquilibriert mit Siltstone	-	0,004	m ³ /kg	[35] ^b
TcO ₄	Basalt	"ca. 0,3 g" auf 1 ml Lösung	(äquilibriert mit dem Sorbens, dest. H ₂ O?)	-	0,0004	m ³ /kg	[35] ^b
TcO ₄	Bentonit	85 - 90 % Montmorillonit, 10 - 15 % Quarz und Glimmer; CEC = 0,75 mol/kg	A ^d	6,6	0	ml/g	[78]
TcO ₄	Bentonit	85-90% Montmorillonit, 10-15 % Quarz und Glimmer; CEC = 0,75 mol/kg	B ^e	7,5	0	ml/g	[78]
TcO ₄	Bornit (Cu ₅ FeS ₅)	"ca. 0,3 g" auf 1 ml Lösung	äquilibriert mit Bornit	-	0,0005	m ³ /kg	[35] ^b
TcO ₄	Bornit (Cu ₅ FeS ₅)	"ca. 0,3 g" auf 1 ml Lösung	äquilibriert mit Al ₂ O ₃	-	0,0003	m ³ /kg	[35] ^b
TcO ₄	Bornit (Cu ₅ FeS ₅) +Molybdenit (MoS ₂)	"ca. 0,3 g" auf 1 ml Lösung	(äquilibriert mit dem Sorbens, dest. H ₂ O?)	-	0,0009	m ³ /kg	[35] ^b
TcO ₄	Bourbonit (Kupfer-Blei-Sulfid)	"ca. 0,3 g" auf 1 ml Lösung	(äquilibriert mit dem Sorbens, dest. H ₂ O?)	-	0,2	m ³ /kg	[35] ^b
TcO ₄	CdS	unbekannt (chemisch rein, kristallin, aus dem Handel erworben)	äquilibriert mit CdS	-	0,0001	m ³ /kg	[35] ^b

A.1 Daten zur Rückhaltung von Iod, Selen und Technetium aus der Literatur

Spezies	Sorbens	Spezifikation (Korngröße, Vorbehandlung etc.)	Lösung	pH	Bemerkungen (K_D etc.)	Einheit	Ref.
TcO ₄	Chalcopyrit (CuFeS ₂)	"ca. 0,3 g" auf 1 ml Lösung	(äquilibriert mit dem Sorbens, dest. H ₂ O?)	-	0,0003	m ³ /kg	[35] ^b
TcO ₄	chalk	"ca. 0,3 g" auf 1 ml Lösung	(äquilibriert mit dem Sorbens, dest. H ₂ O?)	-	0,006	m ³ /kg	[35] ^b
TcO ₄	charcoal/bentonite	70 % Holzkohle + 30 % Bentonit	A ^d	6,5	0,7	m ³ /kg	[79] ^f
TcO ₄	chrysocolla (ein Kupfersilikat)	"ca. 0,3 g" auf 1 ml Lösung	(äquilibriert mit dem Sorbens, dest. H ₂ O?)	-	0,01	m ³ /kg	[35] ^b
TcO ₄	Cu ₂ S	unbekannt (chemisch rein, kristallin, aus dem Handel erworben)	äquilibriert mit Cu ₂ S	-	0,3	m ³ /kg	[35] ^b
TcO ₄	CuCl	unbekannt (chemisch rein, kristallin, aus dem Handel erworben)	äquilibriert mit CuCl	-	0,0001	m ³ /kg	[35] ^b
TcO ₄	CuO	unbekannt (chemisch rein, kristallin, aus dem Handel erworben)	äquilibriert mit CuO	-	0,00007	m ³ /kg	[35] ^b
TcO ₄	CuS	unbekannt (chemisch rein, kristallin, aus dem Handel erworben)	äquilibriert mit CuS	-	0,0002	m ³ /kg	[35] ^b
TcO ₄	Dolomit	"ca. 0,3 g" auf 1 ml Lösung	(äquilibriert mit dem Sorbens, dest. H ₂ O?)	-	0,0002	m ³ /kg	[35] ^b
TcO ₄	Enargit (Cu ₃ AsS ₄)	"ca. 0,3 g" auf 1 ml Lösung	(äquilibriert mit dem Sorbens, dest. H ₂ O?)	-	0,0004 ... 0,01	m ³ /kg	[35] ^b
TcO ₄	Enargit (Cu ₃ AsS ₄)	"ca. 0,3 g" auf 1 ml Lösung	äquilibriert mit Enargit	-	0,01	m ³ /kg	[35] ^b
TcO ₄	Enargit (Cu ₃ AsS ₄)	"ca. 0,3 g" auf 1 ml Lösung	äquilibriert mit Tuff	-	0,01	m ³ /kg	[35] ^b
TcO ₄	Enargit (Cu ₃ AsS ₄)	"ca. 0,3 g" auf 1 ml Lösung	äquilibriert mit Siltstone	-	-	m ³ /kg	[35] ^b
TcO ₄	Fe ₂ O ₃	unbekannt (chemisch rein, kristallin, aus dem Handel erworben)	äquilibriert mit Fe ₂ O ₃	-	0,0003	m ³ /kg	[35] ^b

A.1 Daten zur Rückhaltung von Iod, Selen und Technetium aus der Literatur

Spezies	Sorbens	Spezifikation (Korngröße, Vorbehandlung etc.)	Lösung	pH	Bemerkungen (K_D etc.)	Einheit	Ref.
TcO ₄	FeCl ₂ · 4H ₂ O	unbekannt (chemisch rein, kristallin, aus dem Handel erworben)	äquibriert mit FeCl ₂ · 4H ₂ O	-	0,001	m ³ /kg	[35] ^b
TcO ₄	FeSO ₄	unbekannt (chemisch rein, kristallin, aus dem Handel erworben)	äquibriert mit FeSO ₄	-	0,006	m ³ /kg	[35] ^b
TcO ₄	Galena (PbS)	"ca. 0,3 g" auf 1 ml Lösung	(äquibriert mit dem Sorbens, dest. H ₂ O?)	-	0,0005 ... >0,3	m ³ /kg	[35] ^b
TcO ₄	Granit	"ca. 0,3 g" auf 1 ml Lösung	(äquibriert mit dem Sorbens, dest. H ₂ O?)	-	0,002	m ³ /kg	[35] ^b
TcO ₄	Hectorit	50 % Hectorit-Ton, 50 % Calcit und Dolomit; CEC = 1,04 mol/kg	B ^e	7,5	0,001	m ³ /kg	[78]
TcO ₄	HgS	unbekannt (chemisch rein, kristallin, aus dem Handel erworben)	äquibriert mit HgS	-	0,00007	m ³ /kg	[35] ^b
TcO ₄	Molybdenit	Korngröße nicht bekannt	äquibriert mit Molybdenit, Kontaktzeit 1 ... 35 Tagen	-	2,9 ... 11,9 % sorbiert aus der Lösung	-	[52]
TcO ₄	PbO ₂	unbekannt (chemisch rein, kristallin, aus dem Handel erworben)	äquibriert mit PbO ₂	-	<0,00003	m ³ /kg	[35] ^b
TcO ₄	PbS	unbekannt (chemisch rein, kristallin, aus dem Handel erworben)	äquibriert mit PbS	-	0,005	m ³ /kg	[35] ^b
TcO ₄	Pyrit (FeS ₂)	"ca. 0,3 g" auf 1 ml Lösung	(äquibriert mit dem Sorbens, dest. H ₂ O?)	-	0,004	m ³ /kg	[35] ^b
TcO ₄	„Rare-earth hematite“	Korngröße nicht bekannt	äquibriert mit Selten-Erden-Hämatit, Kontaktzeit 1 ... 21 Tagen	8,02 ... 8,04	4,8 ... 20,3 % sorbiert aus der Lösung	-	[52]
TcO ₄	shale	"ca. 0,3 g" auf 1 ml Lösung	(äquibriert mit dem Sorbens, dest. H ₂ O?)	-	0,0008	m ³ /kg	[35] ^b

A.1 Daten zur Rückhaltung von Iod, Selen und Technetium aus der Literatur

Spezies	Sorbens	Spezifikation (Korngröße, Vorbehandlung etc.)	Lösung	pH	Bemerkungen (K_D etc.)	Einheit	Ref.
TcO ₄	siltstone	"ca. 0,3 g" auf 1 ml Lösung	(äquilibriert mit dem Sorbens, dest. H ₂ O?)	-	0,0004	m ³ /kg	[35] ^b
TcO ₄	siltstone	"ca. 0,3 g" auf 1 ml Lösung	äquilibriert mit Siltstone	-	-	m ³ /kg	[35] ^b
TcO ₄	siltstone	"ca. 0,3 g" auf 1 ml Lösung	äquilibriert mit Enargit	-	-	m ³ /kg	[35] ^b
TcO ₄	siltstone	"ca. 0,3 g" auf 1 ml Lösung	äquilibriert mit Chalcopyrit	-	-	m ³ /kg	[35] ^b
TcO ₄	Stibnit	Korngröße nicht bekannt	äquilibriert mit Stibnit, Kontaktzeit 1 ... 42 Tage	3,84 ... 6,22	87,7 ... 99,0 % sorbiert aus Lösung	-	[52]
TcO ₄	Tennanit	"ca. 0,3 g" auf 1 ml Lösung	(äquilibriert mit dem Sorbens, dest. H ₂ O?)	-	0,0003 ... 0,003	m ³ /kg	[35] ^b
TcO ₄	Tetrahedrit	"ca. 0,3 g" auf 1 ml Lösung	(äquilibriert mit dem Sorbens, dest. H ₂ O?)	-	0,005 ... 0,3	m ³ /kg	[35] ^b
TcO ₄	Tuff	"ca. 0,3 g" auf 1 ml Lösung	(äquilibriert mit dem Sorbens, dest. H ₂ O?)	-	0	m ³ /kg	[35] ^b
TcO ₄	Tuff	"ca. 0,3 g" auf 1 ml Lösung	äquilibriert mit Tuff	-	0,00007	m ³ /kg	[35] ^b
TcO ₄	Tuff	"ca. 0,3 g" auf 1 ml Lösung	äquilibriert mit Bornit	-	<0,00003	m ³ /kg	[35] ^b
TcO ₄	ZnS	unbekannt (chemisch rein, kristallin, aus dem Handel erworben)	äquilibriert mit ZnS	-	0,0003	m ³ /kg	[35] ^b

a. unter reduzierenden Bedingungen erhöhte Sorption

b. Daten stammen zumindest teilweise aus [35]

c. zunehmender pH-Wert führt zu niedrigerer Sorption

d. A = Na 1,8 K 0,8 Mg 1,4 Ca 0,02 Cl 5,4 SO₄ 0,04 HCO₃ 0,01 BO₃ 0,02 mol/l

e. B = Na 5,0 Ca 0,03 Cl 5,0 SO₄ 0,04

f. vgl. mit [78]!

A.2 Primäre Labordaten der Versuche zur Rückhaltung von Iod und Selen

A.2.1 Rückhaltung von Iodid durch MX-80

MX-80	Einwaage: 1,139 g	bidest	IP-21	NaCl
Iod-Konz. mol/l	Iod-Angebot g/kg Sorbens	relative Sorption %		
1E-5	1,12 E-3	0	0	2,9
1E-6	1,12 E-4	0	0	9,8
1E-7	1,12 E-5	0	0	5,1
1E-8	1,12 E-6	0	0	6,8
1E-9	1,12 E-7	0	0	7,4
1E-10	1,12 E-8	0	0	8,0
1E-11	1,12 E-9	0	0	4,1

A.2.2 Rückhaltung von Iodid durch Bure-Ton

Bure-Ton	Einwaage: 1,107 g	bidest	IP-21	NaCl	bidest
Iod-Konz. mol/l	Iod-Angebot g/kg Sorbens	relative Sorption			relative Desorption %
1E-5	5,74 E-4	25,2	5,0	4,1	10,9
1E-6	5,74 E-5	76,0	3,9	6,9	4,1
1E-7	5,74 E-6	90,4	7,8	8,2	6,3
1E-8	5,74 E-7	91,2	8,0	6,8	5,8
1E-9	5,74 E-8	91,3	4,7	7,3	2,7
1E-10	5,74 E-9	90,5	9,0	8,5	2,8
1E-11	5,74 E-10	90,2	8,1	9,0	3,0

A.2.3 Rückhaltung von Iodid durch Hämatit

Hämatit	Einwaage: 2,571 g	bidest	IP-21	NaCl
Iod-Konz. mol/l	Iod-Angebot g/kg Sorbens	relative Sorption %		
1E-5	2,47 E-4	1,9	6,5	7,0
1E-6	2,47 E-5	3,4	4,0	7,9
1E-7	2,47 E-6	8,5	16,5	6,2
1E-8	2,47 E-7	14,0	23,8	8,3
1E-9	2,47 E-8	12,9	11,8	11,5
1E-10	2,47 E-9	12,2	24,4	10,6
1E-11	2,47 E-10	8,0	16,5	11,1
		relative Sorption %		
1E-5	2,47 E-4	0,2	0,3	0,8
1E-6	2,47 E-5	1,2	0,3	0,3
1E-7	2,47 E-6	0,4	0,7	0,8
1E-8	2,47 E-7	2,2	0,6	0,9
1E-9	2,47 E-8	1,1	0,2	0,1
1E-10	2,47 E-9	1,4	0,6	0,5
1E-11	2,47 E-10	2,2	0,7	0,4

A.2.4 Rückhaltung von Iodid an Salzbeton

Salzbeton	Einwaage: 1,125 g	bidest	IP-21	NaCl
Iod-Konz. mol/l	Iod-Angebot in g/kg Sorbens	relative Sorption		
1E-5	5,64 E-4	7,3	6,1	8,5
1E-6	5,64 E-5	5,8	4,9	9,0
1E-7	5,64 E-6	7,3	5,0	9,8
1E-8	5,64 E-7	8,6	6,1	8,8
1E-9	5,64 E-8	7,3	3,9	7,5
1E-10	5,64 E-9	6,4	3,6	8,3
1E-11	5,64 E-10	6,7	3,3	5,8

A.2.5 Rückhaltung von Selenit an MX-80

MX-80	Einwaage: 1,139 g	bidest	IP-21	NaCl
Se-Konz. mol/l	Se-Angebot g/kg Sorbens	relative Sorption %		
1E-8	6,94 E-7	0	56,8	60,7
1E-9	6,94 E-8	0	53,3	60,2
1E-10	6,94 E-9	0	56,5	58,8
1E-11	6,94 E-10	0	55,1	60,7
1E-12	6,94 E-11	0	54,0	60,9
Se-Konz. bei Sorp. mol/l	Se-Angebot g/kg Sorbens	relative Desorption %		
1E-8	6,94 E-7	0	20,4	23,4
1E-9	6,94 E-8	0	21,3	22,6
1E-10	6,94 E-9	0	20,6	23,3
1E-11	6,94 E-10	0	20,6	22,8
1E-12	6,94 E-11	0	20,7	23,2

A.2.6 Rückhaltung von Selenit an Bure-Ton

Bure-Ton	Einwaage: 1,107 g	bidest	IP-21	NaCl
Se-Konz. mol/l	Se-Angebot i g/kg Sorbens	relative Sorption %		
1E-8	3,47 E-7	84,4	76,1	68,5
1E-9	3,47 E-8	84,7	75,8	61,7
1E-10	3,47 E-9	84,5	74,9	60,2
1E-11	3,47 E-10	81,3	74,7	61,4
1E-12	3,47 E-11	81,6	74,4	60,7
		relative Desorption %		
1E-8	3,47 E-7	3,6	12,6	12,6
1E-9	3,47 E-8	3,6	13,2	13,6
1E-10	3,47 E-9	3,8	13,5	14,5
1E-11	3,47 E-10	4,4	13,8	13,7
1E-12	3,47 E-11	4,7	13,7	14,0

A.2.7 Rückhaltung von Selenit an Hämatit

Hämatit	Einwaage: 2,571 g	bidest	IP-21	NaCl
Se-Konz. mol/l	Se-Angebot in g/kg Sorbens	relative Sorption %		
1E-04		99,8	99,5	99,9
1E-8	3,47 E-7	99,4	98,8	98,2
1E-9	3,47 E-8	99,4	98,8	98,1
1E-10	3,47 E-9	99,5	98,8	98,2
1E-11	3,47 E-10	99,5	98,7	97,9
1E-12	3,47 E-11	99,5	98,8	98,1
		relative Desorption %		
1E-8		0,2	0,5	0,6
1E-9		0,2	0,5	0,7
1E-10		0,2	0,6	0,6
1E-11		0,2	0,6	0,6
1E-12		0,2	0,5	0,7

A.2.8 Rückhaltung von Selenit an Salzbeton

Salzbeton	Einwaage: 1,125 g	bidest	IP-21	NaCl
Se-Konz. mol/l	Se-Angebot g/kg Sorbens	relative Sorption %		
1E-8	3,47 E-7	97,5	90,3	61,4
1E-9	3,47 E-8	97,4	90,1	63,0
1E-10	3,47 E-9	97,5	89,9	65,6
1E-11	3,47 E-10	97,4	89,7	65,5
1E-12	3,47 E-11	97,4	88,5	64,7

A.2.9 Experimentell bestimmte Isoaktivitätslinien im System
 $\text{Na}_2\text{SeO}_3\text{-K}_2\text{SeO}_3\text{-H}_2\text{O}$

Na_2SeO_3 [mol/kg]	K_2SeO_3 [mol/kg]	NaOH [mol/kg]
3,975	0	0,00011
3,457	0,418	0,00011
2,917	0,841	0,00012
2,431	1,217	0,00011
1,972	1,568	0,00010
1,538	1,900	0,00010
1,140	2,201	0,00010
0,730	2,511	0,00009
0,351	2,791	0,00009
0	3,057	0,00009
	c NaCl = 5,268	aW = 0,7945
3,300	0	0,00030
2,813	0,391	0,00028
2,423	0,691	0,00028
1,991	1,026	0,00026
1,626	1,301	0,00027
1,262	1,575	0,00026
0,912	1,836	0,00025
0,603	2,070	0,00025
0,308	2,288	0,00023
0	2,532	0,00023
	c KCl = 4,839	aW = 0,8413
2,671	0	0,00047
2,314	0,284	0,00046
1,925	0,584	0,00044
1,634	0,805	0,00044
1,318	1,044	0,00042
0,991	1,290	0,00041
0,749	1,470	0,00039
0,490	1,661	0,00038
0,225	1,860	0,00037

A.2.9 Experimentell bestimmte Isoaktivitätslinien im System
 $\text{Na}_2\text{SeO}_3\text{-K}_2\text{SeO}_3\text{-H}_2\text{O}$

Na_2SeO_3 [mol/kg]	K_2SeO_3 [mol/kg]	NaOH [mol/kg]
0	2,027	0,00037
	c KCl = 3,702	aW = 0,8799
1,631	0	0,00073
1,418	0,173	0,00071
1,191	0,354	0,00068
1,018	0,487	0,00067
0,817	0,644	0,00066
0,620	0,797	0,00064
0,450	0,926	0,00062
0,297	1,041	0,00061
0,158	1,149	0,00059
0	1,268	0,00057
	c KCl = 2,103	aW = 0,9328

A.2.10 Experimentell bestimmte Isoaktivitätslinien im System $\text{NaCl-Na}_2\text{SeO}_3\text{-H}_2\text{O}$

NaCl [mol/kg]	Na_2SeO_3 [mol/kg]	NaOH [mol/kg]
0	3,975	0,00011
0,506	3,616	0,00012
1,044	3,228	0,00013
1,559	2,856	0,00014
2,221	2,370	0,00015
2,758	1,969	0,00017
3,348	1,515	0,00018
3,973	1,031	0,00021
4,609	0,527	0,00020
5,268	0	0
	c NaCl = 5,268	aW = 0,7945
1,153	0	0
1,005	0,123	0,00090

A.2.10 Experimentell bestimmte Isoaktivitätslinien im System NaCl-Na₂SeO₃-H₂O

NaCl [mol/kg]	Na ₂ SeO ₃ [mol/kg]	NaOH [mol/kg]
0,824	0,272	0,00086
0,718	0,361	0,00085
0,574	0,481	0,00085
0,457	0,577	0,00083
0,358	0,660	0,00076
0,222	0,772	0,00078
0,117	0,859	0,00075
0	0,957	0,00074
	c NaCl = 1,153	aW = 0,9616
3,429	0	0
3,026	0,340	0,00051
2,607	0,687	0,00050
2,179	1,037	0,00048
1,785	1,359	0,00045
1,422	1,650	0,00044
1,063	1,932	0,00042
0,764	2,165	0,00039
0,331	2,496	0,00038
0	2,748	0,00038
	c NaCl = 3,429	aW = 0,8754
2,114	0	0
1,827	0,245	0,00071
1,587	0,461	0,00069
1,322	0,683	0,00067
1,081	0,884	0,00065
0,625	1,260	0,00061
0,421	1,427	0,00058
0,178	1,624	0,00056
0	1,768	0,00055
	c NaCl = 2,114	aW = 0,9271

A.2.11 Experimentell bestimmte Isoaktivitätslinien im System KCl-K₂SeO₃-H₂O

KCl [mol/kg]	K ₂ SeO ₃ [mol/kg]	NaOH [mol/kg]
4,839	0	0,00000
4,009	0,455	0,00013
3,295	0,835	0,00015
2,648	1,174	0,00017
2,105	1,455	0,00019
1,630	1,700	0,00020
1,112	1,961	0,00020
0	2,532	0,00023
	c KCl = 4,839	aW = 0,8413
3,702	0	0
3,254	0,260	0,00033
2,632	0,611	0,00035
2,118	0,899	0,00034
1,705	1,127	0,00035
1,319	1,334	0,00035
0,917	1,549	0,00035
0,587	1,722	0,00037
0,287	1,874	0,00036
0	2,027	0,00037
	c KCl = 3,702	aW = 0,8799
2,103	0	0
1,804	0,191	0,00064
1,532	0,360	0,00063
1,151	0,595	0,00057
1,033	0,667	0,00060
0,794	0,808	0,00060
0,551	0,935	0,00060
0,365	1,064	0,00063
0,174	1,157	0,00058
0	1,268	0,00057
	c KCl = 2,103	aW = 0,9328

A.2.12 Experimentell bestimmte Isoaktivitätslinien im System
 $\text{Na}_2\text{SeO}_3\text{-Na}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$

Na_2SeO_3 [mol/kg]	Na_2SO_4 [mol/kg]	NaOH [mol/kg]
0	1,131	0,00050
0,130	0,978	0,00052
0,240	0,847	0,00056
0,359	0,705	0,00059
0,484	0,556	0,00059
0,571	0,453	0,00065
0,665	0,341	0,00069
0,780	0,207	0,00070
0,866	0,106	0,00071
0,957	0	0,00000
	c NaCl = 1,153	aW = 0,9616
0	2,227	0,00000
0,246	1,918	0,00008
0,509	1,583	0,00014
0,711	1,326	0,00022
0,912	1,076	0,00027
1,100	0,837	0,00033
1,278	0,613	0,00039
1,463	0,383	0,00043
1,619	0,186	0,00049
1,768	0	0,00055
	c NaCl = 2,114	aW = 0,9271
0	0,714	0,0010
0,073	0,629	0,0010
0,153	0,539	0,0011
0,288	0,387	0,0011
0,363	0,300	0,0011
0,495	0,153	0,0011
0,565	0,074	0,0012
0,631	0	0,0011
	c NaCl = 0,771	aW = 0,9745

A.2.13 Experimentell bestimmte Isoaktivitätslinien im System $\text{K}_2\text{SeO}_3\text{-K}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$

K_2SeO_3 [mol/kg]	K_2SO_4 [mol/kg]	NaOH [mol/kg]
0	0,718	0,00000
0,075	0,683	0,00013
0,139	0,619	0,00027
0,269	0,496	0,00049
0,323	0,382	0,00059
0,431	0,249	0,00079
0,534	0	0,00095
	c NaCl = 0,771	aW = 0,9745

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

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

Forschungszentrum
85748 Garching b. München
Telefon +49 89 32004-0
Telefax +49 89 32004-300

Kurfürstendamm 200
10719 Berlin
Telefon +49 30 88589-0
Telefax +49 30 88589-111

Theodor-Heuss-Straße 4
38122 Braunschweig
Telefon +49 531 8012-0
Telefax +49 531 8012-200

www.grs.de