

**Entwicklung von
Methoden und Modellen
zur Bestimmung
des Redoxpotentials
salinärer Lösungen**

Entwicklung von Methoden und Modellen zur Bestimmung des Redoxpotentials salinärer Lösungen

Sven Hagemann
Barbara Bischofer
Tina Scharge
Dagmar Schönwiese

März 2014

Anmerkung:

Die diesem Bericht zugrunde-
liegenden Arbeiten wurden im
Auftrag des Bundesministeri-
ums für Bildung und Forschung
(BMBF) unter dem Förderkenn-
zeichen 02 C 1244 gefördert.

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

Die Verantwortung für den Inhalt
dieser Veröffentlichung liegt al-
lein bei den Autoren.

Deskriptoren

Endlager, Geochemie, Korrosion, Messverfahren, Modellierung, Nahfeld

Inhalt

1	Einleitung.....	1
2	Die experimentelle Bestimmung des pH-Wertes und der Wasserstoffionenkonzentration in salinaren Lösungen	3
2.1	Einleitung und Problemstellung	3
2.2	Vorgehensweise.....	4
2.3	Beschreibung des Messverfahrens	5
2.4	Unterschiede bei Verwendung verschiedener pH-Elektroden.....	8
2.5	Messergebnisse	13
2.5.1	Binäre chloridische Systeme	13
2.5.2	Binäre sulfatische Systeme	13
2.5.3	Ternäre Systeme mit Chlorid.....	15
2.5.4	Ternäre Systeme mit Sulfat.....	16
2.5.5	Höhere Systeme (IP-Lösungen).....	17
2.6	Modellentwicklung.....	17
2.6.1	Parameterentwicklung und Modellierung binärer Systeme	26
2.6.2	Modellierung des ΔpH in ternären Systemen.....	29
2.6.3	Modellierung des ΔpH in IP-Lösungen	35
3	Die analytische Bestimmung des Redoxpotentials in salinaren Lösungen.....	37
3.1	Einleitung und Problemstellung	37
3.2	Das Redoxpotential wässriger Lösungen	37
3.3	Empirisches Modell	39
3.4	Entwicklung der potentiometrischen Methode zur Bestimmung von Rx_0	42
3.4.1	Zielsetzung und Vorgehensweise.....	42
3.4.2	Bestimmung des Redoxpotentials in salinaren Lösungen mit Hilfe von Titrationsversuchen.....	43
3.5	Messwertkorrektur für Redoxpotentiale in salinaren Lösungen.....	75
3.6	Entwicklung der spektrophotometrischen Methode zur Bestimmung von Rx_0	78
3.6.1	Einleitung	78
3.6.2	Ergebnisse mit dem Zweistrahlenspektrometer.....	79

3.6.3	Versuchsdurchführung am UV-Kapillarspektrometer am Beispiel der Phenanthrolin-Methode	84
3.6.4	Probleme mit dem UV-Kapillarspektrometer.....	87
3.6.5	Diskussion.....	92
4	Die Speziation des Eisens in salinaren und basischen Lösungen	97
4.1	Übersicht.....	97
4.2	SIT-Parameter	97
4.3	Fe(II)-Hydroxokomplexe.....	99
4.4	Fe(II)-Carbonatkomplexe	101
4.5	Fe(III)-Hydroxokomplexe.....	102
4.5.1	Chlorohydroxo-Komplexe.....	111
4.5.1	Hydroxo-Sulfato-Komplexe	112
4.6	Fe(III)-Carbonato-Komplexe.....	113
5	Die Löslichkeit eisenhaltiger Phasen	115
5.1	Fe(II)-Oxide und Hydroxide	115
5.2	FeCO ₃ (Siderit).....	118
5.3	Basische Eisen(II)chloride, Eisen(II)carbonate und Eisen(II)sulfate.....	119
5.4	Fe(III)-Oxide und Hydroxide	121
5.4.1	Übersicht.....	121
5.4.2	Ferrihydrit und Eisen(III)hydroxid	125
5.4.3	Goethit – „α-FeOOH“	128
5.4.4	Akaganéit – „β-FeOOH“	130
5.4.5	Lepidocrocit – „γ-FeOOH“.....	130
5.4.6	δ-FeOOH und Feroxyhyte (δ'-FeOOH)	132
5.4.7	Eisen(III)oxide - Fe ₂ O ₃	132
5.4.8	Ferrate(III)	134
5.5	Basische Fe(III)-Chloride und Akaganéit	135
5.6	Basische Sulfate	137
5.6.1	Übersicht.....	137
5.6.2	Schwertmannit	139
5.6.3	Jarosite	140
5.6.4	Copiapite.....	144
5.6.5	Weitere basische Sulfate.....	145

5.7	Gemischte Fe(II)-Fe(III)-Verbindungen.....	146
5.7.1	Magnetit Fe ₃ O ₄	146
5.7.2	Green Rust und andere Fe ^{II} /Fe ^{III} -oxoverbindungen	147
6	Zusammenfassung und Ausblick	153
	Literatur	157
	Abbildungsverzeichnis	179
	Tabellenverzeichnis	183
	Abkürzungen	195
A	Anhang	197
A.1	Datenzusammenstellung zur experimentellen Bestimmung des pH- Wertes und der H ⁺ -Konzentration.....	197
A.2	Datenzusammenstellung der beobachteten Redoxpotentiale aus den Titrationsversuchen.....	237

1 Einleitung

Die Mobilität von Radionukliden und Schwermetallen in wässrigen Systemen hängt in entscheidendem Maße von ihrer Oxidationsstufe ab. Sie ergibt sich bei Annahme eines physikalisch-chemischen Gleichgewichts aus der chemischen Zusammensetzung der wässrigen Lösung und den physikalischen Parametern, insbesondere aus dem pH-Wert und dem Redoxpotential. Die Messung von pH und Redoxpotential gehört zum alltäglichen Handwerk jedes geochemischen Analyzelabors. Innerhalb der Randbedingungen der einschlägigen Normverfahren scheinen sie keine größeren handwerklichen Ansprüche zu stellen. Wenig beachtet wird allerdings, dass eine entscheidende Randbedingung in endlagerrelevanten Lösungssystemen im Salzgestein nicht mehr erfüllt ist: Ein niedriger Salzgehalt der Lösung. Unter salinaren Bedingungen werden die Messergebnisse sowohl der pH- als auch der Redoxmessungen durch lösungsspezifische und in ihrer Größe allenfalls grob abschätzbare Ionendiffusionseffekte an der Referenzelektrode verfälscht (meist eine Silber-Silberchloridzelle mit Kaliumchlorid als Innenelektrolyten).

Hinzu kommt, dass der pH-Wert als Einzelionenaktivität des Wasserstoffions eine konstruierte Größe ist, die nur in schwach mineralisierten Wässern einen physikalisch interpretierbaren Sinn hat (KNAUSS et al. 1990). In einfachen (binären) Salzlösungen definierter Konzentration behilft man sich stattdessen häufig mit der H^+ -Konzentration, die sich durch geeignete Kalibration der pH-Elektrodenketten bestimmen lässt. Dieses Verfahren ist für Salzlösungen variabler Konzentration oder für Mehrsalzlösungen nicht praktikabel, da für jede einzelne Messlösung eine eigene Kalibrationsreihe erstellt werden müsste. Eine entsprechende analytische Methode ist für Redoxmessketten ebenfalls noch nicht entwickelt worden. Somit war eine Interpretation von pH- und Redoxmessungen in salinaren Lösungen bislang nur unzureichend möglich.

Die sichere Prognose der Redox Eigenschaften ist eine wesentliche Voraussetzung zur Vorausberechnung der im Falle eines hypothetischen Lösungszutritts zu erwartenden Schwermetall- und Radionuklidkonzentrationen im Nah- und Fernfeld einer untertägigen Entsorgungseinrichtung. Zwar lässt sich das Redoxpotential eines redoxgepufferten aquatischen Systems mit den üblichen geochemischen Rechenodes berechnen, doch hängt die Verlässlichkeit solcher Prognosen naturgemäß von der Verfügbarkeit und Qualität der zugrundeliegenden thermodynamischen Daten redoxsensitiver Systemkomponenten (Festphasen, Oxidationsspezies) ab. Ganz besonders ist hier das

Eisen zu nennen, das in Form metallischen Eisens und fester Fe(II)- und Fe(III)-Verbindungen den sicherlich bedeutendsten Einfluss auf die Redoxeigenschaften aquatischer Systeme hat. Liegen in einem System Festphasen vor, die sowohl Fe(II) als auch Fe(III) enthalten, dann wird das Gleichgewichts-Redoxpotential durch diese Phasen eindeutig bestimmt. Eine genaue Kenntnis der thermodynamischen Stabilität relevanter Eisen(II)- und Eisen(III)haltiger Festphasen würde damit in vielen Fällen eine Prognose des Redoxpotentials ermöglichen.

Eine genauere Betrachtung des vorliegenden Datenbestandes zeigt jedoch, dass große Unsicherheiten selbst für die Löslichkeit weitverbreiteter Oxide und Oxyhydroxide wie Goethit oder Hämatit bestehen. Die Redoxeigenschaften natürlicher Systeme werden jedoch auch von den Löslichkeiten metastabiler eisenhaltiger Zwischenprodukte wie Ferrihydrit, „green rust“ oder Jarositen bestimmt. Eine konsistente Datenbasis mit Informationen zu diesen Phasen wie auch zu den eisenhaltigen Lösungsspezies liegt noch nicht vor und war Ziel der vorliegenden Arbeit.

2 Die experimentelle Bestimmung des pH-Wertes und der Wasserstoffionenkonzentration in salinaren Lösungen

2.1 Einleitung und Problemstellung

Als pH-Wert wird der negative dekadische Logarithmus der Wasserstoffionenaktivität bezeichnet ($-\log a_{\text{H}^+}$). Nach thermodynamisch strenger Auslegung besitzen Einzelionenaktivitäten keinen physikalischen Sinn. Gemischte Ionenaktivitätskoeffizienten beschreiben die Abweichung einer kolligativen Eigenschaft eines gelösten Salzes (z. B. der Wasseraktivität, oder des elektrochemischen Potentials) von der Idealität. Sie werden hervorgerufen durch die Wechselwirkung zwischen den Ionen, die sich untrennbar zusammensetzen aus der Vielzahl der Wirkungen der einzelnen Ionen auf alle anderen Ionen in ihrem räumlichen Umfeld. Ionenaktivitätskoeffizienten sind ein anderer Ausdruck für die Wechselwirkungsenergie zwischen verschiedenen gelösten Ionen. Messbar ist daher immer nur eine Kombination aus Wirkungen, die im mittleren Aktivitätskoeffizient eines gelösten Salzes zusammenfließen. Die Aufteilung des mittleren Aktivitätskoeffizienten in Einzelaktivitätskoeffizienten ist stets willkürlich und ist nur als formaler Rechenschritt zur Berechnung mittlerer Aktivitätskoeffizienten sinnvoll. Abgesehen davon sind Einzelaktivitätskoeffizienten auch nutzlos, da sämtliche beobachtbare Größen wie Wasserdampfdruck, Löslichkeiten, osmotische Drücke, Komplexbildung wiederum auf kombinierten Aktivitätskoeffizienten beruhen.

Für definierte Randbedingungen lassen sich Konventionen vereinbaren, die die Aktivitätskoeffizienten einer Ionenart willkürlich festlegen. Solche Vereinbarungen sind den sogenannten „pH-Skalen“ zugrunde gelegt, in denen der pH-Wert von Pufferlösungen festgesetzt wird (GALSTER 1990). Weitere Konventionen betreffen die in typischen Messketten auftretenden Übergangspotentiale, z. B. einer Referenzelektrode $\text{Ag}|\text{AgCl}(\text{s})|\text{KCl}(\text{aq}), \text{AgCl}(\text{aq}, \text{sat})$ gegenüber der Messlösung. Kalibriert man eine Elektrode mit diesen Pufferlösungen und bleibt bei den Messungen in den für die Pufferlösungen typischen (niedrigen) Ionenstärken, lassen sich mit üblichen pH-Messketten konventionelle pH-Werte ermitteln, die eine ausreichende Aussagekraft besitzen.

Diese Konventionen gelten in salinaren Lösungen nicht mehr, insbesondere auch, weil die Übergangspotentiale nicht mehr als Konstante anzusehen sind. In der Literatur wird daher die Bestimmung und Anwendung gemischter Aktivitäten wie die des pHCl -

Wertes oder die Angabe der Wasserstoffionenkonzentration empfohlen. Die Messung von pH-Werten basiert auf dem Einsatz chloridsensitiver Elektroden (z. B. KNAUSS et al. 1990), die nach eigenen Erfahrungen unter salinaren Bedingungen eindeutige Leistungsdefizite aufweisen (u. a. Drift und fehlende thermodynamische Stabilität des Elektrodenmaterials der chloridsensitiven Elektrode). Die Bestimmung von Wasserstoffionenkonzentrationen in Lösungen konstanter Ionenstärke ist hingegen ein gängiges Verfahren, das mit handelsüblichen pH-Einstabmessketten auskommt (siehe z. B. BIEDERMANN und SILLÉN 1953, OLIN 1960). Voraussetzung ist allerdings, dass die Messkette mit Lösungen kalibriert wird, die bezüglich der Hauptionen die gleiche Zusammensetzung wie die zu untersuchende Lösung aufweisen. Ein Einsatz dieses Verfahrens ist nicht mehr möglich, wenn die Ionenstärke und insbesondere die Zusammensetzung der Lösung a priori nicht bekannt sind. Eine nachträgliche Kalibrierung ist zwar denkbar, müsste aber aufwendig für jede einzelne Messlösung durchgeführt werden. Für solche Fälle fehlte bislang ein geeignetes Verfahren. Die Entwicklung eines geeigneten Verfahrens war Ziel dieses Vorhabens.

2.2 Vorgehensweise

Wie oben bereits gezeigt, hat der mit einer handelsüblichen pH-Einstabmesskette bestimmte „pH“-Wert in konzentrierten Salzlösungen keine thermodynamische Bedeutung mehr. Zum einen ist der pH, eigentlich die negative logarithmische Aktivität des Wasserstoffions, nicht mehr definiert, zum anderen wird das Messsignal – eine Spannung – von konzentrationsabhängigen Effekten überlagert. Hierzu gehört vor allem das nicht einzeln mess- oder bestimmbare Diffusionspotential zwischen dem Innenelektrolyten der Referenzelektrode und der Lösung. In früheren Untersuchungen (RUNDE 1993) konnte gezeigt werden, dass die „pH-Differenz“ zwischen dem beobachteten pH (der sich aufgrund der Kalibration mit niedrigkonzentrierten Pufferlösungen ergibt) und dem negativen dekadischen Logarithmus der bekannten Wasserstoffionenkonzentration ($-\log c_{H^+}$) in einem einfachen Zusammenhang mit der Hintergrundsalzkonzentration (NaCl) besteht. Sie ließ sich durch eine quadratische Gleichung ausdrücken. Vorläufige Messungen in anderen Systemen wiesen darauf hin, dass auch in anderen Salzlösungen mit ähnlichen Zusammenhängen zu rechnen ist.

Die Abhängigkeit der pH-Differenz von der Hintergrundsalzkonzentration wurde im vorliegenden Projekt systematisch untersucht. Dazu wurden zunächst binäre chloridische und sulfatische Systeme geprüft, danach ternäre chloridische sowie sulfatische Systeme

me und schließlich ausgewählte komplex zusammengesetzte Lösungen. Die Messung der einzelnen Systeme erfolgte stets bei gleich bleibender Säurekonzentration (i. d. R. 0,001 molarer HCl bzw. H₂SO₄) und Temperatur (25,0 °C) aber mit kontinuierlich zu- bzw. abnehmender Salzkonzentration. Hierbei wurde bei allen Salzen Lösungen im Konzentrationsbereich von 0,35 mol Salz/kg Wasser bis fast zur Sättigungskonzentration betrachtet. Für das binäre System Na-Cl-H₂O wurde zusätzlich auch noch der Konzentrationsbereich von 0,003 bis 0,35 mol NaCl/kg Wasser untersucht. Um diesen großen Konzentrationsbereich abzudecken, waren i. d. R. zwei Messreihen nötig. Für die einzelnen Systeme wurden so, je nach Höhe der Sättigungskonzentration des jeweiligen Salzes, bis zu 33 Messpunkte (bzw. 39 Messpunkte bei zusätzlicher Betrachtung der NaCl-Konzentration < 0,35 mol/kg) erhoben. In den meisten Fällen erfolgte eine drei- bis fünffache Wiederholung. Die einzelnen Messreihen wurden als Titrationsen durchgeführt, indem eine hoch konzentrierte bzw. stark verdünnte Salzlösung vorgelegt wurde, die dann schrittweise verdünnt bzw. aufkonzentriert wurde. Bei den ternären Systemen erfolgte die Titration mit einer zweiten Salzlösung.

Mit Hilfe einer kalibrierten pH-Elektrode wurden an den einzelnen Titrationspunkten die vorliegenden Messspannungen bestimmt, die dem beobachteten „scheinbaren“ pH-Wert „pH_{beo}“ entsprechen. Dies ist der pH-Wert, den die pH-Elektrode gemäß der Kalibration in den Pufferlösungen mit nur sehr geringer Ionenstärke anzeigen würde.¹ Die tatsächlich in der Messlösung vorhandene Wasserstoffionenkonzentration war aufgrund der eingesetzten Säuremengen bekannt (ausgedrückt als pC_{H^+} , s. o.). Zwischen beiden Werten besteht eine Differenz, die als ΔpH bezeichnet wird.

$$\Delta pH = pC_{H^+} - pH_{beo} \quad (2.1)$$

Nach Auswertung der Messdaten erfolgte die Aufstellung eines mathematischen Modells zur Beschreibung der Messdaten.

2.3 Beschreibung des Messverfahrens

Die Bestimmung der pH-Werte erfolgte mit einer handelsüblichen Einstab-Double-Junction-Messkette. In der Regel wurden die Messungen mit einer Orion Ross-Elektrode (Pt/I₂, I⁻-Elektrode) der Firma Thermo Electron Corporation (Art.-Nr. 8102SC) durchgeführt (Ausnahme: Messungen zum Elektrodenvergleich wurden zu-

¹ In einigen Graphiken wird für pH_{beo} auch die Bezeichnung pH_{I=0} verwendet.

sätzlich mit der pH-Elektrode Nr. 6.0255.100 von Metrohm (Profitorde, Ag/AgCl-Kartusche mit flexiblem Kunststoffschlifffdiaphragma Glas/PCTFE) sowie der pH-Elektrode Nr. 6.0233.100 von Metrohm (Ag/AgCl-Kartusche mit Keramikstiftdiaphragma ausgeführt). Als Elektrolyt diente jeweils 3 M KCl. Die Aufbewahrungslösung der Elektrode und der Außenelektrolyt wurden in regelmäßigen Abständen erneuert. Die Kalibrierung der pH-Elektrode (Steilheit, Grundpotential) erfolgte als 4-Punkt-Kalibrierung mit täglich erneuerten und auf 25,0 °C temperierten Pufferlösungen (pH 2, pH 4, pH 7 und pH 12 bzw. pH 1, pH 2, pH 4 und pH 7 je nach dem erwarteten Messbereich).

Anschließend erfolgten die Potentialmessungen in Salzlösungen mit bekannter Wasserstoffionenkonzentrationen in einem auf 25 °C temperierten Titrierbecher. Zur Herstellung der verwendeten Lösungen wurde ausschließlich entionisiertes, CO₂-freies Wasser verwendet. Das Austreiben von CO₂ wurde durch 15 minütiges sprudelndes Kochen des Wassers und anschließendem Austausch des Gasraumes durch Argon erreicht. Um eine konstante Temperatur der Lösungen von 25 °C zu gewährleisten, wurden die Wasserbäder für Puffer- und Messlösungen eine Stunde vor der Messung temperiert. Die angesäuerte Salzlösung wurde zusätzlich durch Rühren in einem temperierten Titrierbecher homogenisiert und mit Argon umspült, um einen Sauerstoffaustausch zu gewährleisten. Nach Kalibrierung der pH-Elektrode mit den pH-Puffern wurde die pH-Elektrode mit Salzsäure (bzw. Schwefelsäure bei den sulfatischen Systemen) gleicher Molalität wie die Messlösung gespült um eine Veränderung der Quellschicht zu verhindern. Anhaftende Flüssigkeit an der Elektrode wurde vorsichtig abgeschüttelt oder mit dem Rand eines saugfähigen Laborpapiers abgezogen. Vor der Messung der vorgelegten Anfangslösung wurde die Elektrode für 20 – 30 Min. mit der Lösung unter Rühren äquilibriert.

Die Salzkonzentration der vorgelegten und auf 0,001 M HCl (bzw. auf 0,001 M H₂SO₄ im Falle der sulfatischen Systeme) angesäuerten Messlösung wurde bei den binären Systemen durch Zugabe von 0,001 M HCl bzw. H₂SO₄ im Laufe einer Verdünnungsreihe immer weiter erniedrigt bzw. im Laufe einer Aufkonzentrierungsreihe durch Zugabe einer fast gesättigten angesäuerten Salzlösung immer weiter erhöht. Bei den ternären Systemen wurde zu einer angesäuerten hochkonzentrierten Salzlösung eine zweite angesäuerte hochkonzentrierte Salzlösung titriert. Nach Zugabe der Lösung wurde die Messlösung jeweils für 2 Min. gerührt, der Rührer ausgestellt und anschließend die Messung des Potentials gestartet. Damit eine Messung als stabil akzeptiert wurde, durfte sich die Spannung während der gesamten Messzeit von 90 s um maximal drei

Teilstriche ($\leq 0,1$ mV) verändern. War dies nicht der Fall, wurde die Messung wiederholt bzw. im Folgenden vor der Messung der Messlösung einige Minuten (meist 2 – 3 Min.) Ruhezeit gegeben. Nach Abschluss der Messreihe wurden i. d. R. noch einmal die Kalibrierlösungen vermessen, wobei die Elektrode zuvor mit den jeweiligen Pufferlösungen abgespült wurde. An einigen Tagen zeigte sich, dass die Vermessung der pH-Puffer nach der ersten durchgeführten Titrationsreihe insbesondere für den Achsenabschnitt einen anderen Wert ergab als bei der Vermessung vor Beginn der Titrationsreihe. Durch den längeren Kontakt der Elektrode mit der Salzlösung scheint hier eine Beeinflussung der Quellschicht zu einer Veränderung der Kalibrierdaten geführt zu haben. Wenn dies beobachtet wurde, wurde die zweite Messung der Pufferlösungen für die Kalibrierung der Elektrode verwendet, insbesondere um auch die Veränderung zu einer zweiten anschließend durchgeführten Titrationsreihe möglichst gering zu halten.

Für die binären Systeme der Salze NaCl, KCl, CaCl₂ und MgCl₂ sowie MgSO₄ wurden je zwei sich überlappende Messreihen im Konzentrationsbereich von 0,35 mol/kg bis knapp unterhalb der Sättigung des jeweiligen Salzes in einer konstanten Säurekonzentration von 0,001 M HCl bzw. 0,001 M H₂SO₄ in jeweils 3 Wiederholungen bestimmt. Für Na₂SO₄ und K₂SO₄ konnte der Konzentrationsbereich mit einer Messreihe ausreichend abgedeckt werden. Für das System NaCl-H₂O wurden zusätzlich fünf Wiederholungen mit der pH-Elektrode mit Schliffdiaphragma und 3 Wiederholungen mit der Elektrode mit Stiftdiaphragma im genannten Konzentrationsbereich durchgeführt sowie 3 Wiederholungen für den Konzentrationsbereich von 0,003 bis 0,35 mol NaCl/kg Wasser (Schliffdiaphragma). Die ternären Systeme und die IP21-Lösung (bei unterschiedlicher Säure- und Salzkonzentration) wurden jeweils einmal vermessen.

Die verwendeten Salze sind in der untenstehenden Tabelle (Tab. 2.1) aufgeführt. Es wurden Salze mit einem möglichst hohen Reinheitsgrad verwendet. Bei MgSO₄ wurde nachträglich auf die Chemikalie von Riedel de Haën ausgewichen, da mit der einzig verfügbaren MgSO₄-Chemikalie mit einem höheren Reinheitsgrad (Alfa Aesar) keine stabilen Messspannungen erzielt werden konnten. Die wasserfreien Salze wurden bei 105 °C im Trockenschrank getrocknet und anschließend zur Abkühlung auf Raumtemperatur in einem Exsikkator aufbewahrt. Bei den Hydratsalzen wurde der Salzgehalt aus der Lösungskonzentration bestimmt.

Tab. 2.1 Eingesetzte Chemikalien für die pH-Titrationen

Verbindung	Firma	Reinheitsgrad	Artikelnummer
NaCl	Merck	suprapur	1.06406
KCl	Merck	suprapur	1.04938
CaCl ₂ ·4H ₂ O	Merck	suprapur	1.02384
MgCl ₂ ·6H ₂ O	Merck	p. a.	1.05833
Na ₂ SO ₄	Merck	suprapur	1.06647
K ₂ SO ₄	Merck	suprapur	1.05152
MgSO ₄ ·7 H ₂ O	Riedel de Haën	99,5 – 100,5 %	13142

2.4 Unterschiede bei Verwendung verschiedener pH-Elektroden

Zunächst wurde ein Vergleich verschiedener pH-Elektroden für das binäre System NaCl-H₂O mit dem Ziel vorgenommen, die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse wie auch den spezifischen Einfluss des Elektrodentyps auf das Messergebnis abzuschätzen. Die Messreihen wurden mit drei verschiedenen und sich im Aufbau stark unterscheidenden pH-Einstabmessketten (Schliffdiaphragma ↔ Keramikstiftdiaphragma; Ag/AgCl, Cl⁻-Elektrode ↔ Pt/I₂, I⁻-Elektrode) durchgeführt. Mit der ersten pH-Elektrode, einer Profitrode (Metrohm 6.0255.100) bestehend aus einer Ag/AgCl-Kartusche mit flexiblem Kunststoffschliffdiaphragma Glas/PCTFE – genannt „Schliffelektrode“ – wurden fünf Wiederholungen der Messreihen bestimmt, mit den anderen beiden pH-Elektroden jeweils drei Wiederholungen. Die anderen beiden verwendeten Elektroden waren eine Glaselektrode mit Keramikstiftdiaphragma ebenfalls der Firma Metrohm (Artikel Nr. 6.0233, Ag/AgCl-Kartusche; genannt „Stiftelektrode“) zum Vergleich der Auswirkung des unterschiedlichen Diaphragmas sowie eine Orion ROSS-Elektrode (Pt/I₂, I⁻-Elektrode) der Firma Thermo Electron Corporation (Art.-Nr. 8102SC, mit Keramikstiftdiaphragma) zum Vergleich von unterschiedlichen Elektrodentypen. Als Außen elektrolyt diente jeweils eine 3 M KCl-Lösung.

Die verwendeten pH-Elektroden zeigten deutliche Unterschiede in ihrem Messverhalten und ihrer Handhabbarkeit. Die Schliffelektrode offenbarte ein stabiles Messverhalten und eine schnelle Ansprechzeit. Die Messung des Analyten wurde i. d. R. zwei Min. nach der Lösungs-Zugabe vorgenommen, für die pH-Standards konnte nach fünf Min. ein stabiles Signal gemessen werden. Problematisch beim Arbeiten mit dieser Elektrode ist jedoch, dass es zu einem großen Elektrolytausfluss und damit zu veränderten

Messsignalen kommt, wenn der Schliff nicht fest genug angedrückt ist oder Kristallkörnchen im Schliff eingeklemmt sind. Zudem löst sich der Schliff mitunter sehr leicht, z. B. bei Berührung des Titrierbecherrandes beim Herausnehmen der Elektrode. Dies verhindert die erneute Messung der pH-Standards im Anschluss an die Messreihe durch ein Auslaufen des Außenelektrolyten.

Die Keramikstiftelektrode misst etwas weniger stabil und hat eine deutliche längere Ansprechzeit; insbesondere bei der Vermessung der Standards war ein stabiles Signal teilweise erst nach mehr als 15 Min. zu erreichen. Durch ein vorsichtiges Anschleifen des Diaphragmas mit einer Nagelfeile konnte die Stabilität erhöht und die Ansprechzeit verringert werden, allerdings hielt dieser Effekt nicht einmal für eine Verdünnungsreihe an.

Die verwendete ROSS-Elektrode zeigte ein stabiles sowie schnelles bis sehr schnelles Ansprechverhalten. Die Messungen der pH-Standards ergaben z. T. bereits nach zwei Min. ein stabiles Signal.

Als Bezugsgröße für den Vergleich der Messergebnisse der drei verwendeten pH-Elektroden dient jeweils der gemessene Delta pH (ΔpH), der sich aus der Differenz zwischen dem beobachteten pH-Wert (pH_{beo}) und der negativen logarithmierten Wasserstoffionen-Konzentration ($-\log c_{\text{H}^+}$) ergibt. Die maximale Varianz der Messergebnisse liegt bei Verwendung der Keramikstift-Elektrode bei drei Wiederholungen mit max. 0,019 pH-Einheiten etwas geringer als bei 5 Wiederholungen der Schliffelektrode (0,026 pH-Einheiten; vgl. Tab. 2.2), bei Verwendung der ROSS-Elektrode ist sie gut doppelt so hoch. Generell nehmen die Varianzen der einzelnen Messreihen bei allen pH-Elektroden mit abnehmender Modalität ab, wie auch Abb. 2.1 zeigt.

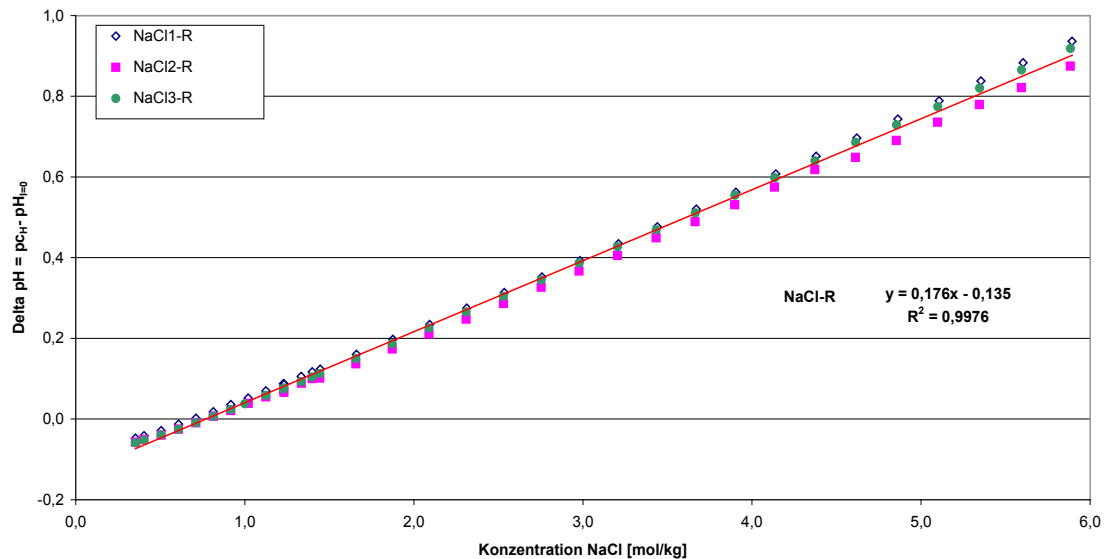


Abb. 2.1 Δ pH in Abhängigkeit der NaCl-Konzentration in konstanter 0,001 M HCl unter Verwendung der ROSS-Elektrode

Aus den Molalitäten und den dazugehörigen Δ pH-Werten sowie den berechneten Unsicherheiten (2σ) für die Molalität und Δ pH wurde für alle Wiederholungen die beste Regressionsfunktion eines Typs bestimmt. Dabei wurde die Regressionsfunktion durch eine zufallsbedingte Variation der vorhandenen Datensätze innerhalb von 2σ ermittelt. Der ermittelte Zusammenhang zwischen der NaCl-Molalität und Δ pH ist im untersuchten Konzentrationsbereich (5,9 bis 0,35 mol/kg) für alle verwendeten pH-Elektroden linear. Die einzelnen Regressionsfunktionen mit Unsicherheitsmaßen und 95 %-Konfidenzintervall für die Funktionsparameter sowie das Bestimmtheitsmaß sind in Tab. 2.2 aufgeführt.

Tab. 2.2 Parameter der pH-Messreihen inklusiver Regressionsfunktion für ΔpH für NaCl bei Verwendung verschiedener pH-Elektroden

pH-Elektrode	Schliffelektrode	Keramikstift-Elektrode	ROSS-Elektrode
maximale Varianz [pH]	0,026	0,019	0,062
ermittelte Regressionsfunktion für ΔpH ($y = m \cdot c_{\text{NaCl}} + b$)	$0,179 c_{\text{NaCl}} - 0,149$	$0,1748 c_{\text{NaCl}} - 0,132$	$0,176 c_{\text{NaCl}} - 0,135$
95%-Konfidenzintervall für die Parameter m und b [pH]	b: $-0,149 \pm 0,005$ m: $0,1785 \pm 0,00015$	b: $-0,132 \pm 0,002$ m: $0,1743 \pm 0,0002$	b: $-0,135 \pm 0,003$ m: $0,176 \pm 0,001$
Bestimmtheitsmaß (R^2) der Regressionskurve	0,9991	0,9990	0,9976

Abb. 2.2 und Abb. 2.3 zeigen die ermittelten Regressionsfunktionen von ΔpH in Abhängigkeit der NaCl-Konzentration unter Verwendung der Schliffelektrode und der Keramikstift- bzw. ROSS-Elektrode. Desweiteren sind in den Diagrammen die maximalen Unsicherheiten von ΔpH bei einer bestimmten Molalität über alle Wiederholungen als Fehlerbalken aufgetragen. Die Diagramme lassen erkennen, dass die Regressionsfunktionen für die Messung mit der Keramikstift-Elektrode ebenso wie für die Messungen mit der ROSS-Elektrode jeweils im Unsicherheitsbereich der Bestimmungen mit der Schliff-elektrode liegen. Somit unterscheiden sich die für die verwendeten pH-Elektroden ermittelten Regressionsfunktionen nicht signifikant voneinander. Der bestimmte ΔpH -Wert ist also unabhängig von der verwendeten pH-Elektrode. Dies ist auch aufgrund der Theorie zu erwarten, nach der das für die Höhe des ΔpH entscheidende Diffusionspotential nur von der Konzentrationsdifferenz zwischen Messlösung und Elektroden-Innenelektrolyt abhängig ist, die für alle Messsysteme gleich sind.

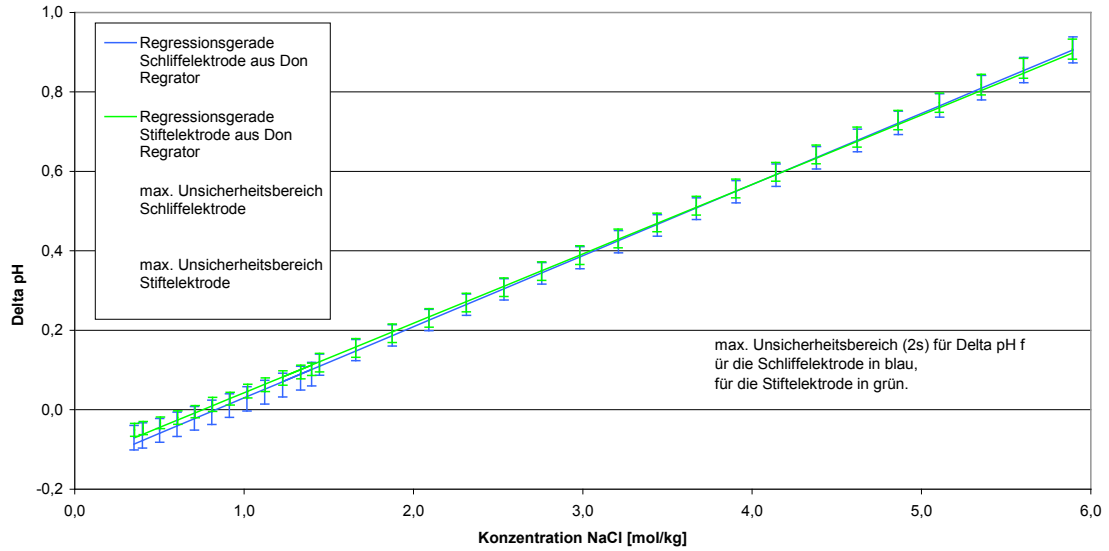


Abb. 2.2 Regressionsfunktion von ΔpH in Abhängigkeit der NaCl-Konzentration unter Verwendung der Schliffelektrode und der Keramikstift-Elektrode sowie Angabe der maximalen Unsicherheiten von ΔpH

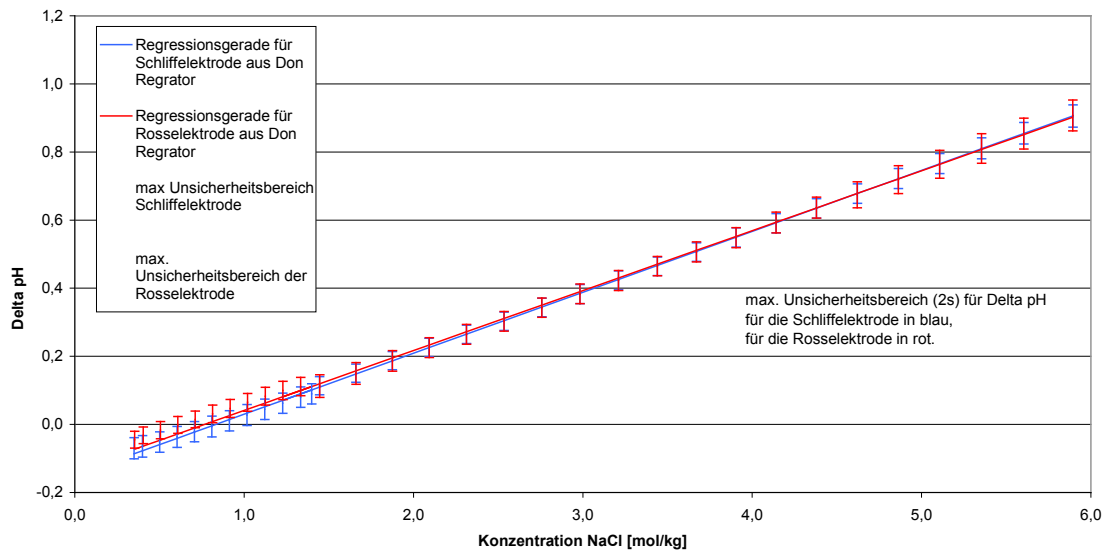


Abb. 2.3 Regressionsfunktion von ΔpH in Abhängigkeit der NaCl-Konzentration unter Verwendung der Schliffelektrode und der ROSS-Elektrode sowie Angabe der maximalen Unsicherheiten von ΔpH

Aufgrund der unproblematischen Handhabung der ROSS-Elektrode, ihres schnellen Ansprechverhaltens und der Erzeugung stabiler Messsignale wurden alle nachfolgenden Messreihen mit der Ross-Elektrode durchgeführt.

2.5 Messergebnisse

2.5.1 Binäre chloridische Systeme

Für die Salze NaCl, KCl, CaCl₂ und MgCl₂ wurden je zwei sich überlappende Messreihen im Konzentrationsbereich von 0,35 mol/kg bis knapp unterhalb der Sättigung des jeweiligen Salzes in einer konstanten Säurekonzentration von 0,001 M HCl bestimmt. Somit wurde für jedes Salz die Abhängigkeit der Messspannung von der Salzkonzentration an 29 – 34 unterschiedlichen Konzentrationen bestimmt. Dabei wurden für NaCl fünf Wiederholungen durchgeführt, für die anderen drei Salze drei Wiederholungen. Die maximale Spannweite zwischen den einzelnen Messreihen beträgt je nach Salz zwischen 0,012 und 0,028 pH-Einheiten. Dabei nimmt die Spannweite mit abnehmender Salzkonzentration i. d. R. deutlich ab.

Der maximale Wert für ΔpH ist bei MgCl₂ und CaCl₂ mit 2,8 pH-Einheiten knapp unterhalb der Sättigungskonzentration (um 6 mol/kg) sehr hoch, bei NaCl beträgt der ΔpH maximal 0,9 und bei KCl nur 0,3 pH-Einheiten (Abb. 2.4).

2.5.2 Binäre sulfatische Systeme

Bei den Sulfaten wurde zunächst wie bei den Chloriden vorgegangen. Als Ausgangslösungen wurden nahezu gesättigte Sulfatlösungen verwendet, die mit 0,001 molarer H₂SO₄ angesetzt wurden. Beim Pipettieren der Ausgangslösung mittels einer Vollpipette in den Titrierbecher blieben an den Glaswänden der Pipette deutliche Lösungsreste zurück. Deshalb wurde die Einbringung der Ausgangslösung bei den sulfatischen Lösungen mittels einer Eppendorf-Pipette vorgenommen. Da Schwefelsäure in sulfatreichen Lösungen nicht vollständig dissoziiert, sondern teilweise Hydrogensulfat bildet, wurde die freie Wasserstoffkonzentration bei jedem Verdünnungsschritt mit EQ3/6 berechnet (Datenbasis von HARVIE et al. 1984).

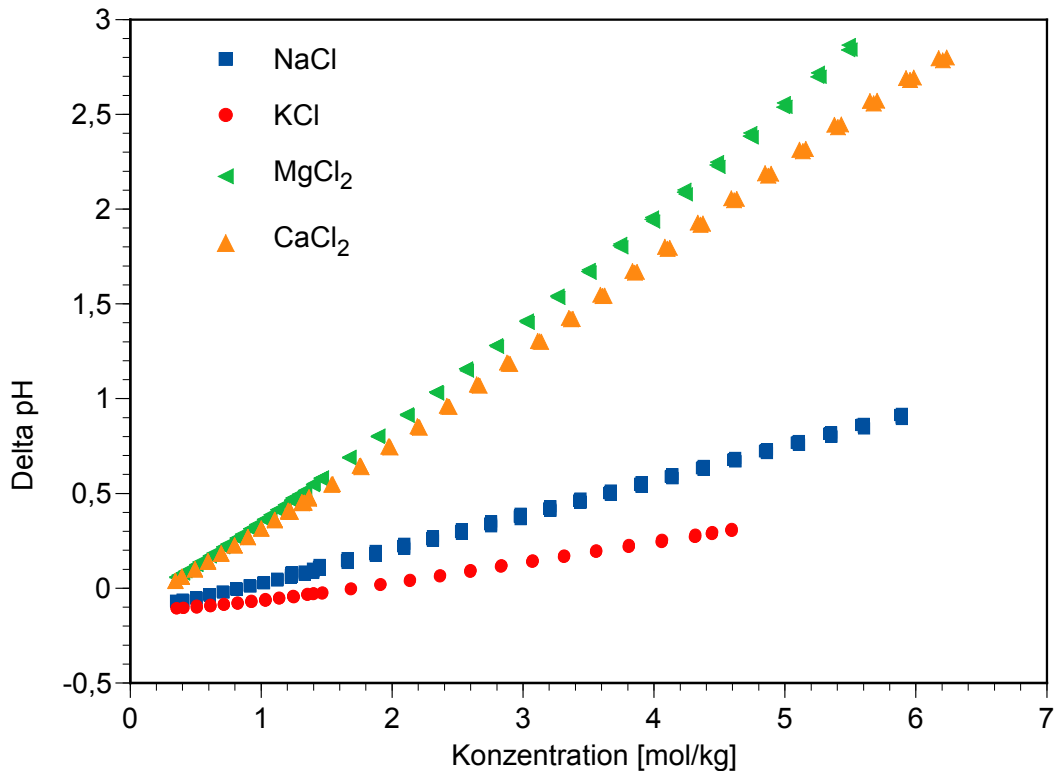


Abb. 2.4 Δ pH in Abhängigkeit der Salzkonzentration bei verschiedenen Salzlösungen

Die Untersuchung der Messspannung in Abhängigkeit von der Hintergrundsalzkonzentration bei den binären sulfatischen Systemen verlief zunächst analog wie bei den binären chloridischen Systemen. Hierbei wurden je drei Wiederholungsmessungen im Konzentrationsbereich von 0,35 mol/kg bis knapp unterhalb der Sättigung des jeweiligen Salzes in einer konstanten Säurekonzentration von 0,001 M H_2SO_4 durchgeführt. Für jedes untersuchte Salz wurde die Abhängigkeit der Messspannung von der Salzkonzentration an 12 bis 23 unterschiedlichen Konzentrationen bestimmt. Der Konzentrationseinfluss auf das Messsignal ist bei sulfathaltigen Lösungen (Abb. 2.5) wesentlich geringer als bei den zuvor untersuchten chloridischen Lösungen. Der Δ pH erreicht bei Sättigung der Sulfate maximal -0,3 pH-Einheiten und ist im Konzentrationsverlauf durch eine deutliche Krümmung gekennzeichnet. Bei Natriumsulfat-Lösungen wurden zudem zwei Gruppen von Kurvenscharen beobachtet. Wiederholungen der Messungen führten bei gleichen Elektroden zu Kurven, die mal der einen, mal der anderen Kurvenschar zugeordnet werden konnten, die um 0,1 pH-Einheiten auseinander lagen. Eine Erklärung für dieses Phänomen konnte nicht gefunden werden. Eine Möglichkeit ist, dass hohe Sulfatkonzentrationen eine langandauernde Veränderung des Potentials der Glaselektrode haben. Auffallend war auch, dass es bei der Messung mit Sulfaten häu-

fig recht lange (1 – 3 Minuten) bis zur Ausbildung eines stabilen Potentials dauerte. Bei Kaliumsulfat und Magnesiumsulfat betrug die Abweichungen zwischen den Messreihen maximal 0,02 bzw. 0,01 pH-Einheiten und lag damit im Bereich der bei Chlorid-Lösungen beobachteten Spannweiten.

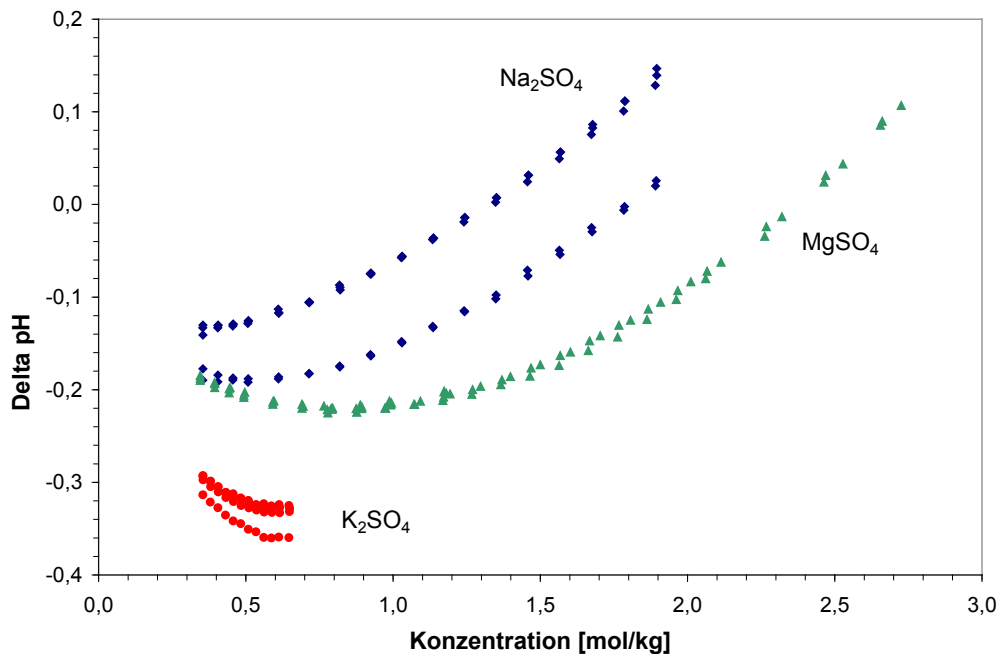


Abb. 2.5 Δ pH in Abhängigkeit von der Salzkonzentration ($0,35 \text{ m} < c < c_{\text{sat}}$) in binären sulfatischen Systemen

2.5.3 Ternäre Systeme mit Chlorid

Zusätzlich wurde die Abhängigkeit der Messspannung von der Hintergrundsalzkonzentration bei ternären chloridischen Systemen untersucht. Hier wurde von einer fast gesättigten chloridischen Salzlösung in einer 0,001 molaren HCl-Konzentration ausgegangen, in welche eine zweite hochsalinare chloridische Salzlösung in 0,001 molarer HCl-Konzentration in einzelnen Schritten hinzutitriert wurde. Untersucht wurde die Entwicklung des Δ pH in allen Zweier-Kombinationen der Systeme NaCl, KCl, MgCl₂ und CaCl₂:

- NaCl – KCl – H₂O
- NaCl – MgCl₂ – H₂O
- NaCl – CaCl₂ – H₂O

- $\text{KCl} - \text{MgCl}_2 - \text{H}_2\text{O}$
- $\text{KCl} - \text{CaCl}_2 - \text{H}_2\text{O}$
- $\text{MgCl}_2 - \text{CaCl}_2 - \text{H}_2\text{O}$

Je System wurden zwei Messreihen aufgenommen. Bei den untersuchten Systemen wurde jeweils ein weitgehend linearer Zusammenhang zwischen dem Molenbruch der gelösten Salze und der Differenz aus beobachtetem pH-Wert und logarithmierter Wasserstoffionenkonzentration (ΔpH) gefunden (Abb. 2.6).

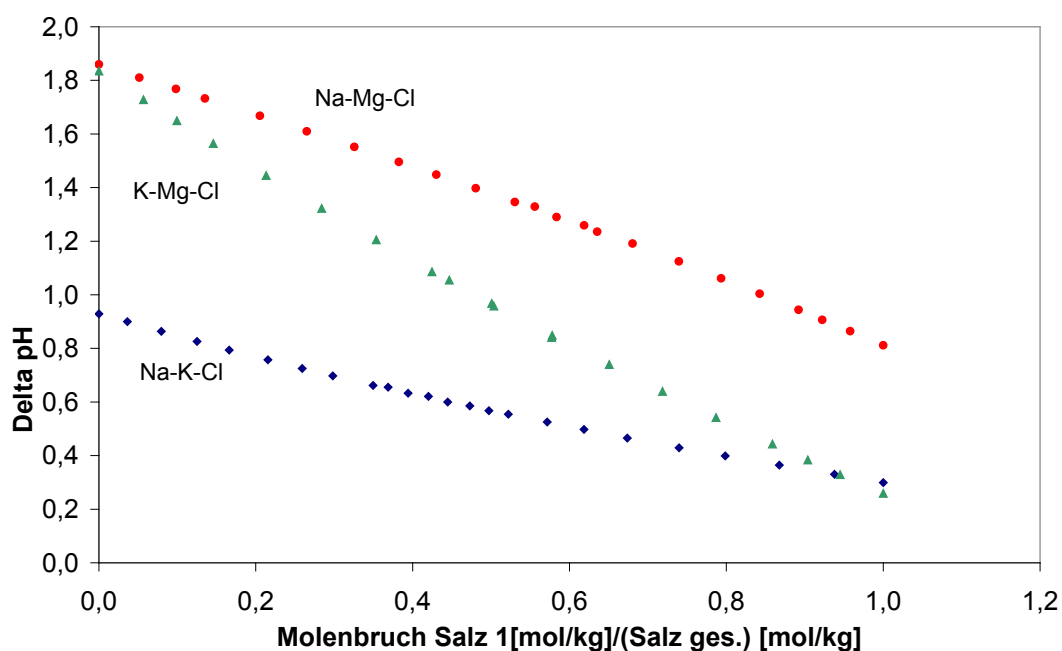


Abb. 2.6 ΔpH in ternären chloridischen Systemen in Abhängigkeit vom Molenbruch bei konstant 0,001 M HCl

2.5.4 Ternäre Systeme mit Sulfat

Desweiteren wurde die Abhängigkeit der Messspannung von der Hintergrundsalkonzentration bei den ternären sulfatischen Systemen $\text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{K}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{MgSO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ und $\text{K}_2\text{SO}_4 - \text{MgSO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ bestimmt. Analog der Untersuchung der ternären chloridischen Systeme wurde von einer fast gesättigten sulfatischen Salzlösung in einer 0,001 molaren H_2SO_4 -Konzentration ausgegangen, in welche eine zweite hochsalinare sulfatische Salzlösung in 0,001 molarer H_2SO_4 -Konzentration in einzelnen Schritten hinzutitriert wurde. Die sulfatischen Systeme wurden in jeweils einer Wiederholung vermessen. Im Gegensatz zu den chloridischen Systemen ist der Kurvenverlauf

in den gemischten sulfatischen Systemen nicht linear, sondern stark gekrümmt (Abb. 2.7).

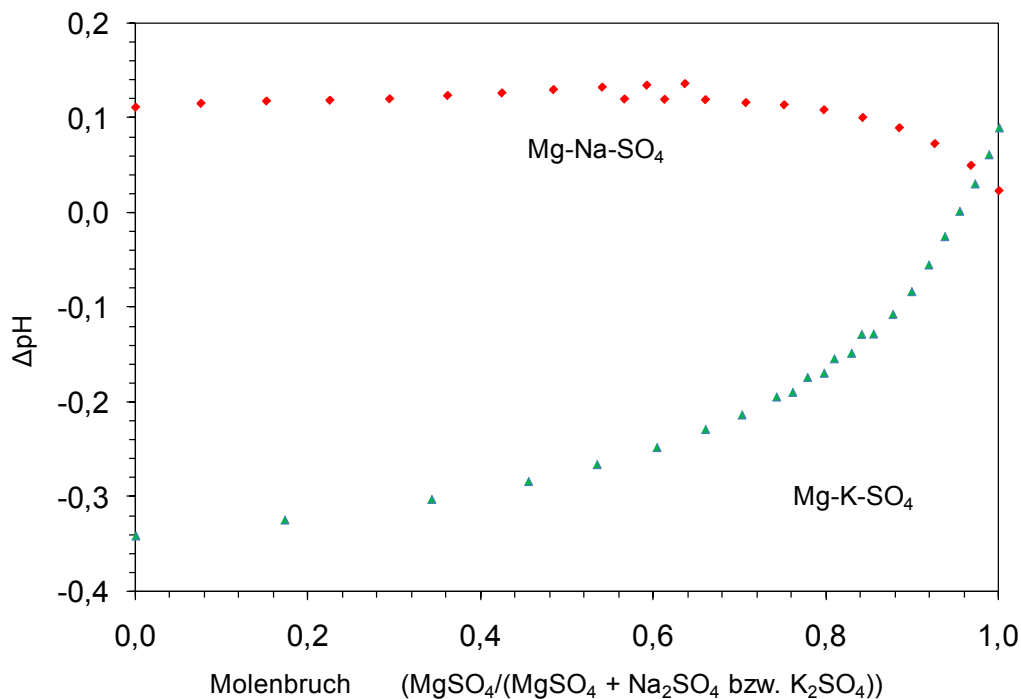


Abb. 2.7 ΔpH in Abhängigkeit vom Molenbruch in ternären sulfatischen Systemen bei konstant 0,001 M H_2SO_4

2.5.5 Höhere Systeme (IP-Lösungen)

Als komplex zusammengesetzte salinare Lösungen wurden die IP9 und die IP21-Lösung ausgewählt. Die IP-Lösungen wurden im unverdünnten Zustand und im Verhältnis 1:1 verdünnt mit HCl auf eine Säurekonzentration von 10^{-1} bis 10^{-4} mol/l eingestellt und vermessen.

2.6 Modellentwicklung

Das gemessene Potential U einer pH-Messkette bestehend aus einer Glaselektrode und einer Silber-Silberchlorid-Bezugselektrode setzt sich zusammen aus dem Potential an der Glaselektrode U_H und aus dem Potential an der Referenzelektrode U_{Ref} :

$$U = U_H + U_{\text{Ref}} \quad (2.2)$$

Während das Potential an der Glaselektrode sich nur aus dem Standardelektrodenpotential U_H^0 und einer Funktion für die Wasserstoffionenaktivität zusammensetzt

$$U_H = U_H^0 - \frac{RT}{zF} \ln a_{H^+} = U_H^0 - \frac{RT \ln(10)}{zF} \log a_{H^+} \quad (2.3)$$

weist das Potential der Referenzelektrode zusätzliche Komponenten auf, wenn wie bei der Silber-Silberchlorid-Referenzelektrode die eigentliche Ag|AgCl-Elektrode durch einen Zwischenelektrolyten mit der Messlösung verbunden ist. Dann ist zwar die maßgebliche Chloridionenaktivität im Innenelektrolyt konstant, nicht aber das Diffusionspotential U_{Diff} (*liquid junction potential*) zwischen Innenelektrolyt und der Messlösung:

$$U_{Ref} = U_{Ag}^0 + U_{Diff} - \frac{RT}{zF} \ln a_{Cl^-} = U_{Ag}^0 + U_{Diff} - \frac{RT \ln(10)}{zF} \log a_{Cl^-} \quad (2.4)$$

Fasst man beide Teilpotentiale zusammen, so ergibt sich:

$$U = U_H + U_{Ref} = U_H^0 + U_{Ag}^0 + U_{Diff} - \frac{RT \ln(10)}{zF} \log a_{H^+} - \frac{RT \ln(10)}{zF} \log a_{Cl^-} \quad (2.5)$$

Da die Aktivität des Chloridions im Innenelektrolyten der Bezugslektrode als konstant angesehen werden kann, kann man den entsprechenden Term mit den Standardelektrodenpotentialen zusammenfassen zu

$$U^0 = U_H^0 + U_{Ag}^0 - \frac{RT \ln(10)}{zF} \log a_{Cl^-} \quad (2.6)$$

Das Zellpotential lautet dann

$$U = U^0 + U_{Diff} - \frac{RT \ln(10)}{zF} \log a_{H^+} \quad (2.7)$$

Im Falle verdünnter Lösungen lässt sich auch das Diffusionspotential als konstant ansehen. Dann gilt:

$$U^0 = U_H^0 + U_{Ag}^0 + U_{Diff} - \frac{RT \ln(10)}{zF} \log a_{Cl^-} \quad (2.8)$$

so dass sich Formel (2.7) vereinfachen lässt zu:

$$U = U^0 - \frac{RT \ln(10)}{zF} \log a_{H^+} \quad (2.9)$$

was unter Anwendung der Definition des pH

$$pH = -\log a_{H^+} \quad (2.10)$$

folgendem Ausdruck entspricht:

$$U = U^0 + \frac{RT \ln(10)}{zF} pH \quad (2.11)$$

bzw.

$$s = \frac{RT \ln(10)}{zF} \quad (2.12)$$

wobei s [V/pH] die Elektrodensteilheit und U^0 die Nullpunktspannung darstellt. Diese Formel (2.12) wird üblicherweise zur Kalibration von pH-Elektroden und auch zur pH-Messung eingesetzt. Sie setzt voraus, dass sich die Einzelionenaktivität des Wasserstoffions

$$a_{H^+} = \gamma_{H^+} c_{H^+} \quad (2.13)$$

in einer wässrigen Lösung eindeutig bestimmen lässt. Während die Konzentration von H^+ -Ionen analytisch bestimmbar ist, gibt es keine Möglichkeit den Einzelionen-Aktivitätskoeffizienten γ_{H^+} eindeutig festzulegen, da H^+ -Ionen wegen des Zwangs zur Ladungsneutralität stets mit Anionen gemeinsam vorkommen und alle physikalischen Messverfahren immer nur die gemischten Aktivitätskoeffizienten liefern. Um dennoch zu einer Definition des pH-Wertes zu gelangen, werden nicht-thermodynamische Konventionen eingesetzt, die den Aktivitätskoeffizienten von Chlorid in chloridischen Lösungen definieren. Die international gültige Konvention beruht auf BATES und GUGGENHEIM (1960) und setzt

$$\log \gamma_{Cl^-} = -A \frac{\sqrt{I}}{1+1,5\sqrt{I}} \text{ für } I \leq 0,1 \text{ mol/kg.} \quad (2.14)$$

Diese Konvention ist im genannten Konzentrationsbereich annähernd gültig, nicht aber bei höheren Konzentrationen. Eine Einzelionenaktivität für H⁺-Ionen lässt sich dann nicht mehr bestimmen und auch nicht definieren. Die Verwendung eines „pH“-Wertes für Lösungen oberhalb 0,1 mol/kg dann irreführend.

Bei höheren Salzgehalten treten zusätzlich noch Abweichungen im Standardzellpotential U^0 auf, da das Diffusionspotential U_{Diff} nicht mehr konstant ist. Dennoch kann man mit einer Glaselektrode weiterhin sinnvolle Messergebnisse erhalten. Die Messergebnisse müssen jedoch anders interpretiert werden. Bei konstanter Ionenstärke und Diffusionspotentialen ist das Zellpotential abhängig von der Wasserstoffionenkonzentration c_{H^+} :

$$U = U^0 + \Delta U_{Diff} - \frac{RT \ln(10)}{zF} \log c_{H^+} - \frac{RT \ln(10)}{zF} \log \gamma_{H^+} \quad (2.15)$$

Der Ausdruck lässt sich umgruppieren in konstante (U^0), messbare (Konzentration c_{H^+}) und variable Anteile (Diffusionspotential U_{Diff} und der Aktivitätskoeffizient γ_{H^+}):

$$U = U^0 - \frac{RT \ln(10)}{zF} \log c_{H^+} + \Delta U_{Diff} - \frac{RT \ln(10)}{zF} \log \gamma_{H^+} \quad (2.16)$$

Die letzten beiden Terme lassen sich umformen zu:

$$U = U^0 - \frac{RT \ln(10)}{zF} \log c_{H^+} + \frac{RT \ln(10)}{zF} \left(\frac{zF}{RT \ln(10)} \Delta U_{Diff} - \log \gamma_{H^+} \right) \quad (2.17)$$

Der Vergleich mit der Formel für den pH-Wert zeigt

$$\begin{aligned} U &= U^0 + \frac{RT \ln(10)}{zF} pH_{beo} \\ &= U^0 - \frac{RT \ln(10)}{zF} \log c_{H^+} + \frac{RT \ln(10)}{zF} \left(\frac{zF}{RT \ln(10)} \Delta U_{Diff} - \log \gamma_{H^+} \right) \end{aligned} \quad (2.18)$$

Beide Ausdrücke lassen sich kombinieren zu

$$\begin{aligned} \frac{RT \ln(10)}{zF} pH_{beo} = & -\frac{RT \ln(10)}{zF} \log c_{H^+} \\ & + \frac{RT \ln(10)}{zF} \left(\frac{zF}{RT \ln(10)} \Delta U_{Diff} - \log \gamma_{H^+} \right) \end{aligned} \quad (2.19)$$

Nach Vereinfachung ergibt sich:

$$pH_{beo} = -\log c_{H^+} + \frac{zF}{RT \ln(10)} \Delta U_{Diff} - \log \gamma_{H^+} \quad (2.20)$$

Dieser Ausdruck zeigt, dass sich der beobachtete pH-Wert zusammensetzt aus der (messbaren) Wasserstoffionenkonzentration c_{H^+} und zwei medienabhängigen Termen.

Diese fassen wir zusammen zu ΔpH :

$$-\Delta pH = \frac{zF}{RT \ln(10)} \Delta U_{Diff} - \log \gamma_{H^+} \quad (2.21)$$

Somit gilt:

$$pH_{beo} = -\log c_{H^+} - \Delta pH \quad (2.22)$$

oder

$$pc_H = -\log c_{H^+} = pH_{beo} + \Delta pH \quad (2.23)$$

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

Zu beachten ist, dass pH_{beo} hier für den beobachteten pH steht, wie er sich durch Kalibration der Messkette mit Pufferlösungen bei niedriger Ionenstärke ergibt. Aus dieser Formel ergibt sich damit die Möglichkeit, aus dem beobachteten pH bei bekanntem ΔpH die Wasserstoffionenkonzentration c_{H^+} zu ermitteln. ΔpH ist dabei eine Funktion der Medienkonzentration. Sie lässt sich bei gemessenem pH und c_{H^+} bestimmen.

Welche Funktion ist nun sinnvollerweise für ΔpH anzunehmen? Wie aus der Definition hervorgeht, besteht ΔpH aus zwei Anteilen, einem für die Differenz des Diffusionspotentials und einem für den Aktivitätskoeffizienten von H^+ . Ein einfaches Debye-Hückel-Modell für die Beschreibung von Aktivitätskoeffizienten wurde schon oben kurz erwähnt. Angewandt auf H^+ würde es lauten:

$$SIT(I) = \log \gamma_{\text{H}^+} = -A \frac{\sqrt{I}}{1 + 1,5\sqrt{I}} \quad (2.24)$$

Dieser Term wird auch in der empirischen Specific Ion Interaction Theory (SIT) zur Beschreibung von Aktivitätskoeffizienten verwendet (CIAVATTA 1980). Für den Term ΔU_{Diff} lässt sich zunächst keine naheliegende Formulierung identifizieren. Zwar lässt sich das Diffusionspotential an einer Grenzschicht grundsätzlich durch

$$dU_{\text{Diff}} = -\frac{RT}{F} \sum_i \frac{t_i}{z_i} d \ln a_i \quad (2.25)$$

t_i Überföhrungszahl des Ions i

beschreiben (KÖRTUM 1972, S. 302), doch die Integration des Ausdrucks bereitet Probleme, da weder die genaue Verteilung der Ionen in der Diffusionszone noch die Konzentrations-abhängigkeit der Überföhrungszahlen t_i bekannt sind und zudem wiederum eine Konvention zur Definition von Einzelionenaktivitätskoeffizienten eingeföhrt werden müsste. Für einfache Lösungen geringer Konzentration lassen sich die Gleichungen von Henderson anwenden, doch für den allgemeinen Fall sind sie nicht gültig (s. KÖRTUM 1972).

Wendet man zunächst nur den Debye-Hückel-Term zur Berechnung von ΔpH an, so ergibt sich folgendes Bild (Abb. 2.8). Der Kurvenverlauf bei kleinen Konzentrationen (zunächst schwaches Abfallen des ΔpH -Wertes) wird durch die SIT-Funktion gut wiedergegeben. Die verbleibende Differenz zwischen Messwert und Debye-Hückel-Term ist eine weitgehend lineare Funktion der NaCl-Konzentration (Abb. 2.9), die durch den Nullpunkt geht. Für ΔpH lässt sich also allgemein für Lösungen des Salzes MX schreiben:

$$\Delta\text{pH} = f(c_{\text{MX}}) + SIT(I) \quad (2.26)$$

Für die Funktion $f(c_{MX})$ wird dabei ein Polynom auf der Basis der Salzkonzentration angenommen. Es hat sich dabei als hilfreich erwiesen, nicht die Salzkonzentration c_{MX} direkt zu verwenden, sondern ein gemischtes Produkt Q :

$$Q = \frac{c_M c_X}{Z} \quad (2.27)$$

wobei Z die ladungsgewichtete Summe der Ionenkonzentrationen c_i ist:

$$Z = \sum_i c_i |z_i| \quad (2.28)$$

Dieses Vorgehen hat den Vorteil, dass die Funktion $f(c_{MX})$ die Anteile beider Ionenarten an der Ausbildung des Diffusionspotentials widerspiegelt und auch für komplizierter zusammengesetzte Lösungen anwendbar bleibt. Es ergibt sich für diese Funktion dann

$$f(c_{MX}) = \sum_{j>0} x_{j,MX} Q_{MX}^j \quad (2.29)$$

wobei $x_{j,MX}$ die Parameter einer polynomischen Funktion mit den Potenzen Q^j ($j = 1, 2, \dots$) sind. Sie lässt sich aus den Messergebnissen durch Umformung von Formel (2.26) die Funktionswerte für $f(c_{MX})$ ermitteln:

$$f(c_{MX}) = \Delta pH - SIT(I) \quad (2.30)$$

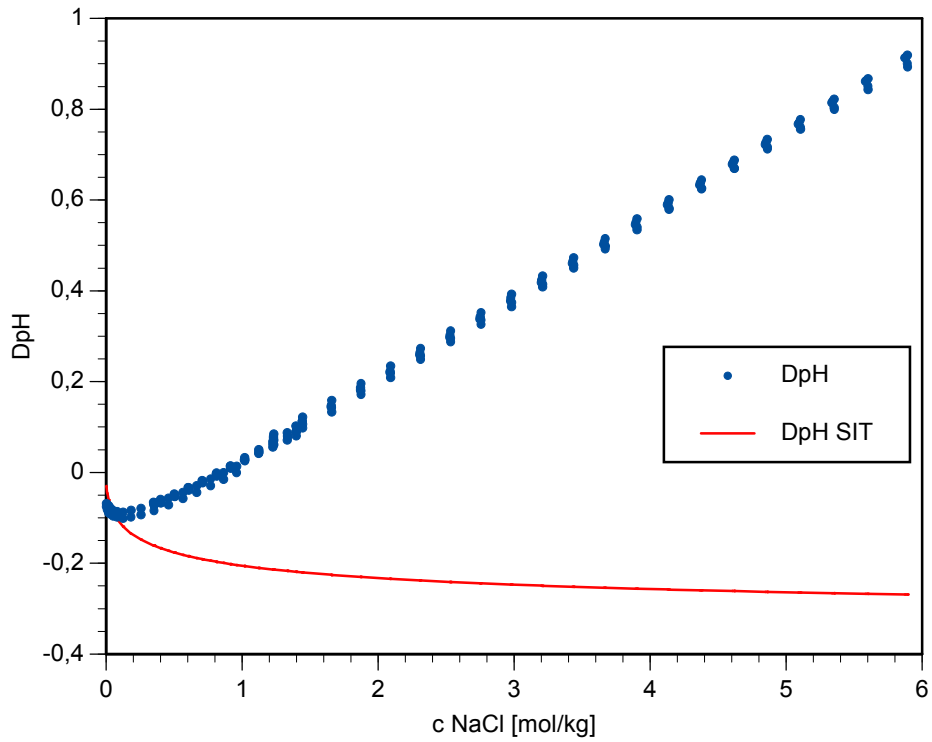


Abb. 2.8 ΔpH für NaCl-Lösungen sowie Debye-Hückel-Term (SIT).

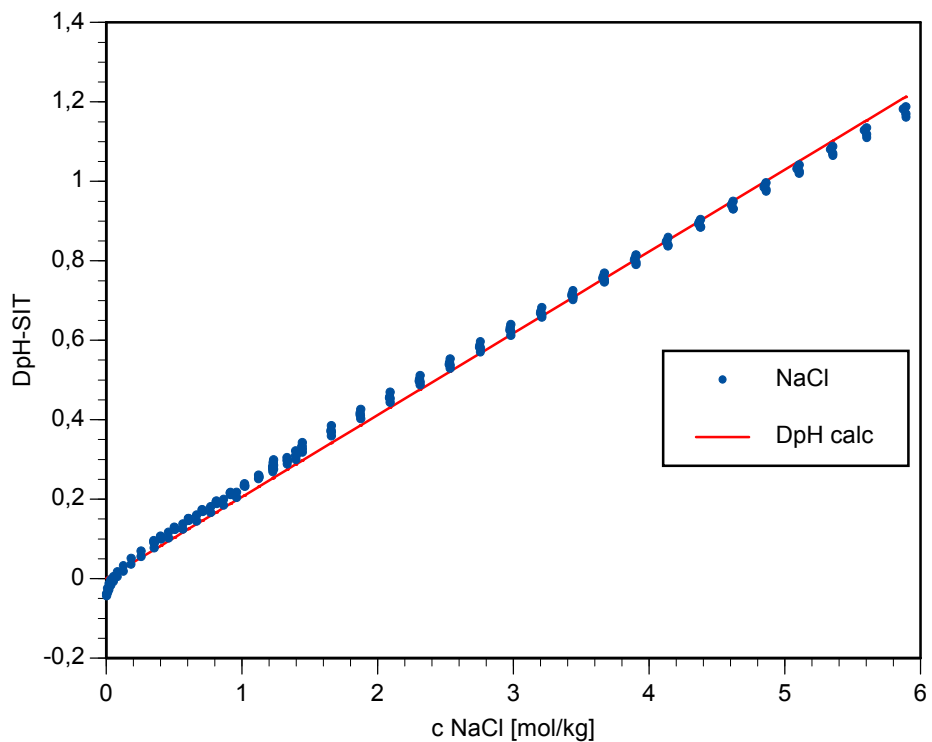


Abb. 2.9 ΔpH nach Abzug des Debye-Hückel-Terms

Trägt man die Messergebnisse für $f(c_{MX})$ für alle untersuchten binären Salzsyste-me zusammen auf, so wird erkennbar, dass sie in chloridischen Systemen weitgehend linear von der Salzkonzentration abhängen (Abb. 2.10), während in sulfatischen Sys-temen deutliche Abweichungen von der Linearität erkennbar sind (Abb. 2.11). Eine Begründung für dieses unterschiedliche Verhalten liegt nicht klar auf der Hand. Sicher spielt eine Rolle, dass chloridhaltige Messlösungen ein gemeinsames Ion (Cl^-) mit den Innenelektrolyten der Referenzelektrode haben. Möglicherweise sind aber auch be-sondere Messeffekte von Bedeutung: Bei allen sulfatischen Systemen gab es fortlau-fende Schwierigkeiten, stabile und reproduzierbare Messergebnisse zu erzielen. Häufig wichen ganze Messreihen systematisch voneinander ab, was möglicherweise mit be-sonderen Effekten in der Quellschicht der Glaselektrode zusammenhängt.

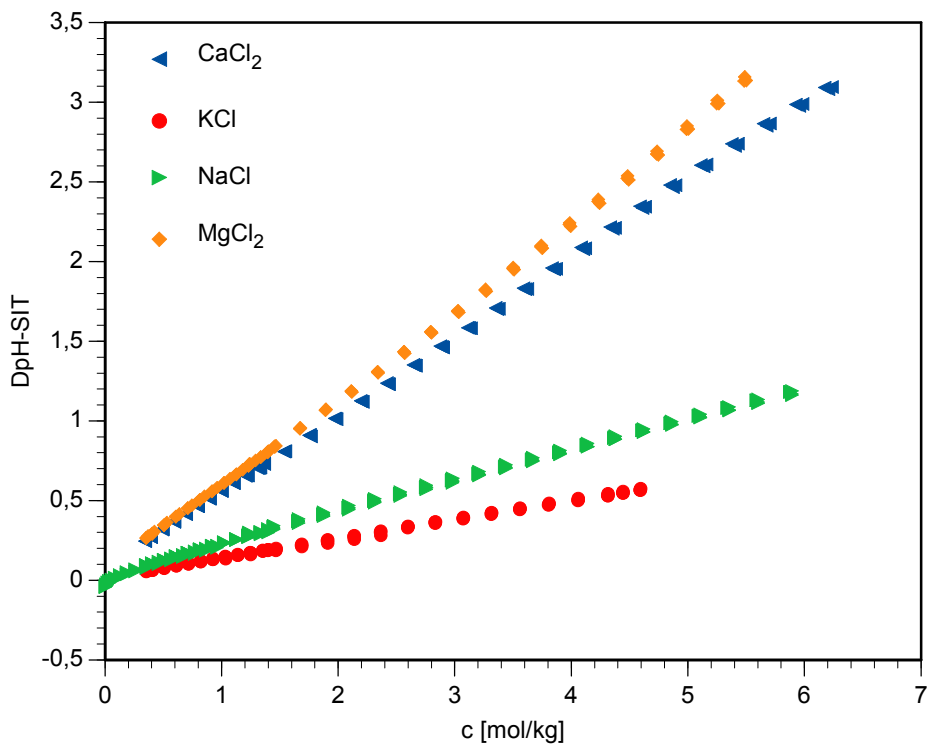


Abb. 2.10 $\Delta\text{pH-SIT}$ in chloridischen Systemen

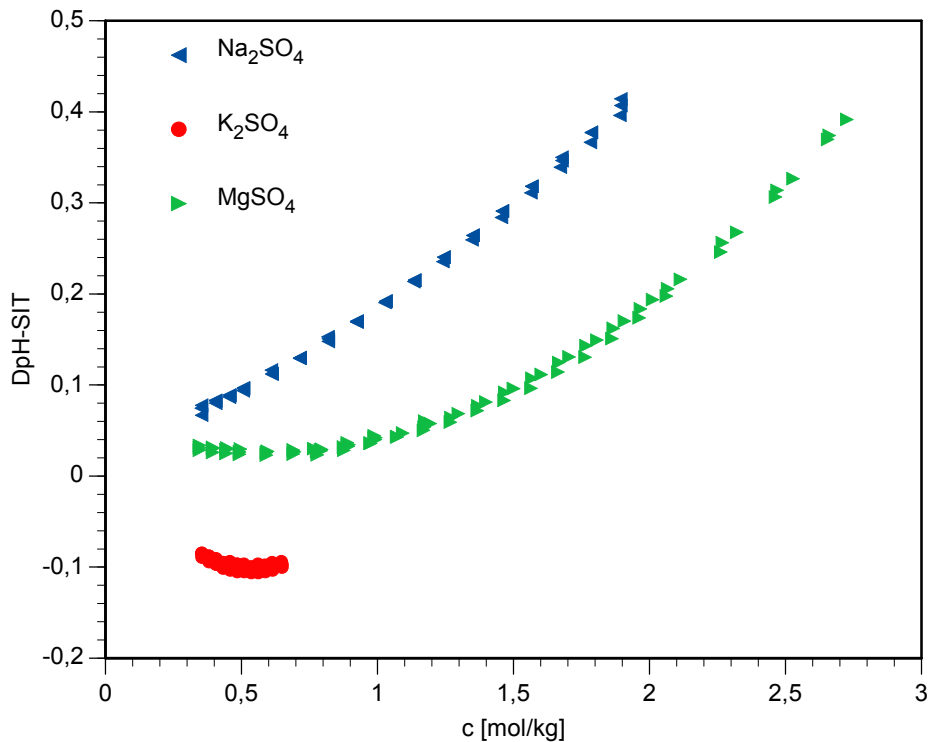


Abb. 2.11 $\Delta\text{pH-SIT}$ in sulfatischen Systemen

2.6.1 Parameterentwicklung und Modellierung binärer Systeme

In den chloridischen Systemen (Abb. 2.10, Abb. 2.12) konnte die Abhängigkeit zwischen $\Delta\text{pH-SIT}$ und dem Konzentrationsquotienten Q (Formel (2.30)) durch lineare Funktionen beschrieben werden. Die Funktionen und die zugehörigen statistischen Parameter R^2 , $\bar{\mu}$ und $\mu_{0,95}$ sind in Tab. 2.3 aufgeführt. Die mittlere Abweichung zwischen berechnetem und gemessenem ΔpH betrug zwischen 0,01 und 0,03 pH-Einheiten. Dies liegt im Bereich der Messunsicherheit (0,02 pH-Einheiten). Eine weitere geringfügige Verbesserung wäre durch Anwendung quadratischer oder gar kubischer Terme möglich gewesen, bürge aber die Gefahr einer Überparametrisierung. Die nicht-linearen Anteile in den Messkurven betreffen nur schmale Bereiche, beschränken sich in der Regel auf sehr hohe und sehr niedrige Konzentrationen und würden durch Anwendung höherer Polynome überbewertet. Es wurde in dieser Arbeit einem robusten Ansatz der Vorzug gegeben, um die Anwendbarkeit in komplexen Mischlösungen sicherzustellen. Derzeit liegen zu wenige Messungen in solchen Mischlösungen vor, so dass nicht ausgeschlossen werden kann, dass es bei zu hohen quadratischen und kubischen Anteilen in der Funktion für ΔpH zu starken Fehlprognosen kommt.

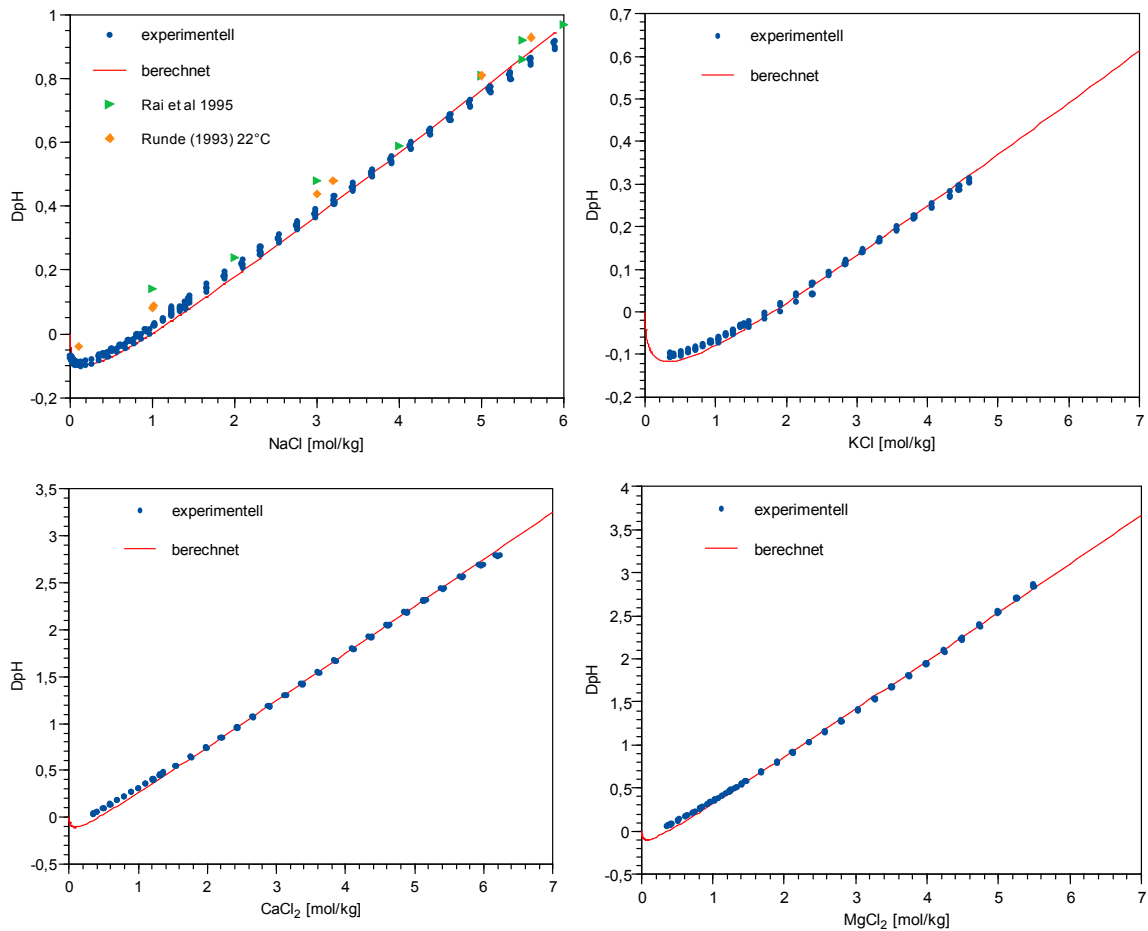


Abb. 2.12 Berechnete ΔpH -Werte für NaCl-, KCl-, MgCl₂- und CaCl₂-Lösungen

Für das System NaCl-H₂O lagen analoge Messungen von RAI et al. (1995) sowie von RUNDE (1993) vor. Die Messungen von RAI et al. streuen stark und weisen auf ein instabiles Elektrodensignal hin. Runge hat seine Untersuchungen bei 22 °C durchgeführt. Beide Reihen liegen etwas über den von uns ermittelten Werten. Es fällt besonders bei den chloridischen Systemen auf, dass die Messwerte bei kleinen Konzentrationen (etwa 0,2 bis 1 mol/kg) durchgehend etwas höher liegen als berechnet. Möglicherweise wirkt sich hier ein weiterer, bislang nicht berücksichtigter Effekt auf: Die Ionenstärke der Pufferlösungen. In der bisherigen Überlegung läuft der Term, der die Differenz des Diffusionspotentials im Vergleich zu den Pufferlösungen der pH-Kalibrationslösungen darstellt

$$f(c_{MX}) = \sum_{j>0} x_{j,MX} Q_{MX}^j \quad (2.31)$$

bei $I \rightarrow 0$ ebenfalls gegen Null. Tatsächlich weisen die Pufferlösungen aber selbst eine kleine Ionenstärke auf. Lösungen mit kleinerer Ionenstärke würden ein noch größeres

Diffusionspotential erzeugen. ΔU_{Diff} würde dann negativ werden und auch bei $l = 0$ ungleich Null sein. Ob diese Hypothese richtig und quantifizierbar ist, lässt sich aufgrund der vorliegenden Auswertung nicht sicher klären. Auf die Einführung eines weiteren Parameters wurde vorläufig verzichtet.

Bei sulfatischen Lösungen war es hingegen nicht möglich auf quadratische Terme zu verzichten. Alle Systeme weisen in $\Delta\text{pH-SIT}$ mehr oder weniger starke Krümmungen auf, die allein durch lineare Terme nicht beschrieben werden können.

Tab. 2.3 Parameter für die Funktion $f(Q)$

System	Funktion	R^2	$\bar{\mu}$	$\mu_{0,95}$
NaCl	$f(Q) = 0,4116 Q$	0,9959	0,020	0,038
MgCl ₂	$f(Q) = 1,1317 Q$	0,9985	0,028	0,063
KCl	$f(Q) = 0,2533 Q$	0,9945	0,010	0,019
CaCl ₂	$f(Q) = 1,0148 Q$	0,9980	0,031	0,071
Na ₂ SO ₄	$f(Q) = 0,093 Q^2 + 0,3329 Q$	0,9966	0,010	0,020
K ₂ SO ₄	$f(Q) = 1,3199 Q^2 - 0,7293 Q$	0,6747	0,003	0,005
MgSO ₄	$f(Q) = 0,8848 Q^2 - 0,0557 Q$	0,9826	0,010	0,027

Eine weitere Schwierigkeit ergab sich daraus, dass bei Natriumsulfatlösungen Messreihen auftraten, die systematisch voneinander abwichen (Abb. 2.13 obere zwei Diagramme). Um zu klären, welche der Messreihen als zuverlässiger anzusehen waren, wurden die Funktionswerte $\Delta\text{pH-SIT}$ über der Konzentration aufgetragen. Wie aus Abb. 2.13 unten rechts zu entnehmen ist, laufen nur die oberen Reihen für Na₂SO₄-Lösungen gerade in Richtung Nullpunkt, die unteren Reihen würden sich nur durch stark gekrümmte Funktionen wiedergeben lassen. Sie wurden daher bei der weiteren Auswertung nicht berücksichtigt. Ein ähnliches Phänomen trat bei K₂SO₄-Lösungen auf, jedoch erheblich weniger ausgeprägt. Hier war es für die Auswertung nicht notwendig Messreihen auszuschließen. Für diese System waren auch frühere Messungen von RAI et al. (1995) verfügbar. Sie streuen aber so stark, dass sie nicht mit unseren Werten verglichen werden können (Abb. 2.13 links oben).

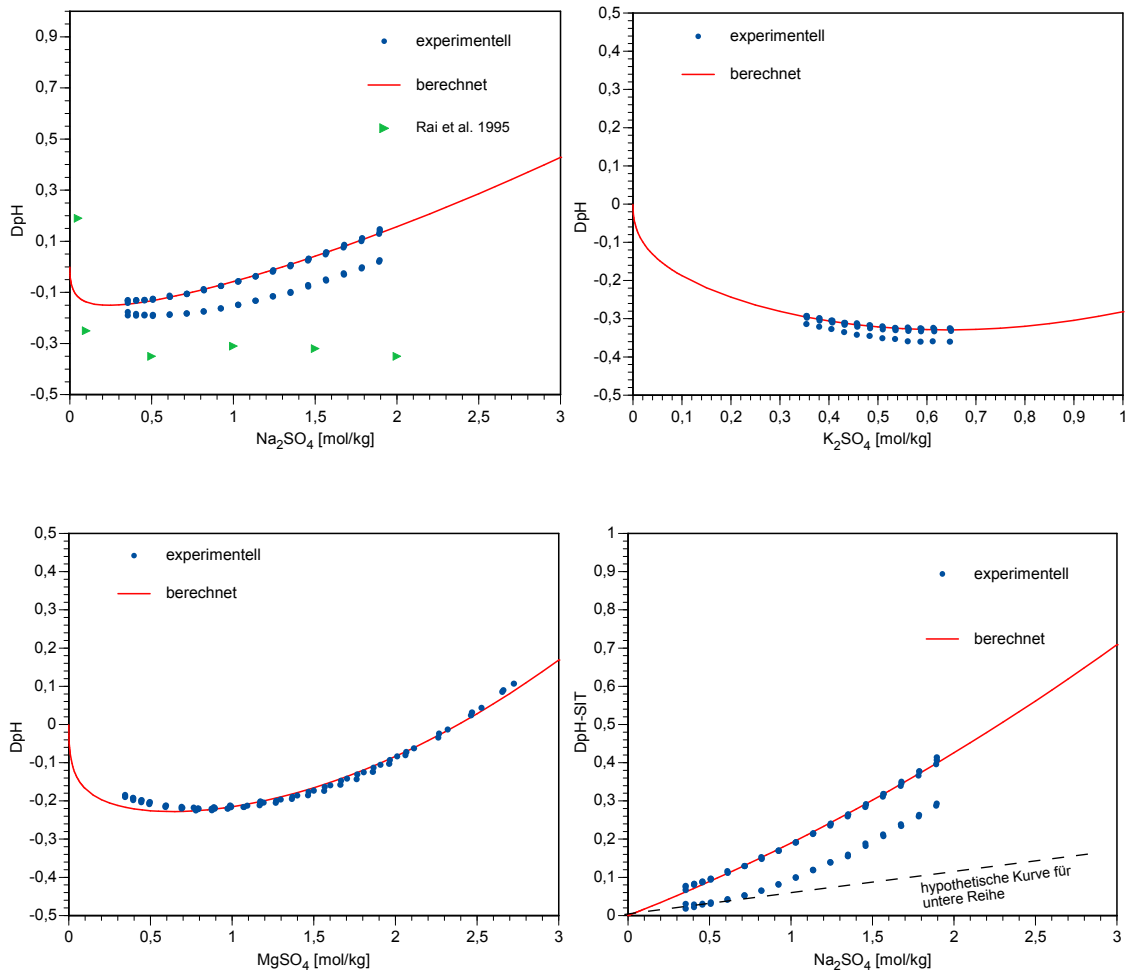


Abb. 2.13 Berechnete ΔpH -Werte für Na_2SO_4 -, K_2SO_4 -, $MgSO_4$ -Lösungen sowie ΔpH -SIT für Na_2SO_4 -Lösungen

2.6.2 Modellierung des ΔpH in ternären Systemen

Für Lösungen mit mehr als zwei Ionen muss anstelle der Funktion $f(c_{MX})$ ein allgemeiner Ausdruck für alle Paare aus Kationen c und Anionen a gefunden werden. Eine logische Erweiterung wäre:

$$\Delta pH = f\left(\sum_c \sum_a c_{ca}\right) + SIT(I) \quad (2.32)$$

womit alle Kationen-Anionenpaare (ca) berücksichtigt wären. Die entsprechende Formulierung für die Funktion f wäre

$$f\left(\sum_c \sum_a c_{ca}\right) = \sum_c \sum_a \sum_j x_{j,ca} Q_{ca}^j \quad (2.33)$$

so dass sich für ΔpH ergibt:

$$\Delta pH = \sum_c \sum_a \sum_j x_{j,ca} Q_{ca}^j + SIT(I) \quad (2.34)$$

Lassen sich die ΔpH -Messungen in ternären Mischlösungen bereits erklären, wenn man nur die aus den binären Lösungen gewonnenen binären Terme anwendet? Abb. 2.14 zeigt, dass aus einer Mischung von $MgCl_2$ - und KCl -Lösungen kein linearer Verlauf der ΔpH -Kurve resultiert, sondern ein gekrümmter. Entsprechend des Quotienten Q für binäre Lösungen wird ein Quotient T für ternäre Lösungen mit drei Ionenarten definiert:

$$T = \frac{c_k c_l c_m}{Z} \quad (2.35)$$

k, l, m = Ionen in der Messlösung; also hier

$$T = \frac{c_{K^+} c_{Mg^{2+}} c_{Cl^-}}{Z} \quad (2.36)$$

Trägt man die Abweichung zwischen gemessener und mit Hilfe der binären Parameter berechneten ΔpH -Werten über dem ternären Konzentrationsquotienten T auf, so ergibt sich die Punkteschar in Abb. 2.15, die sich durch eine Ausgleichsgerade beschreiben lässt. Ähnliche lineare Zusammenhänge sind auch bei den anderen untersuchten ternären Systemen zu beobachten. Hieraus folgt, dass in Systemen mit mehr als zwei Ionen ternäre Parameter notwendig sind, um ΔpH zu beschreiben. In Erweiterung von Formel (2.34) folgt dann:

$$\Delta pH = \sum_c \sum_a \sum_j x_{j,ca} Q_{ca}^j + \sum_k \sum_{l \neq k} \sum_{m \neq k,l} \sum_j y_j T_{klm}^j + SIT(I) \quad (2.37)$$

Die Ergebnisse der Parameterbestimmung sind in Tab. 2.4 dargestellt. Die Qualität der Anpassung ist in der Regel sehr gut, die mittleren Abweichungen liegen meist unter der

Messunsicherheit von 0,02 pH-Einheiten (Abb. 2.16, Abb. 2.17). Eine Ausnahme bilden die Systeme Na-Ca-Cl und Mg-Ca-Cl. Hier treten schon bei den binären Ausgangslösungen erkennbare Abweichungen zwischen den hier gemessenen Werten und den zuvor bei der Untersuchung der binären Systeme gefundenen Werten auf. Möglicherweise liegen hier kleinere Analysefehler vor. Im System Na-Mg-SO₄ weichen die ΔpH -Werte der MgSO₄-reichen Lösungen stark von den in den binären MgSO₄-Lösungen gefundenen Werten ab. Die Abweichung baut sich mit zunehmender Na₂SO₄-Konzentration ab, so dass anzunehmen ist, dass hier die Elektrode sich zunächst an das sulfatische System adaptieren musste. Tab. 2.4 enthält eine Übersicht über die in dieser Arbeit bestimmten ternären Koeffizienten.

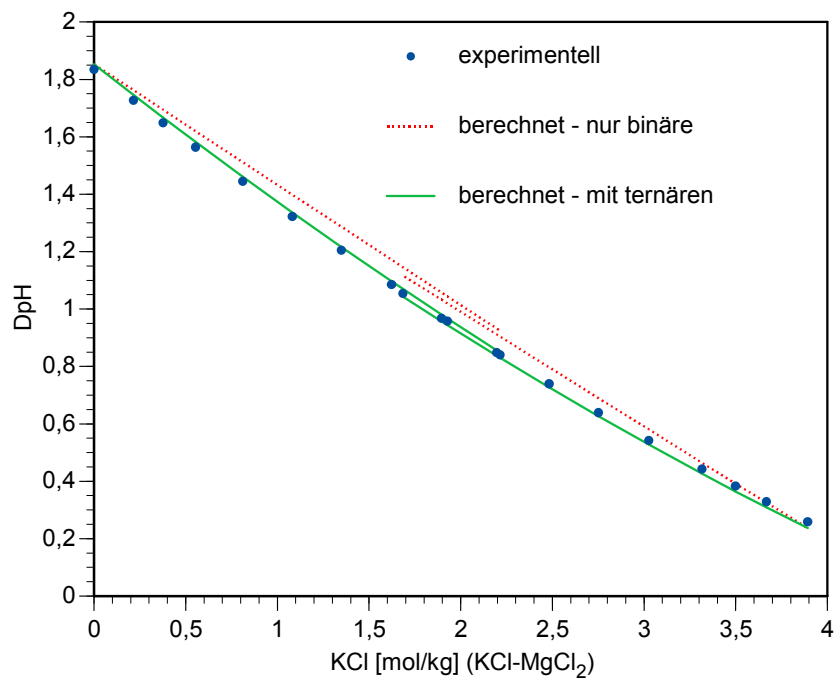


Abb. 2.14 ΔpH im System KCl-MgCl₂-H₂O

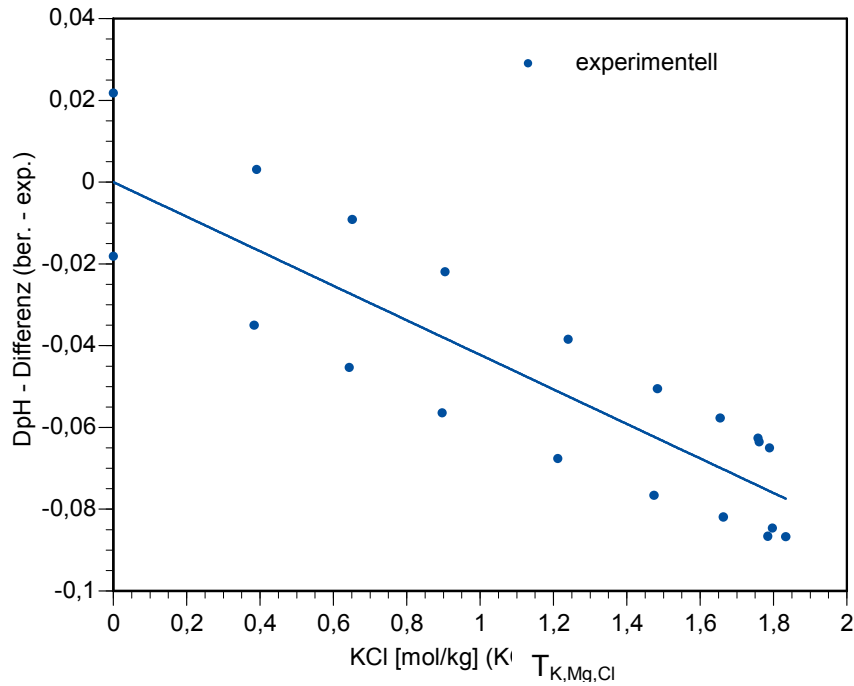


Abb. 2.15 Abweichung zwischen gemessenem und nur mit binären Parametern berechnetem ΔpH im System $\text{KCl-MgCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ mit Ausgleichsgerade

Tab. 2.4 Parameter für ternäre Wechselwirkungen in ΔpH

System	Parameter y der Funktion T	$\bar{\mu}$	$\mu_{0,95}$
Na-K-Cl	-0,0062	0,005	0,013
Na-Mg-Cl	-0,0251	0,012	0,030
Na-Ca-Cl	-0,0298	0,031	0,067
K-Mg-Cl	-0,0423	0,015	0,020
K-Ca-Cl	-0,0446	0,010	0,019
Mg-Ca-Cl	0	0,081	0,134
Na-K-SO ₄	0,3210	0,013	0,025
Na-Mg-SO ₄	0,2033	0,014	0,052
K-Mg-SO ₄	0,5141	0,004	0,006

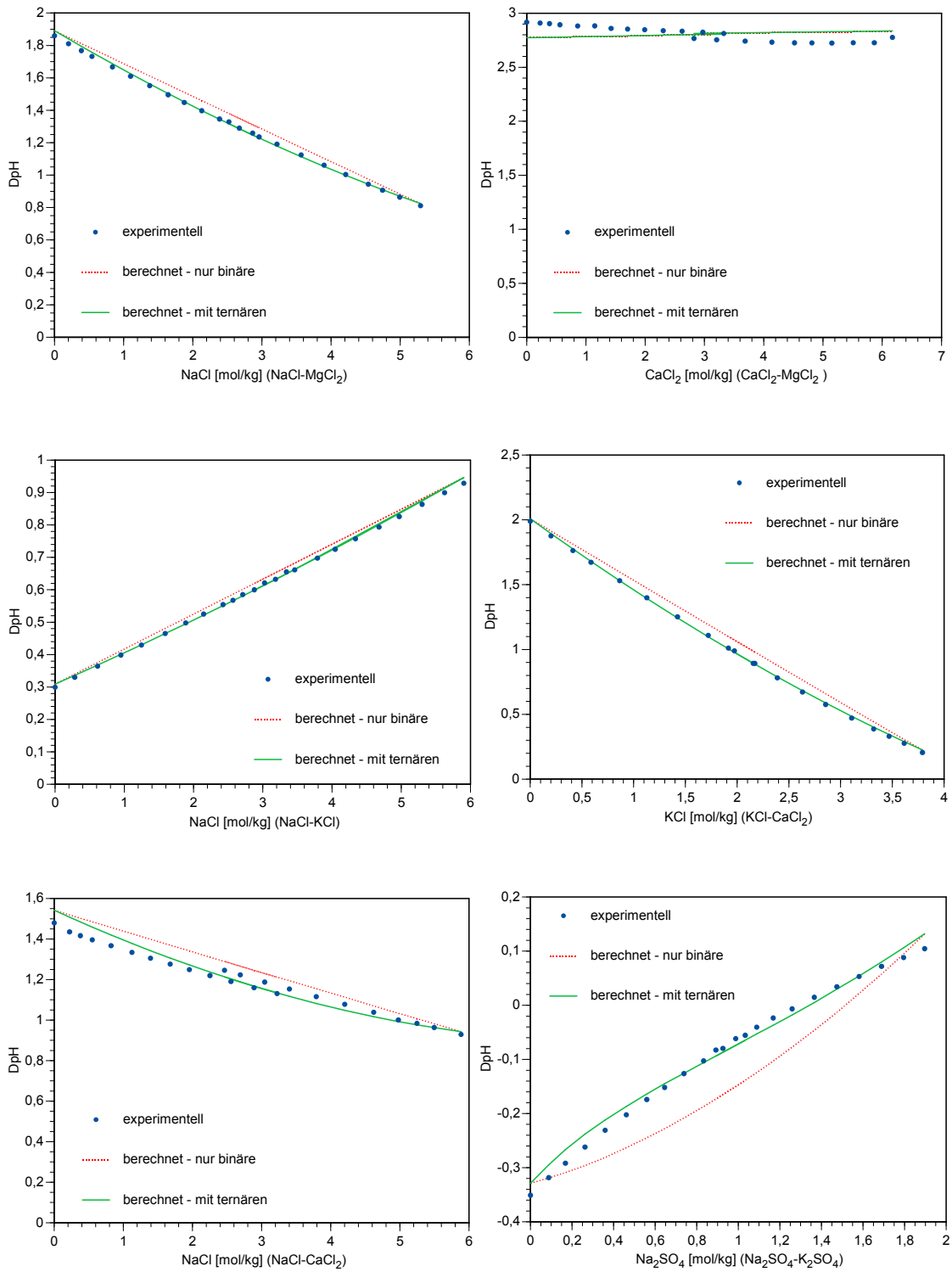


Abb. 2.16 $\Delta p\text{H}$ in ternären chloridischen Systemen I

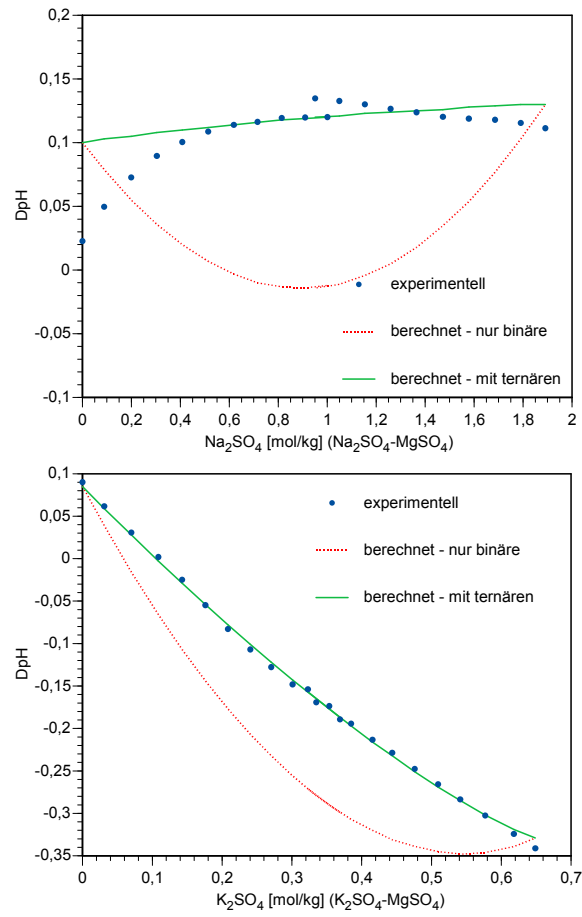


Abb. 2.17 Δp_H in ternären sulfatischen Systemen II

2.6.3 Modellierung des ΔpH in IP-Lösungen

Für die Berechnung des ΔpH in IP-Lösungen wurden das oben entwickelte Modell und die dazugehörigen Parameter angewandt. Die Ergebnisse der Berechnungen sind in Tab. 2.5 zusammengefasst. Die Abweichungen zwischen berechneten und gemessenen Werten bewegen sich zwischen 0,04 und 0,17 pH-Einheiten, wobei die Abweichungen bei den IP9-Lösungen ca. doppelt so hoch sind wie bei den IP21-Lösungen. Dennoch zeigen die Modellierungen, dass das aus binären und ternären Messreihen entwickelte Modell auch auf komplexere Lösungen anwendbar ist, ohne zusätzlich Parameter zu erfordern. Weitere Messungen an komplexen Testlösungen wären jedoch angeraten, um diese These zu erhärten.

Tab. 2.5 Gemessene und berechnete ΔpH bei IP-Lösungen

Lösung	ΔpH gemessen	ΔpH nur binäre Parameter	ΔpH mit ternären Parametern	Differenz gemessen – berechnet (mit ternären P.)
IP 21, pH 2	2,134	2,078	2,040	0,09
IP 21, pH 3	2,137	2,100	2,062	0,07
IP 21 50%, pH 2	0,868	0,835	0,827	0,04
IP 21 50%, pH 3	0,872	0,844	0,836	0,04
IP 9, pH 2	1,067	0,888	0,892	0,17
IP 9, pH 3	1,035	0,898	0,902	0,13
IP 9 50%, pH 2	0,419	0,300	0,301	0,12
IP 9 50%, pH 3	0,393	0,303	0,304	0,09

3 Die analytische Bestimmung des Redoxpotentials in salinaren Lösungen

3.1 Einleitung und Problemstellung

Die Löslichkeit von anorganischen Schadstoffen (Schwermetalle, Radionuklide) hängt wesentlich von ihrem Oxidationszustand ab. Diese wird durch das Redoxpotential bestimmt, welches sich aufgrund vorhandener oxidierend oder reduzierend wirkender Systemkomponenten (Festphasen, Lösungsspezies, Gase, Organika, Biota) einstellt. Üblicherweise werden diese vor Ort gemessen oder durch geochemische Modellierung berechnet. Wenig beachtet wird dabei die Tatsache, dass eine entscheidende Randbedingung für die untertägige Entsorgung gefährlicher Abfälle im Steinsalz relevanter Lösungssysteme nicht mehr erfüllt ist, nämlich ein niedriger Salzgehalt der Lösung. Unter salinaren Bedingungen werden die Messergebnisse sowohl von pH- als auch von Redoxmessungen durch lösungsspezifische und in ihrer Größe allenfalls grob abschätzbare Ionendiffusionseffekte an der Referenzelektrode verfälscht. Die sichere Prognose der physikalischen Parameter ist jedoch eine wesentliche Voraussetzung zur Vorausberechnung der im Falle eines hydrologischen Störfalles zu erwartenden Schadstoffkonzentrationen im Nah- und Fernfeld eines Endlagers oder einer Untertagedeponie.

3.2 Das Redoxpotential wässriger Lösungen

Als Maß für das Verhältnis der Aktivitäten oxidierter und reduzierter Stoffe zueinander dient das Redoxpotential U (U = Redoxpotential gegen Bezugselektrode, E_h = Redoxpotential gegen Standardwasserstoffelektrode). Mit Hilfe der Nernstschen Gleichung ist es möglich, einen quantitativen Zusammenhang zwischen dem gemessenen Redoxpotential und den Aktivitäten aller beteiligten Reaktionspartner herzustellen.

Allgemein gilt:

$$U = U^0 + \frac{RT}{nF} \lg \frac{a_{ox}}{a_{red}} \quad (3.1)$$

U^0	Standardredoxpotential
T	Temperatur [K]
n	Anzahl der an der Reaktion beteiligten Elektronen
a_{ox}	Aktivität der oxidierten Spezies [mol/l]
a_{red}	Aktivität der reduzierten Spezies [mol/l]
R	Gaskonstante
F	Faraday-Konstante

Das Standardpotential eines Redoxpaares beschreibt dabei die Oxidations- bzw. Reduktionsfähigkeit der oxidierten bzw. reduzierten Ionen und zeigt an, in welche Richtung eine Redoxreaktion abläuft. Neben dem Standardpotential und den Aktivitäten der beteiligten Ionen haben auch die Temperatur, der Druck und der pH-Wert einen maßgeblichen Einfluss auf das gemessene Redoxsignal.

Da die Redoxspannung definitionsgemäß auf das Potential der Normal-Wasserstoffelektrode bezogen ist, muss der erhaltene Messwert der meist verwendeten handelsüblichen Ag/AgCl-Referenzelektrode um das jeweilige temperaturabhängige Standardredoxpotential korrigiert werden (Tab. 3.1). Unter Verwendung einer Ag/AgCl-Referenzelektrode mit dem Elektrolyten KCl = 3 mol/l beträgt der zu addierende Wert bei einer Messtemperatur von 25 °C 207,0 mV.

Tab. 3.1 Standardredoxpotential der Ag/AgCl-Referenzelektrode gegen Normalwasserstoff gemessen (für Metrohm Metrosensor Elektroden)

Temperatur	Standardpotential der Ag/AgCl-Referenzelektrode gegen Normal-Wasserstoffelektrode
[°C]	[mV]
20	210,5
25	207,0
30	203,4

3.3 Empirisches Modell

Die Messung des Redoxpotentials $E_{h_{\text{beo}}}$ erfolgt in der Regel mit einer Messkette bestehend aus einer redoxsensitiven Elektrode, meist aus Platin und einer Referenzelektrode, meist eine Ag/AgCl-Referenzelektrode mit KCl-Lösung als Zwischenelektrolyten. Das Zellpotential aus diesen beiden Elektroden, dem Zwischenelektrolyten und einer $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ -haltigen Messlösung ergibt sich daher aus:

$$E_h = U(\text{Fe}^{2+} / \text{Fe}^{3+}) + U(\text{Messlösung} | 3\text{M KCl}) + U(\text{Ag} | \text{AgCl}), \quad (3.2)$$

E_h Redoxpotential gegen Standardwasserstoffelektrode
 U Redoxpotential (mV)

Der rechte Term $U(\text{Ag}/\text{AgCl})$ steht für das Potential der Referenzelektrode. Der mittlere Term beschreibt das Diffusionspotential zwischen Messlösung und dem Zwischenelektrolyten. Es ist messtechnisch nicht zugänglich, sondern nur durch Anwendung von Konventionen ableitbar (u. a. durch Einzelionenaktivitätskoeffizienten von Cl^- in 3 M KCl-Lösung). Diese lassen sich im Falle stark verdünnter Messlösungen mit vertretbarer Unsicherheit anwenden, so dass Messungen des Redoxpotential in diesen Lösungen mit guter Näherung möglich sind. In Lösungen hoher Ionenstärke sind die verwendeten Konventionen nicht mehr gültig und das Diffusionspotential ist nicht mehr als konstante Größe anzunehmen. Somit wird unklar, was das für das mit der üblichen Redoxmesskette ermittelte Redoxpotential bedeutet.

Es liegt hier die gleiche Situation vor wie bei der Messung der pH-Werte in salinaren Lösungen. Um das Problem zu umgehen, wurde für pH-Messungen die Messgröße p_{cH} vorgeschlagen, die durch Messungen mit normalen pH-Messketten bei Anwendung von lösungsabhängigen Korrekturfunktionen (ΔpH) aus dem beobachteten pH_{beo} ableitbar ist (Kapitel 2.2).

Wie sähe eine solche Herangehensweise im Falle des Redoxpotentials aus? Hierzu zunächst ein Blick auf die Definition des Redoxpotentials in einer eisenhaltigen Lösung:

$$E_h = U^0 - 0,059 \log \frac{a_{\text{Fe}^{2+}}}{a_{\text{Fe}^{3+}}} \quad (3.3)$$

E_h Redoxpotential gegen Standardwasserstoffelektrode
 U^0 Standardredoxpotential (mV)

Das Potential der anderen Halbzelle, der Standard-Wasserstoffelektrode wird in dieser Formulierung weggelassen, da es definitionsgemäß 0 V beträgt. In U^0 ist das Diffusionspotential Messlösung/Innenelektrolyt und die konstante Einzelionenaktivität a_{Cl} im Innenelektrolyten enthalten.

Der verbleibende Ausdruck im Logarithmus ist elektronisch nicht ausgeglichen und außer bei sehr verdünnten Lösungen nicht bestimmbar. Dementsprechend ist die Gleichung in salinaren Lösungen zur Berechnung des Redoxpotentials nicht geeignet.

Das zum pc_H -Ansatz analoge Vorgehen wäre:

$$Eh' = U^0(\text{Medium}) - 0,059 \log \frac{c_{Fe^{2+}}}{c_{Fe^{3+}}} \quad (3.4)$$

wobei $c_{Fe^{2+}}$ und $c_{Fe^{3+}}$ die freien Konzentrationen der beiden Oxidationsstufen sind. Das Analogon zu pc_H wäre $pc_{Fe^{2+}/Fe^{3+}}$:

$$pc_{Fe^{2+}/Fe^{3+}} = -\log \frac{c_{Fe^{2+}}}{c_{Fe^{3+}}} \quad (3.5)$$

Was im Falle des Eisens eine „freie Konzentration“ ist, hängt vom chemischen Modell ab, das zur Beschreibung der Aktivitätskoeffizienten von Fe^{2+} und Fe^{3+} verwendet wird. Wird z. B. die Chloro-Komplexbildung von Fe^{3+} als starke Wechselwirkung betrachtet, ergibt sich eine andere freie Konzentration als wenn die Komplexbildung explizit berücksichtigt wird. Die Folge wäre, dass sich je nach chemischem Modell ein anderes $pc_{Fe^{2+}/3+}$ ergeben würde. Somit wäre $pc_{Fe^{2+}/Fe^{3+}}$ keine geeignete Größe, um das Redoxpotential zu charakterisieren.

Denkbar wäre eine Formulierung mit der Gesamtkonzentration von Fe^{2+} und Fe^{3+} . Diese sind analytisch direkt bestimmbar. Anders als bei H^+ gibt es aber erhebliche Abweichungen zur maßgeblichen freien Konzentration des Eisens.

Ein anderer Ansatz zur Beschreibung, besser Umschreibung des pH-Wertes in salinaren Lösung ist der pH_{Cl} , der negative dekadische Logarithmus des Aktivitätsproduktes $a_H a_{Cl}$.

Die analoge Formulierung für das Redoxpotential eisenhaltiger Lösungen wäre

$$Eh' = U^0(\text{Medium}) - 0,059 \log \frac{a_{\text{Fe}^{2+}} a_{\text{Cl}^-}^2}{a_{\text{Fe}^{3+}} a_{\text{Cl}^-}^3} \quad (3.6)$$

Diese Formulierung ist elektronisch ausgeglichen und nicht vom chemischen Modell oder vom pH abhängig.

Wir definieren daher das Redoxpotential in salinaren Lösungen neu und bezeichnen es zur besseren Unterscheidung gegenüber dem konventionellen Redoxpotential als Rx:

$$Rx_0 = U^0 - 0,059 \log \frac{a_{\text{Fe}^{2+}} a_{\text{Cl}^-}^2}{a_{\text{Fe}^{3+}} a_{\text{Cl}^-}^3} \quad (3.7)$$

Rx₀ Redoxpotential in salinaren Lösungen

Das entsprechende Modell für sulfathaltige Lösungen lautet:

$$Rx_0 = U^0 - \frac{0,059}{2} \log \frac{(a_{\text{Fe}^{2+}} a_{\text{SO}_4^{2-}})^2}{a_{\text{Fe}^{3+}} a_{\text{SO}_4^{2-}}^3} \quad (3.8)$$

Der Index 0 bezeichnet das Redoxpotential, das man messen würde, wenn die Ionenstärke der Messlösung Null wäre. Sind die Aktivitäten der Ionen rechts bekannt, lässt es sich berechnen.

In Lösungen höherer Ionenstärke ist die Veränderung des Diffusionspotentials nicht mehr zu vernachlässigen. Es wird ausgedrückt durch die Größe ΔRx. Gemessen wird dann das beobachtete Redoxpotential Eh_{beo} oder wenn es nicht auf die Normalwasserstoffelektrode bezogen ist, U_{beo}:

$$Eh_{\text{beo}} = Rx_0 + \Delta Rx = U^0 + \Delta Rx - 0,059 \log \frac{a_{\text{Fe}^{2+}} a_{\text{Cl}^-}^2}{a_{\text{Fe}^{3+}} a_{\text{Cl}^-}^3} \quad (3.9)$$

Eine Funktion für ΔRx lässt sich ableiten, wenn Eh_{beo} für eine Serie von Lösungen mit bekannten mittleren Aktivitäten für FeCl₂ und FeCl₃ gemessen wird. Dies ist möglich, wenn ein thermodynamisches Modell zur Berechnung der Aktivitätskoeffizienten für Fe²⁺ und Fe³⁺ vorliegt wie z. B. aus MOOG und HAGEMANN (2004).

$$\Delta R_x = E_{beo} - U_0 + 0,059 \log \frac{a_{Fe^{2+}} a_{Cl^-}^2}{a_{Fe^{3+}} a_{Cl^-}^3} \quad (3.10)$$

Wenn diese Funktion angewendet wird, kann für jedes beobachtete Redoxpotential E_{beo} bei bekannter Konzentration der Hintergrundsätze die Größe R_{x_0} aus der Differenz von E_{beo} und ΔR_x berechnet werden. Die Entwicklung der Parameter zur Beschreibung der Konzentrationsabhängigkeit von ΔR_x für verschiedene chloridische und sulfatische Lösungen wird in den Kapiteln 3.4 und 3.5 vorgenommen.

Umgekehrt lässt sich das beobachtete Redoxpotential E_{beo} berechnen, wenn die Aktivitäten von $FeCl_2$ und $FeCl_3$ bekannt sind. Dazu müssen die Konzentrationen von Fe^{2+} und Fe^{3+} analytisch bestimmt und die Aktivitätskoeffizienten mit einem geeigneten thermodynamischen Modell, z. B. dem oben genannten aus MOOG und HAGEMANN (2004), berechnet werden. Durch Anwendung des Korrekturfaktors ΔR_x wird E_{beo} bestimmt.

Problematisch ist hierbei die Konzentrationsbestimmung von Eisen in Lösungen mit hoher Ionenstärke. Dazu wurden verschiedene UV-spektrophotometrische Verfahren getestet und in Kapitel 3.6 beschrieben.

3.4 Entwicklung der potentiometrischen Methode zur Bestimmung von R_{x_0}

3.4.1 Zielsetzung und Vorgehensweise

Salinare Lösungen, wie sie in tiefen geologischen Formationen vorkommen, verfälschen die Messergebnisse handelsüblicher Redox-Stabmessketten dahingehend, dass die hohen Salzkonzentrationen Störungen an der Messelektrode verursachen und der gemessene Wert nicht dem tatsächlichen Redoxmesswert der Lösung entspricht. Die in diesem Vorhaben, seitens der TU Braunschweig, Leichtweiß Institut, Abteilung Hydrologie, durchgeführten Arbeiten hatten zum Ziel, diese Effekte zu quantifizieren, und auf dieser Basis eine verlässliche Methode zur Ermittlung medienkorrigierter Redoxpotentiale in salinaren Lösungen zu entwickeln.

Im Einzelnen wurden folgende Fragestellungen bearbeitet:

- Entwicklung und Aufbau einer Methode unter anaeroben Bedingungen zur Messung des Redoxpotentials in salinaren Lösungen.
- Anpassung der Titrationssoftware für die Versuchsdurchführung.
- Auswahl und Untersuchung des Ansprechverhaltens einer handelsüblichen Redoxmesskette in salinaren Lösungen.

Durch die Entwicklung einer Messmethode unter anaeroben Bedingungen ist die Möglichkeit einer empirischen Erfassung der Zusammenhänge der Salzkonzentration auf den tatsächlich gemessenen Redoxwert gegeben. Die Methode beinhaltet die Durchführung von Titrationsen in einem temperierten, unter Argon-Atmosphäre stehendem Gefäß. Bei den Titrationsen wurde jeweils ein Randparameter variiert, so dass detaillierte Aussagen über den Zusammenhang pH-Wert, Salz- und Eisenkonzentration möglich sind. Zur Anwendung kamen die in der Natur häufig vorkommenden Chloridsalze (NaCl , KCl und MgCl_2) sowie die Sulfate (Na_2SO_4 , K_2SO_4 , MgSO_4). Zusätzliche Titrationsen mit Variationen des pH-Wertes und der $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ -Verhältnisse ergänzen die Datengrundlage.

3.4.2 Bestimmung des Redoxpotentials in salinaren Lösungen mit Hilfe von Titrationsversuchen

Versuchsaufbau

Die zu entwickelnde Methode zur Messung des Redoxpotentials soll den Zusammenhang zwischen einer definierten Eisenkonzentration und dem empirischen Redoxpotential einer salinaren Lösung beschreiben.

Hierfür wurden eine Titrando Messapparatur und die Tiamo Software der Firma Metrohm dahingehend angepasst, dass eine Temperierung der Lösung auf $25\text{ }^\circ\text{C}$ und neben der Redoxmessung auch die Bestimmung des pH-Wertes der Lösung möglich war. Aufgrund der unproblematischen Handhabung, des schnellen Ansprechverhaltens und des stabilen Messsignals wurde für diese Messungen eine ROSS-Elektrode ausgewählt.

Zur Erzeugung eines gut messbaren Redoxpotentials wurde den Salzlösungen als Redoxpaar zwei- und dreiwertiges Eisen in Form löslicher Eisenchloride in definierter

Konzentration zugesetzt. Mit Hilfe der durchgeführten Versuche ist die Erstellung eines empirischen Zusammenhanges zwischen dem bekannten $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ -Verhältnis und dem gemessenen Redoxpotential möglich.

Da das in Lösung befindliche Fe^{2+} leicht oxidierbar ist, fand der gesamte Versuchsaufbau unter Argon-Atmosphäre statt. D. h. die Herstellung der Stammlösungen und Analyselösungen war von der Luftatmosphäre abgeschlossen. Das temperierte Titrationsgefäß und das Gefäß mit der Titrierlösung wurden permanent mit Argon umspült.

Für den eigentlichen Versuchsaufbau wurden folgende Gerätschaften verwendet:

- Titrand 808 Titriereinheit der Firma Metrohm (Abb. 3.1, Abb. 3.2)
- PC mit Tiamo Software Version 1.2 der Firma Metrohm
- Messsonden: Redoxelektrode: Pt-Ring Metrohm 6.0451.100, Interne Nr.: 2; pH-Elektrode: Thermo-Ross-Elektrode 8102SC, SN 200044, Interne Nr.: 2 (ab August 2009 Interne Nr.:3); Temperaturfühler: Pt-1000/ B/2 -50 °C-180 °C
- Doppelglasiges, temperierbares Titrationsgefäß (temperiertes Volumen maximal 100 ml)
- Kühlaggregat (Lauda ecoline)
- Mit Argon durchspülte Schlauchverbindungen

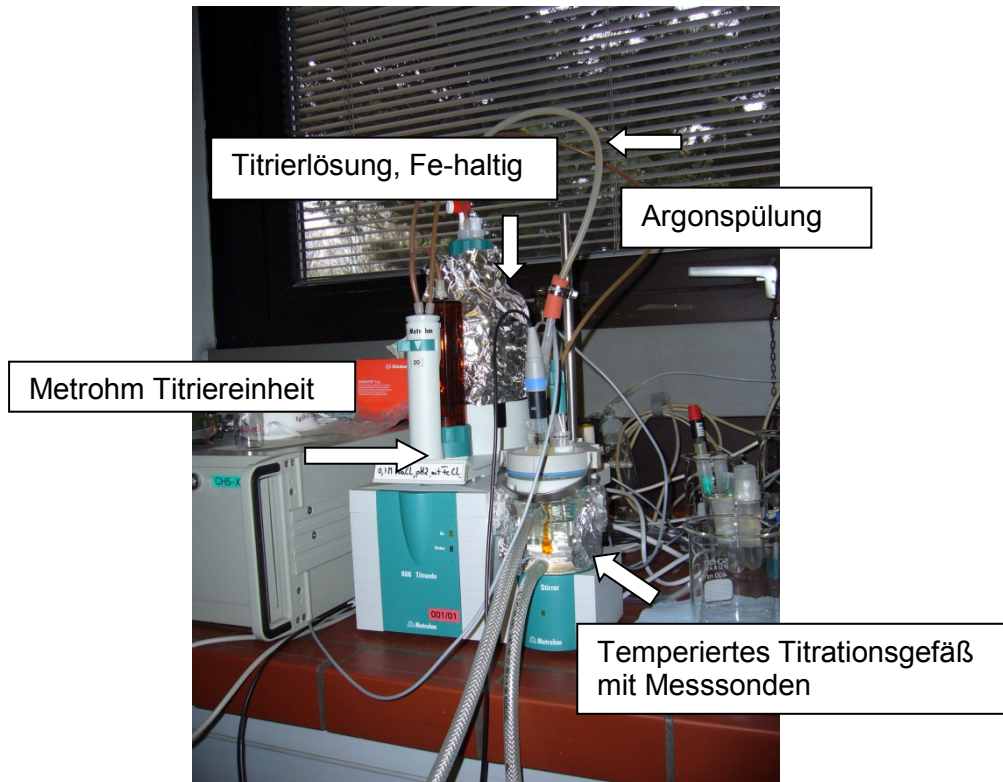


Abb. 3.1 Versuchsaufbau unter anaeroben Bedingungen für die Titrations der Hintergrundsalzvariationen

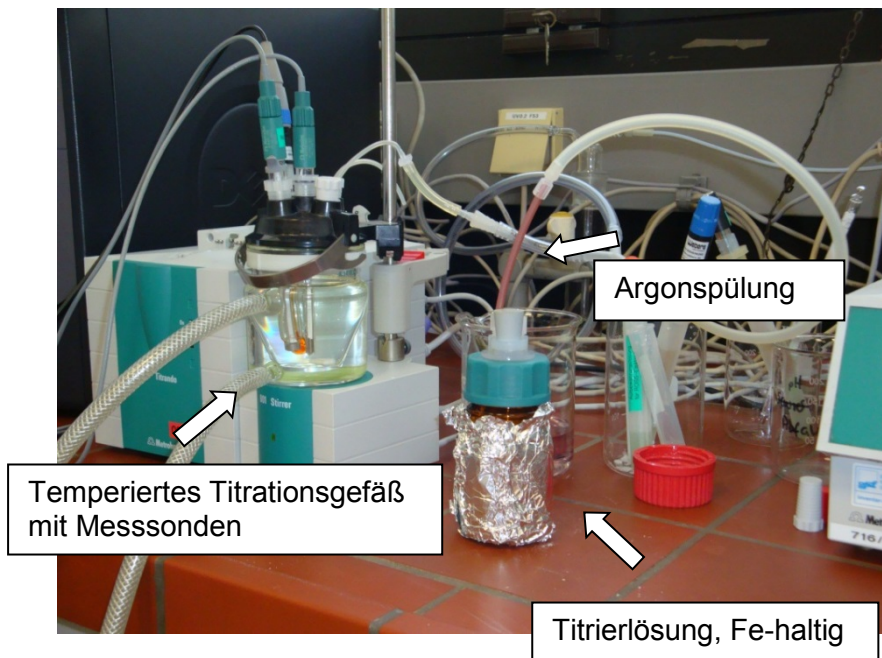


Abb. 3.2 Versuchsaufbau unter anaeroben Bedingungen für die Titrations der pH- bzw. $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ -Verhältnis Variationen

Versuchsdurchführung

Es wurden Titrationsversuche durchgeführt, in denen jeweils ein Parameter verändert wurde, während alle übrigen Randparameter festgelegt waren. So wurde entweder die Konzentration des Hintergrundsalzes, die Eisengesamtkonzentration, der pH-Wert oder das $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ -Verhältnis während der Titration variiert.

Für die Herstellung der Vorlagen- und Titrierlösungen erfolgten alle Arbeitsschritte in einer mit Argon gespülten Glovebox der Firma Ganuk bzw. PlasLabs, um eine Oxidation der Fe^{2+} -Salze zu vermeiden. Alle benötigten Lösungen wurden in der Glovebox hergestellt und bei Bedarf auch dort gelagert. Die Herstellung der Titrationslösungen erfolgte einen Tag vor der eigentlichen Titrationsmessung. Es wurden je 250 ml der Vorlage- und Titrierlösung hergestellt, um genügend Lösung für den Spülvorgang sowie die Durchführung zweier Messreihen zu erhalten.

Zum Ansetzen der Lösungen wurde ausschließlich abgekochtes, CO_2 -freies Reinstwasser verwendet. Der pH-Wert der Stamm- und Hintergrundsalzlösungen wurde auf 0,01 mol/l HClO_4 ($\text{pC}_\text{H} = 2$) eingestellt, um eine Ausfällung von Fe^{3+} -Hydroxiden sicher zu vermeiden.

Für die Titrationsversuche der chloridischen Salze mit Variation der Hintergrundsalzkonzentrationen wurden die benötigten Lösungen (Vorlage und Titrierlösung) bereits innerhalb der Glovebox in dicht verschließbare Titrationseinheiten der Firma Metrohm überführt (Abb. 3.1). Die Zugabe der einzelnen Titrationsvolumina erfolgte hier mit Hilfe der Software automatisch.

Für alle weiteren Titrationsversuche (Variation der Sulfat-Hintergrundkonzentration, des pH-Wertes, der Eisengesamtkonzentration bzw. der $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ -Verhältnisse) wurde die Zugabe der Titrierlösung manuell durchgeführt (Abb. 3.2). In diesem Fall erfolgte die Zugabe jedes Titrationssschrittes individuell durch das Personal.

Zur Auswertung der Titrationsmesswerte wurde über die Dichte der Lösung die Salzkonzentration in mol/kg berechnet und das eisenkorrigierte beobachtete Redoxpotential U_{beo} in mV sowie der gemessene pH-Wert gegen die Salzkonzentration graphisch aufgetragen.

Hintergrundsalze

Als Hintergrundsalz wurden entweder Natrium-, Kalium- oder Magnesiumchloride bzw. -sulfate verwendet. In Tab. 3.2 sind die verwendeten Chemikalien für die Herstellung der Salzlösungen aufgelistet.

Tab. 3.2 Verwendete Chemikalien für die Herstellung der unterschiedlichen Hintergrundsalzlösungen

Chemikalien	Firma, Bestellnummer	Charge
NaCl 99,9% Suprapur	Merck; 06406.0500	B0156406 und B750306
KCl 99,99% Suprapur	Merck; 1.04938.0500	B734538536 und B0004038717
MgCl ₂ x 6 H ₂ O p.a.	Merck; 1.05833.1000	A747933635
Na ₂ SO ₄ 99,9% Suprapur	Merck; 1.06647.0500	B909947 730
K ₂ SO ₄ 99,9% Suprapur	Merck; 1.05152.0500	B955252 721
MgSO ₄ x 7 H ₂ O purris.	Riedel de Haen; 13142	S100706

Eisenkonzentration

- **Herstellung der Eisenstammlösungen**

Die benötigte Eisenkonzentration der Salzlösungen wurden am Messtag bzw. einen Tag vorher der Vorlage bzw. Titrierlösung durch Zugabe von eisenhaltigen Stammlösungen eingestellt. Die Stammlösungen selbst enthielten das Eisen in Form von Eisenchloriden. Hergestellt wurden vier Eisenstammlösungen, je zwei Konzentrationen einer FeCl₂- und einer FeCl₃-Lösung. Tab. 3.3 zeigt die verwendeten Chemikalien und Einwaagen für die hergestellten Stammlösungen.

Tab. 3.3 Daten der hergestellten Eisenstammlösungen

Bezeichnung	Chemikalie/Charge	Ist-Einwaage [g]	c [mol/kg]
SL 1	FeCl ₂ Sigma-Aldrich, 12686KE	5,27	0,041706
SL 1- 1:1000	FeCl ₂ Sigma-Aldrich, 12686KE	Verdünnung der SL 1 1:1000	0,0000417
SL2	FeCl ₃ Sigma-Aldrich, 17285PE	1,14	0,007047
SL2- 1:1000	FeCl ₃ Sigma-Aldrich, 17285PE	Verdünnung der SL 2 1:1000	0,0000071

Die Eisenstammlösungen wurden in braunen 500 ml Weithalsflaschen mit teflonbeschichteten Schraubdeckeln und zusätzlicher Ummantelung mit Alufolie licht- und oxidationsgeschützt in der Glovebox aufbewahrt.

- **Variation der Eisengesamtkonzentration**

Die Eisengesamtkonzentration und das Fe²⁺/Fe³⁺-Verhältnis sind neben der Hintergrundsalzkonzentration und dem pH-Wert der Lösung für die gemessenen Redoxwerte maßgeblich. Um den Zusammenhang zwischen Eisenkonzentration und Redoxmesswert beschreiben zu können, waren zunächst Titrationsversuche mit unterschiedlichen Eisengesamtkonzentrationen vorgesehen. Die Konzentration sollte zwischen 10⁻⁷ mol/l und 10⁻⁴ mol/l variieren. Testmessungen mit einer Eisengesamtkonzentration von 10⁻⁷ mol/l zu Beginn der Methodenentwicklung führten aber zu keinem reproduzierbaren Ergebnis. Die Signale der Redoxaufzeichnungen waren auch nach längerer Laufzeit nicht stabil, so dass aus Stabilitätsgründen die Eisengesamtkonzentration für alle weiteren Versuche auf 10⁻⁴ mol/l erhöht wurde.

- **Fe²⁺/Fe³⁺-Verhältnisse**

Bei den Titrationsversuchen mit Variation der Hintergrundsalzkonzentration oder des pH-Wertes waren in der Vorlage und der Titrierlösung jeweils Fe²⁺/Fe³⁺-Verhältnisse von 1 eingestellt. Die Eisengesamtkonzentration blieb mit 10⁻⁴ mol/l während der gesamten Titrationsversuche konstant. Es wurden auch einige Titrationsversuche mit variierendem Fe²⁺/Fe³⁺-Verhältnis durchgeführt. Dabei diente eine Fe³⁺-Lösung mit einer Konzentration von 10⁻⁴ mol/l als Vorlage, zutitriert wurde eine Fe²⁺-Lösung. Im Laufe der Titration erhöhte sich das

$\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ -Verhältnis von 0 auf max.10; die Eisengesamtkonzentration variierte dabei von $9,87 \cdot 10^{-5}$ mol/l bis max. $3,70 \cdot 10^{-4}$ mol/l.

- **Eisenkorrektur der Redoxmesswerte**

Trotz licht- und sauerstoffgeschützter Lagerung der Stammlösungen zeigten Kontrollmessungen der Eisenkonzentrationen Abweichungen von der ursprünglichen Eisenwaage. Die Kontrollmessungen zeigten mit der Zeit eine allmähliche Verringerung des Eisenwertes, so dass die Wiederfindungsrate der Eisenkonzentration in den ursprünglichen Stammlösungen vom ersten Messwert aus betrachtet mit der Zeit linear abnahm.

Basierend auf den Daten der Kontrollmessungen wurden für die beiden Stammlösungen SL1 und SL2 lineare Abnahmefunktionen über die Zeit ermittelt und mit Hilfe dieser Zusammenhänge Eisenkorrekturfaktoren für die einzelnen Messtage berechnet. Diese wurde bei den anschließenden Auswertungen berücksichtigt.

pH-Wert und pH-Kalibrierung

Die Stammlösungen und Vorlage + Titrierlösung für die Titrationsmessungen der Konzentrationsvariationen der Hintergrundsätze und der Variation der $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ -Verhältnisse wurden mit HClO_4 ($c = 0,1$ bzw. 1 mol/l) auf $\text{p}c_{\text{H}} = 2$ ($0,01$ mol/l H^+) angesäuert. Damit sollte sichergestellt werden, dass das gelöste Eisen nicht ausfällt.

Vor dem eigentlichen Messvorgang ist die pH-Elektrode zu kalibrieren. Die Kalibrierung wurde nach folgender Methode durchgeführt:

Vier Pufferlösungen (pH-Werte 2, 4, 7 und 9) werden in entsprechend beschriftete Behälter gegeben und in einem Wasserbad auf 25 °C temperiert. Die Kalibrierbehälter werden vor Befüllung mit etwas Pufferlösung vorgespült und diese Lösung verworfen. Um Verunreinigungen der Pufferlösungen zu vermeiden, wird die messbereite pH-Elektrode vorab mit der jeweiligen Pufferlösung abgespült. Für den eigentlichen Kalibriervorgang wird die eigens dafür aufgestellte Methode „Kalibrieren pH-Elektrode Ross Titrand 808“ gestartet. Vor Messbeginn sollte eine Verweilzeit der pH-Elektrode von mindestens 10 Minuten in der jeweiligen Pufferlösung eingehalten werden. Nacheinander werden die vier Kalibrierlösungen in der Reihenfolge vom kleinsten pH-Wert (pH 2) bis zum größten pH-Wert (pH 9) jeweils 120 s gemessen und diese Daten in die Datei

übertragen bzw. als Kalibrierprotokoll ausgedruckt. Jeweils am Ende einer Titrationsreihe wird die Kalibrierung mit dem Programm „Messen U“ für alle vier pH-Werte überprüft. Verwendete Kalibrierlösungen werden sofort verworfen und die Behälter bis zum nächsten Kalibriervorgang verschlossen aufbewahrt.

Messvorschrift, Elektrodenverhalten und Messdrift

Verwendet wurde eine Pt-Ring-Redoxelektrode der Firma Metrohm (Bestell-Nr.: 6.0451.100; interne Nummerierung: Nr.2). Für alle Titrationsmessungen wurde eine Messdrift von zwei Teilstrichen (TS) pro Messaufzeichnung (120 s) toleriert, d. h. Signale, die bis zu zwei Teilstriche schwankten wurden als stabil angesehen und die Messwerte festgehalten. 2 TS entsprechen dabei einer Messwertschwankung von 0,1 mV. Signale, die größere Schwankungen zeigten, wurden dennoch dokumentiert, sind aber in den Auswertungsdiagrammen im Gegensatz zu den „stabilen Messdaten“ mit einer nicht ausgefüllten Signatur als fragliche Werte gekennzeichnet.

Nach einer Reihe von Testmessungen und Anpassungen wurde folgende Messvorschrift für die Titrationsmessungen festgelegt:

- **Temperierung des Wasserbades** auf 25 °C
- **Kalibrierung der pH-Elektrode** mit den Pufferlösungen pH2, pH4, pH7 und pH9 (Programm: „Kalibrieren pH-Elektrode Ross Titrand 808“). Vor der Messung der einzelnen Pufferlösungen wurde die pH-Elektrode 10 Minuten zur Einstellung in die jeweilige Pufferlösung getaucht.
- **Herstellung der Titrationsvorlage** und **der Titrierlösung** in der Glovebox.
- **Einfüllen der Vorlage** (mit Hilfe des Titrand oder manuell) in ein thermostabiles, auf 25 °C temperiertes Titrationsgefäß.
- **Wechsel der Titriereinheiten** und Spülen der Schläuche, so dass die Titrierlösung zugegeben werden kann. Flasche mit den Messlösungen durch kleinen Hebel am Drehverschluss verschließen, damit Lösungen nicht mit O₂ in Berührung kommen können; dann den Schlauch für die Argon-Spülung abziehen und auf die neue Titriereinheit aufstecken.
- **Wartezeit zur Akklimation der Sonden:** Redox- und pH-Elektrode sowie Temperaturfühler werden in die Salzlösung eingetaucht; es wird insgesamt eine ½

Stunde gewartet, davon die ersten 15 Minuten mit eingeschaltetem Rührkern (Stufe 8).

- **Dichte-Messungen** der bei der Titration verwendeten Salzlösungen.
- **Starten des Messprogramms**
Variation der Hintergrundsalkonzentrationen: „Messen mV + pH mit Zugabe V2“
Variation des pH-Wertes und der $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ -Verhältnisse: „Messen pH, Eh, Titrand 808 V2“
- **Programmeinstellungen**
Driftkontrolle: 0,1 mV/min (Variation der Hintergrundsalkonzentration)
1mV/min (pH- und $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ -Verhältnis Variation)
Rührkern: Stufe 8 (Variation der Hintergrundsalkonzentration) bzw. Stufe 6 (pH- und $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ -Verhältnis Variation) während Zutitration der Titrierlösung und Wartezeit. Während der Messung ist der Rührkern ausgeschaltet.
- **Schrittweise Zugabe der Titrierlösung** (automatisch oder manuell) mit jeweiliger Messung des Redox- und pH-Wertes sowie der Temperatur.
- **Kontrolle der pH-Elektrode**, erneute Messung der Pufferlösungen zur Absicherung der Sondendrift während der Titration (Programm: „Messen U“).
- **Spülung und Trocknung** der Elektroden und des Titrationsgefäßes.
- **Auswertung der Messwerte**; Messwerte, die während der Messaufzeichnung um zwei oder weniger Teilstriche schwankten, wurden als stabil angesehen. Alle anderen Messwerte sind mit einer größeren Unsicherheit behaftet und in den Diagrammen ohne Markierungsfüllung dargestellt. Die in diesem Bericht dargestellten Diagramme geben als Beschriftung der y-Achse die beobachtete Spannung U_{beo} (mV) an. Dieser Wert entspricht der Spannung $E_{\text{h}_{\text{beo}}}$ -207 mV (vergleiche Kapitel 3.1 und 3.3).

Lagerung und Wartung der Elektroden

Redoxelektrode

Für alle Titrationsen wurde eine kombinierte Pt-Ring-Elektrode (Artikelnr. 6.04551.100) mit einem Messbereich von -2000 bis +2000mV der Firma Metrohm verwendet. Refe-

renzelektrode war eine Ag/AgCl-Elektrode, als Referenzelektrolytlösung wurde 3M KCl benutzt.

Wenn die Elektrode nicht im Einsatz war, wurde sie verschlossen und in 3 molarer KCl-Lösung gelagert. Eine Aufbewahrung in dest. Wasser oder unter Luft sollte unbedingt vermieden werden, da dies zur Austrocknung der Membran führt. In diesem Fall sollte die Messkette ca. 12 Stunden in einem neutralen Puffer oder in drei molarer KCl-Lösung gewässert werden, bevor sie wieder in Betrieb genommen wird. Die Referenzelektrolytlösung (3M KCl) wurde alle 6 Monate ausgetauscht bzw. aufgefüllt. Wasserlösliche Verschmutzungen der Elektrode konnten mittels Reinstwasser entfernt werden. Ein anschließendes Trockentupfen der Elektrode sollte vorsichtig mit saugfähigem Papier erfolgen. Es empfiehlt sich ein und dieselbe Elektrode für vergleichende Messreihen zu verwenden. Eine Kalibrierung vor jedem Messdurchgang ähnlich der pH-Elektrode war nicht notwendig.

pH-Elektrode

Die Lagerung der Thermo Orion ROSS Elektrode erfolgte analog der Redoxelektrode verschlossen in 3M KCl. Eine äußerliche Reinigung sollte mit Reinstwasser geschehen und ist sehr vorsichtig durchzuführen.

Wegen einer möglichen Vergleichbarkeit der Titrationsergebnisse wurde ein und dieselbe Elektrode verwendet. Im Laufe des Projektes wurde jedoch eine Alterung der pH-Elektrode festgestellt. Im Februar 2009 zeigte die oben genannte Elektrode bei der Kalibrierung einen Nulldurchgang von -41,6 mV (pH 7). Diese Verschiebung des Nulldurchganges geht über den tolerierbaren Bereich von bis zu 30 mV deutlich hinaus. Für die Untersuchungen der sulfatischen Lösungen wurde daher eine neue pH-Elektrode verwendet.

Berechnungen

- **Dichtemessungen der Salzlösungen**

Für alle hergestellten Salzlösungen wurden die Dichten bestimmt. Dies erfolgte zunächst mit dem Dichteschwinger DMA 48 der Firma Chempro/Paar, später mit dem Gerät DMA 5000 M der Firma Paar. Da die Versuchstemperatur im temperierten Titrationsgefäß 25 °C betrug, wurden die Dichten für diese Temperatur erfasst.

- **Berechnung der Hintergrundsalkonzentrationen**

Aus den gemessenen Dichten der hergestellten Lösungen und den bekannten Einwaagen der Salzmenge, der Eisenstammlösungen SL1 und SL2 und der Säure (HClO_4) wurde der reine Wasseranteil der Lösung berechnet. Daraus und aus der Salzkonzentration ergab sich die tatsächliche Konzentration der Lösung in mol (Salz)/kg (Wasser).

- **Berechnung der realen MgCl_2 - bzw. MgSO_4 -Konzentration**

Da der Wasseranteil in den wasserhaltigen Salzen variieren kann, die Kenntnis einer exakten MgCl_2 - bzw. MgSO_4 - Einwaage aber notwendig war, wurde mittels ICP die tatsächliche Mg-, Cl- bzw. SO_4 - Konzentrationen der jeweiligen Lösungen ermittelt. Diese Daten bildeten die Grundlage für die Berechnung der realen MgCl_2 - und MgSO_4 -Konzentration der Lösungen.

Testmessungen mit NaCl als Hintergrundsalk und $c(\text{Fe}_{\text{ges.}}) 10^{-07} \text{ mol/l}$

Erste Messungen zur Erstellung und Verbesserung der Methode wurden mit NaCl als Hintergrundsalk und einer Eisengesamtkonzentration von 10^{-7} mol/l durchgeführt.

Die Messmethode wurde dahingehend automatisiert, dass bei Messungen mit Variation des jeweiligen Hintergrundsalkes eine Zutitration der einzelnen Titrationsschritte über die Metrohm Einheit automatisch erfolgte. Wie die Redoxmesswerte der ersten Testmessreihen zeigten, waren diese trotz Erhöhung der maximalen Messzeit von zunächst 120 s auf max. 640 s nicht stabil (Abb. 3.3).

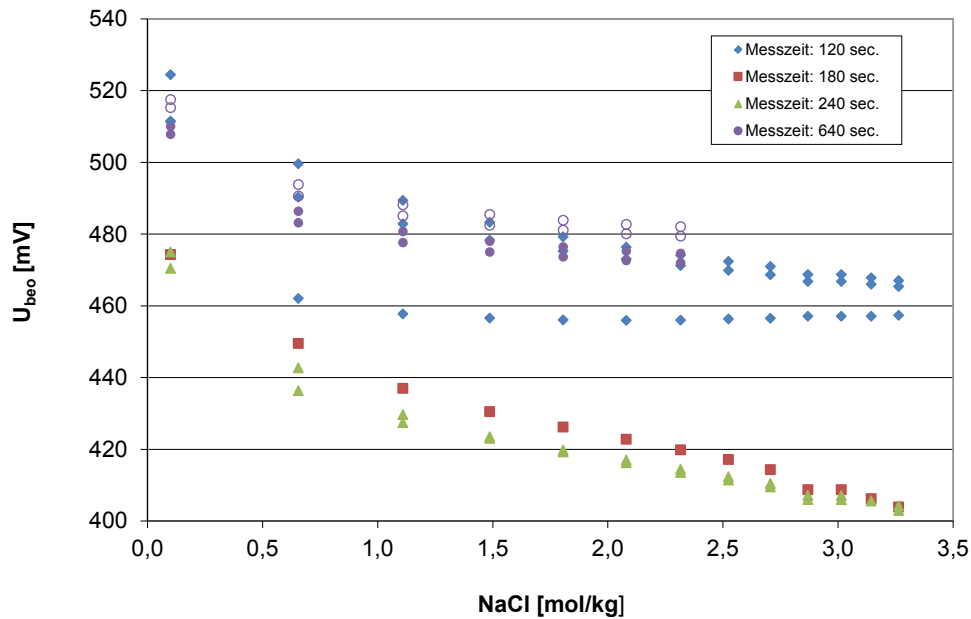


Abb. 3.3 Testmessungen mit NaCl als Hintergrundsatz und $c(\text{Fe}_{\text{ges.}}) 10^{-7} \text{ m/l}$ für unterschiedlich lange Messzeiten

Die Messwerte wichen trotz der erhöhten Messzeiten stark von dem später definierten Stabilitätskriterium ab und konnten daher nicht für weiterführende Rechnungen genutzt werden. Starke Abweichungen der Redoxwerte innerhalb eines Tages (bis zu 37,6 mV) sowie der einzelnen Ansätze zueinander (max. 64,1 mV) belegten die Schwierigkeiten der Reproduzierbarkeit der gemessenen Werte. Aufgrund dieser Tatsache wurden folgende Änderungen bzw. Ergänzungen in der Methode vorgenommen und auf die späteren Messungen angewendet:

- Der Redoxmessung (Ausgang 1) wurde eine pH Messung zu Kontrollzwecken (Ausgang 2) hinzugefügt.
- Die Messzeit wurde auf max. 660 s erhöht.
- Die Driftkontrolle wurde auf 0,1 mV/min herabgesetzt.
- Die Einstellung des Rührkerns wurde zur besseren Konzentrationsverteilung auf Stufe 8 erhöht.
- Es wurde ausschließlich getrocknetes Salz (105 °C) verwendet.

- Es wurde, wenn verfügbar, Suprapur® -Qualität verwendet.
- Die $\text{Fe}_{\text{ges.}}$ -Konzentration wurde von $c(\text{Fe}_{\text{ges.}}) 10^{-7} \text{ mol/l}$ auf $c(\text{Fe}_{\text{ges.}}) 10^{-4} \text{ mol/l}$ erhöht.

Messungen in NaCl-Lösungen

Für die Redoxmessungen mit NaCl als Hintergrundsatz wurden eine 0,10 mol/kg und eine 5,61 mol/kg NaCl-Lösung verwendet. Um einen größtmöglichen Konzentrationsbereich abzudecken, wurde neben einer Aufkonzentrierungs- auch eine Verdünnungsreihe durchgeführt. Als Vorlage für die Aufkonzentrierung diente die 0,10 mol/kg NaCl-Lösung, $p_{\text{CH}} = 2$, $c(\text{Fe}_{\text{ges.}}) 10^{-4} \text{ mol/l}$. Titriert wurde mit einer 5,61 mol/kg NaCl-Lösung, $p_{\text{CH}} = 2$, $c(\text{Fe}_{\text{ges.}}) 10^{-4} \text{ mol/l}$. Die Messungen der Verdünnungsreihe erfolgten entsprechend mit vertauschter Vorlage/Titrierlösung. Insgesamt wurden sieben Messreihen durchgeführt; 4 Aufkonzentrierungsreihen und 3 Verdünnungsreihen. Die Titrationsvolumina der einzelnen Titrationsschritte wurden so angepasst, dass sich eine gleichmäßige Verteilung der Messpunkte mit Änderung der Konzentration ergab (Tab. 3.4).

Durch die Aufkonzentrierungs- und Verdünnungsreihe wird eine NaCl-Hintergrundkonzentration von 0,1 bis 5,6 mol/kg (s. o.) abgedeckt. Bei der festgelegten Eisen-Gesamtkonzentration von 10^{-4} mol/l und einem $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ -Verhältnis von 1 variiert das beobachtete Redoxpotential (U_{beo}) zwischen 518,52 mV bei geringer Salzkonzentration und 483,78 mV bei hoher Salzkonzentration (Abb. 3.4).

Tab. 3.4 Zutitrierte Volumina der einzelnen Titrationsschritte für die Titrationsen mit NaCl, KCl und MgCl₂ als Hintergrundsatz

Aufkonzentrierung	
Titrationsschritt	Titrierlösung [ml]
0	0 = Vorlage
1-5	je 1 ml
6-7	je 2,5 ml
8-15	je 5 ml
Verdünnung	
Titrationsschritt	Titrierlösung [ml]
0	0 = Vorlage
1-8 1-7 (MgCl ₂)	je 5 ml

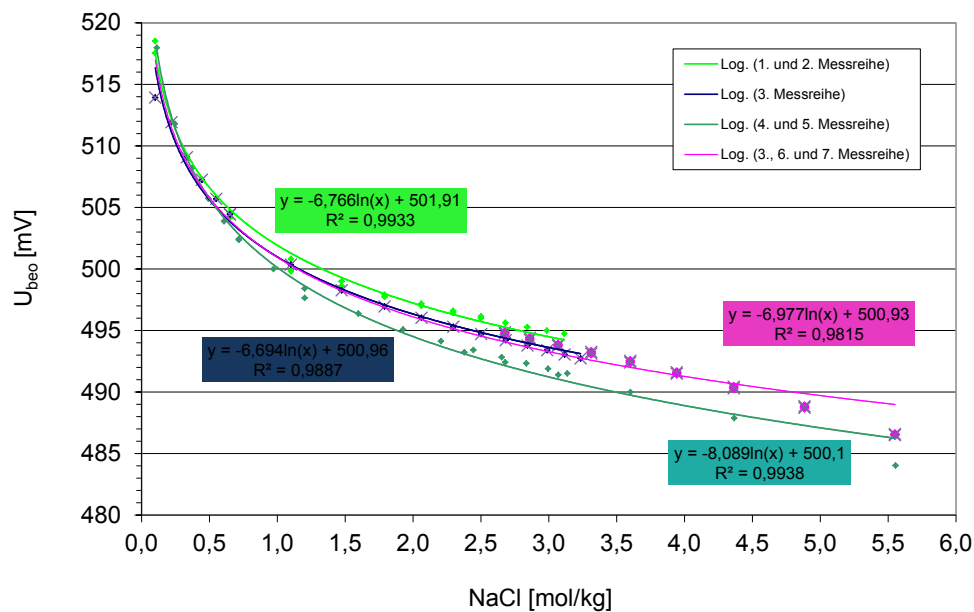


Abb. 3.4 Interpolierte Redoxwerte in Abhängigkeit von der NaCl-Hintergrundsatzkonzentration bei einer Eisengesamtkonzentration von 10⁻⁴ mol/l und pc_H = 2

Während die beobachteten Redoxwerte der Vorlage und der ersten Titrationsschritte jeder gemessenen Titrationsreihe noch dicht beieinander liegen, differieren die Redoxmesswerte mit weiter zunehmender Salzkonzentration stärker von einander. Alle Titrationskurven zeigen bis ca. 0,6 mol/kg NaCl einen steil abfallenden Kurvenverlauf. Danach flacht der Kurvenverlauf langsam ab.

Aus den logarithmischen Zusammenhängen der Messwerte (Abb. 3.4) wurden für die unterschiedlichen NaCl-Konzentrationen in 0,5 mol/kg Schritten Mittelwerte, die maximale Differenz der Redoxwerte zueinander (Tab. 3.5) und deren Streuung um den errechneten arithmetischen Mittel- und Meridianwert interpoliert.

Tab. 3.5 Maximale Differenz der für die jeweiligen NaCl-Konzentrationen interpolierten Redoxwerte

NaCl	Interpolierte Redoxwerte [mV]						
mol/kg	1. und 2. Messreihe	3. Messreihe	4. und 5. Messreihe	3. 6. und 7. Messreihe	Max.	Min.	Max-Min
0,1	517,49	516,37	518,73	517,00	518,73	516,37	2,35
0,5	506,60	505,60	505,71	505,77	506,60	505,60	1,00
1,0	501,91	500,96	500,10	500,93	501,91	500,10	1,81
1,5	499,17	498,25	496,82	498,10	499,17	496,82	2,35
2,0	497,22	496,32	494,49	496,09	497,22	494,49	2,73
2,5	495,71	494,83	492,69	494,54	495,71	492,69	3,02
3,0	494,48	493,61	491,21	493,26	494,48	491,21	3,26
3,5	493,43	492,57	489,97	492,19	493,43	489,97	3,47
4,0	492,53	491,68	488,89	491,26	492,53	488,89	3,64
4,5	491,73	490,89	487,93	490,44	491,73	487,93	3,80
5,0	491,02	490,19	487,08	489,70	491,02	487,08	3,94
5,5	490,38	489,55	486,31	489,04	490,38	486,31	4,07

Die mit den vier erstellten Logarithmusfunktionen für die unterschiedlichen Salzkonzentrationen interpolierten Redoxwerte zeigen Differenzen von einem bis 4,07 mV (Tab. 3.5) zueinander. Die größten Abweichungen sind bei höheren Salzkonzentrationen erkennbar.

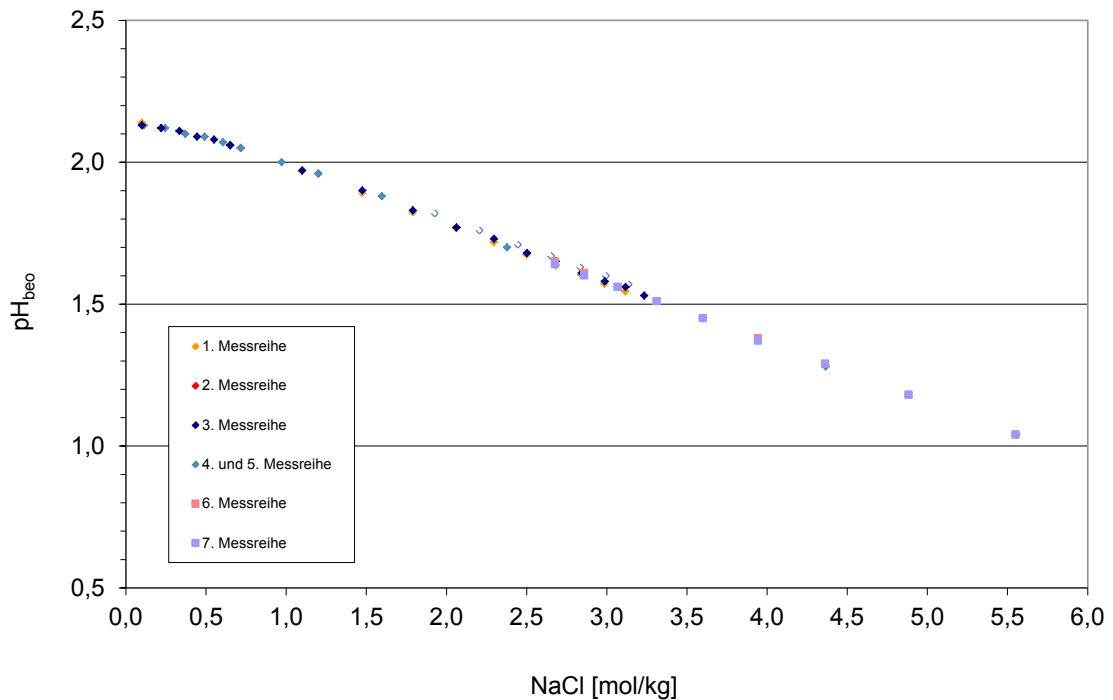


Abb. 3.5 Beobachteter pH-Wert in Abhängigkeit von der Hintergrundsalzkonzentration NaCl bei einer Eisengesamtkonzentration von 10^{-4} mol/l

Messungen in KCl-Lösungen

Die Redoxmessungen mit KCl als Hintergrundsalz wurden mit einer 0,10 mol/kg und einer 4,54 mol/kg - KCl-Lösung durchgeführt. Die Vorlagen sowie die Titrierlösungen enthielten $c = 10^{-4}$ mol/l ($Fe_{ges.}$) und waren auf $p_{cH} = 2$ eingestellt. Insgesamt wurden drei Aufkonzentrierungs- und drei Verdünnungsmessreihen durchgeführt. Die Titrationsvolumina der einzelnen Titrationsschritte wurden so angepasst, dass sich eine gleichmäßige Verteilung der Messpunkte mit der Konzentrationsänderung ergab (Tab. 3.4).

Durch die Aufkonzentrierungs- und Verdünnungsmessreihen wird eine KCl-Hintergrundkonzentration von 0,1 bis 4,54 mol/kg abgedeckt. Bei einer Eisenkonzentration von 10^{-4} mol/l und einem Eisenverhältnis von eins liegt der beobachtete Redoxwert zwischen 516,6 mV und 475,4 mV. Der Kurvenverlauf der graphisch dargestellten Messreihen mit KCl als Hintergrundsalz verläuft zunächst steil und nähert sich ab einer Konzentration von ca. 1,5 mol/kg einer Geraden an. Alle Messreihen zeigen einen ähnlichen Verlauf.

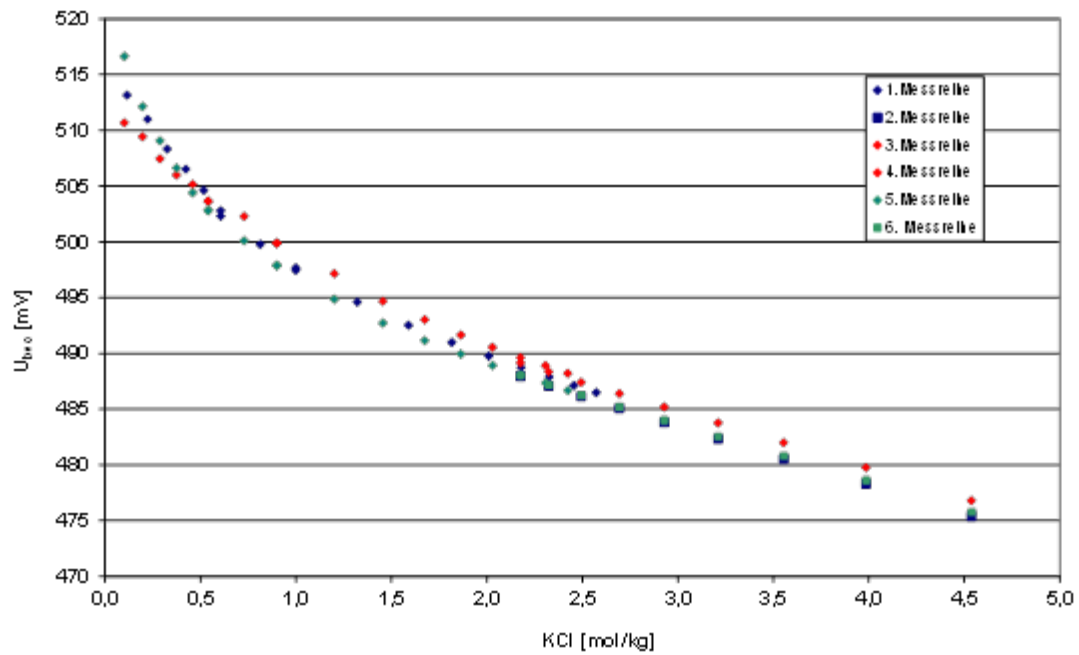


Abb. 3.6 Beobachtete Redoxmesswerte in Abhängigkeit von der KCl Hintergrundsalzkonzentration bei einer Eisengesamtkonzentration von 10^{-4} mol/l und pCH = 2

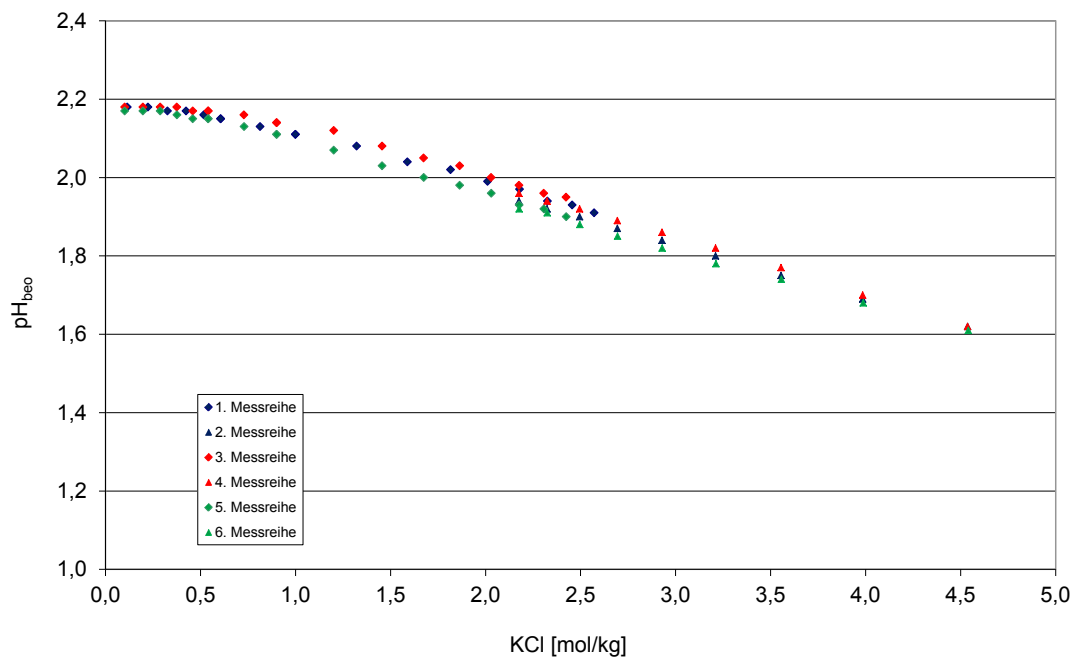


Abb. 3.7 Beobachteter pH-Wert in Abhängigkeit von der KCl Hintergrundsalzkonzentration bei einer Eisengesamtkonzentration von 10^{-4} mol/l

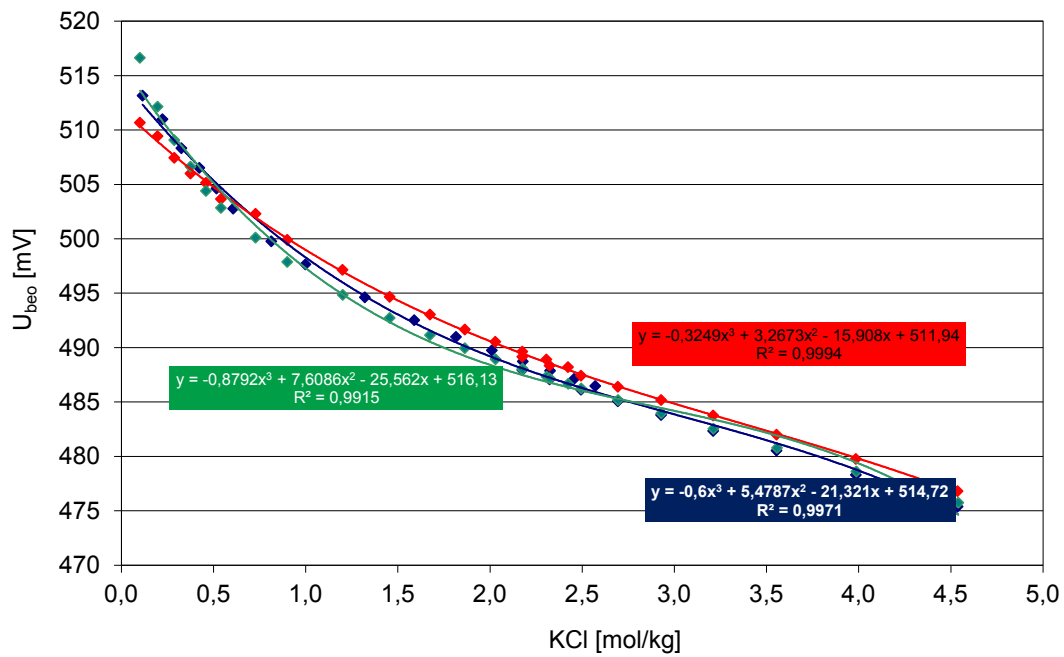


Abb. 3.8 Beobachtete Redoxwerte in Abhängigkeit von der KCl-Hintergrundsalkonzentration bei einer Eisengesamtkonzentration von 10^{-4} mol/l und $p_{\text{cH}} = 2$

Aus den Kurvenverläufen der KCl-Messreihen (Abb. 3.8) wurden interpolierte Redoxwerte für die unterschiedlichen KCl-Konzentrationen in 0,5 mol/kg Schritten berechnet (Tab. 3.6) und die Differenz der einzelnen Messreihen zueinander bestimmt.

Tab. 3.6 Maximale Differenz der für die jeweilige KCl-Konzentration interpolierten Redoxwerte unterschiedlicher Messreihen zueinander

KCl [mol/kg]	Interpolierte Redoxwerte [mV]					
	1. und 2. Messreihe	3. und 4. Messreihe	5. und 6. Messreihe	Max.	Min.	Max.- Min.
0,1	512,64	510,38	513,65	513,65	510,38	3,27
0,5	505,35	504,76	505,14	505,35	504,76	0,59
1,0	498,28	498,97	497,30	498,97	497,30	1,68
1,5	493,04	494,33	491,94	494,33	491,94	2,39
2,0	489,19	490,59	488,41	490,59	488,41	2,19
2,5	486,28	487,51	486,04	487,51	486,04	1,47
3,0	483,87	484,85	484,18	484,85	483,87	0,98
3,5	481,49	482,36	482,17	482,36	481,49	0,87
4,0	478,70	479,79	479,35	479,79	478,70	1,10
4,5	475,04	476,91	475,06	476,91	475,04	1,87
5,0	470,08	473,47	468,64	473,47	468,64	4,84

Die Differenz zwischen den interpolierten maximalen und minimalen Redoxwerten (Tab. 3.6) variiert zwischen 0,6 mV und 4,8 mV und liegt damit in der gleichen Größenordnung wie bei den NaCl-Messreihen (Tab. 3.5).

Messungen in MgCl₂-Lösungen

Für die Titrations mit MgCl₂ als Hintergrundsatz wurden eine 0,10 mol/kg und eine max. 5,76 mol/kg - MgCl₂-Lösung verwendet. Die Vorlagen sowie die Titrierlösungen enthielten $c = 10^{-4}$ mol/l (Fe_{ges.}) und waren auf $p_{c_H} = 2$ eingestellt Insgesamt wurden sechs Messreihen durchgeführt, drei mit Aufkonzentrierungsreihen und drei mit Verdünnungsreihen. Die Titrationsvolumina der einzelnen Titrationschritte wurden so angepasst, dass sich eine gleichmäßige Verteilung der Messpunkte mit der Konzentrationsänderung ergab. Eine Berechnung der realen MgCl₂-Konzentration erfolgte nach analytischer Bestimmung der Magnesium- bzw. Chloridkonzentration mittels ICP-OES. Die Messparameter entsprechen den Einstellungen vorheriger Messungen, jedoch wurde aufgrund der hohen Viskosität der hochkonzentrierten Salzlösung die Dosier- und Auffüllgeschwindigkeit auf 3 ml/min herabgesetzt, damit sich keine Gasblasen innerhalb des Schlauchsystems festsetzen konnten.

Durch die Aufkonzentrierungs- und Verdünnungsmessreihen wird eine MgCl_2 -Hintergrundkonzentration von 0,1 bis 5,76 mol/kg abgedeckt. Bei einer Eisenkonzentration von 10^{-04} mol/l und einem Eisenverhältnis von eins liegt der beobachtete Redoxwert zwischen 516,9 mV und 472,2 mV. Die Kurvenverläufe der graphisch dargestellten Messreihen mit MgCl_2 als Hintergrundsatz (Abb. 3.9) zeigen einen Wendepunkt bei ca. 1,2 mol/kg MgCl_2 . Ab einer Konzentration von 2,7 mol/kg verlaufen die Messreihen nahezu gradlinig. Alle Messreihen zeigen einen ähnlichen Verlauf mit Ausnahme der sechsten Messreihe (Verdünnungsmessreihe), welche erhöhte Redoxwerte aufweist.

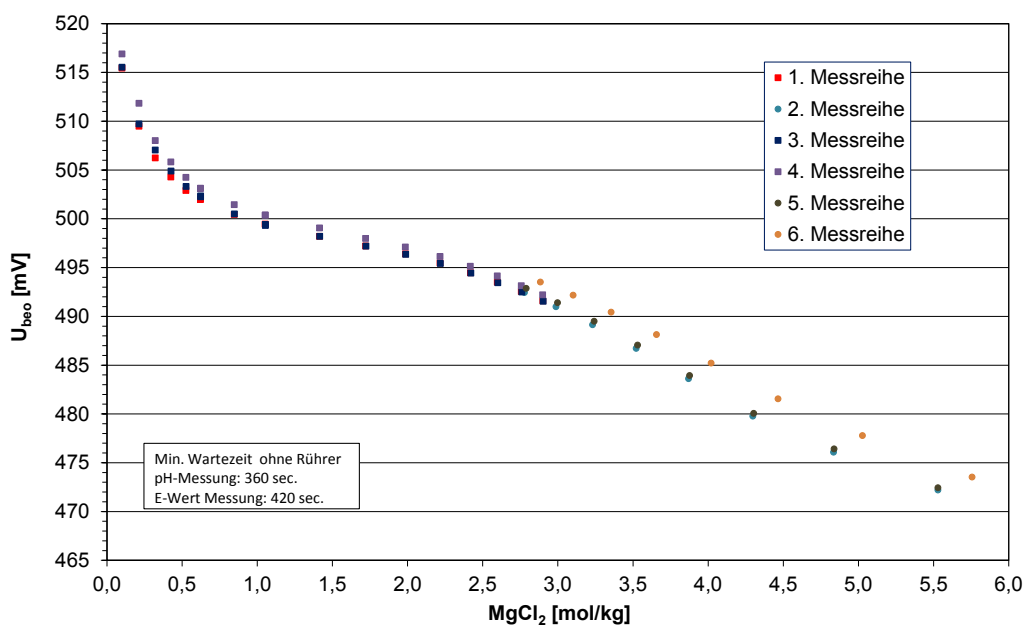


Abb. 3.9 Beobachtete Redoxmesswerte in Abhängigkeit von der Hintergrundsatzkonzentration von MgCl_2 bei einer Eisengesamtkonzentration von 10^{-4} mol/l und $p_{\text{cH}} = 2$

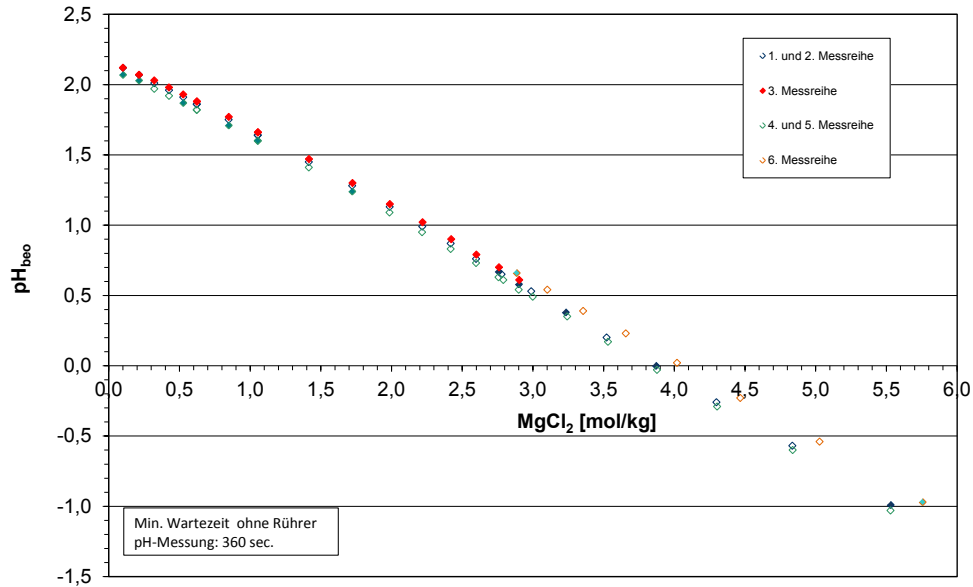


Abb. 3.10 Beobachteter pH-Wert in Abhängigkeit von der Hintergrundsalkonzentration von MgCl_2 bei einer Eisengesamtkonzentration von 10^{-4} mol/l

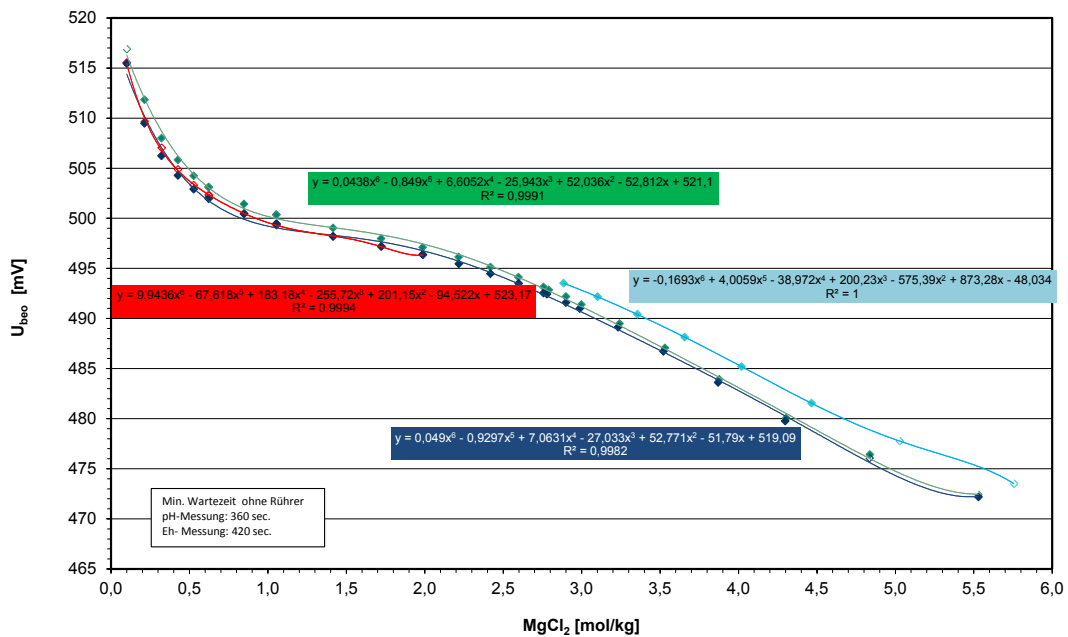


Abb. 3.11 Redoxmesswerte in Abhängigkeit von der MgCl_2 -Hintergrundsalkonzentration bei einer Eisengesamtkonzentration von 10^{-4} mol/l und $\text{pC}_\text{H} = 2$

Aus den Kurvenverläufen der MgCl_2 -Messreihen (Abb. 3.11) wurden interpolierte Redoxwerte für die unterschiedlichen KCl-Konzentrationen in 0,5 mol/kg Schritten berechnet (Tab. 3.7) und die Differenz der einzelnen Messreihen zueinander bestimmt.

Tab. 3.7 Maximale Differenz der für die jeweilige MgCl_2 -Konzentration interpolierten Redoxwerte unterschiedlicher Messreihen zueinander

Na_2SO_4 [mol/kg]	Interpolierte Redoxwerte [mV]						
	1. und 2. Messreihe	3. Mess- reihe	4. und 5. Messreihe	6. Mess- reihe	Max.	Min.	Max. - Min.
0,1	514,41	515,49	516,31		516,31	514,41	1,90
0,5	503,42	503,72	504,85		504,85	503,42	1,43
1	499,22	499,58	500,18		500,18	499,22	0,96
1,5	498,16	498,06	498,90		498,90	498,06	0,84
2	496,73	496,46	497,39		497,39	496,46	0,93
2,5	494,12		494,73	495,10	495,10	494,12	0,98
3	490,68		491,17	492,79	492,79	490,68	2,11
3,5	486,92		487,19	489,30	489,30	486,92	2,38
4	483,00		483,04	485,32	485,32	483,00	2,32
4,5	478,90		478,73	481,27	481,27	478,73	2,54
5	475,04		474,57	477,99	477,99	474,57	3,43
5,5	473,45		472,15	475,65	475,65	472,15	3,49

Die Differenz zwischen den interpolierten maximalen und minimalen Redoxwerten variiert zwischen 0,8 mV und 3,5 mV und liegt damit in der gleichen Größenordnung wie bei den NaCl- und KCl Messreihen (Tab. 3.5).

Messungen in Na_2SO_4 -Lösungen

Für die Titrations mit Na_2SO_4 als Hintergrundsatz wurden eine 0,09 mol/kg und eine max. 1,90 mol/kg - Na_2SO_4 - Lösung verwendet. Die Vorlagen sowie die Titrierlösungen enthielten $c = 10^{-4}$ mol/l ($\text{Fe}_{\text{ges.}}$) und waren auf $\text{p}_{\text{CH}} = 2$ eingestellt Insgesamt wurden vier Messreihen durchgeführt, zwei Aufkonzentrierungs-Messreihen und zwei Verdünnungsmessreihen. Die Titrationsvolumina der einzelnen Titrationsschritte wurden so angepasst, dass sich eine gleichmäßige Verteilung der Messpunkte mit der Konzentrationsänderung ergab. Die Messparameter entsprechen den Einstellungen vorheriger

Messungen; die Wartezeit nach Ausschaltung des Rührkerns betrug 5 – 8 min. Wie Abb. 3.12 zeigt, nimmt der Redoxwert mit Zunahme der Na_2SO_4 -Konzentration parabolisch ab.

Aus den Kurvenverläufen der Na_2SO_4 -Messreihen (Abb. 3.12) wurden für die unterschiedlichen Na_2SO_4 -Konzentrationen in 0,5 mol/kg Schritten interpolierte Redoxwerte berechnet (Tab. 3.8). Die Differenz zwischen den interpolierten maximalen und minimalen Redoxwerten variiert zwischen 0,2 mV und 1,9 mV.

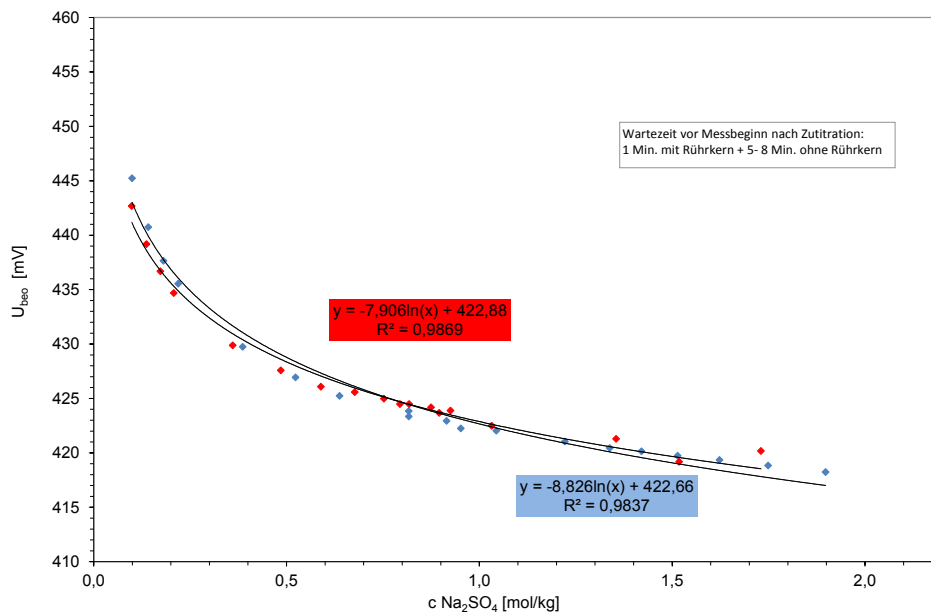


Abb. 3.12 Beobachtete Redoxmesswerte in Abhängigkeit von der Hintergrundsalzkonzentration von Na_2SO_4 bei einer Eisengesamtkonzentration von 10^{-4} mol/l und $\text{pH} = 2$

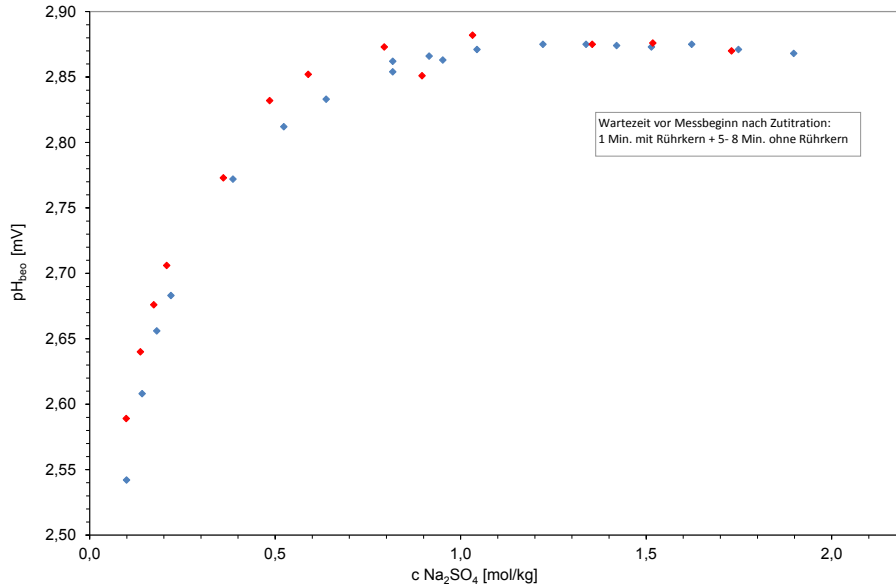


Abb. 3.13 Beobachteter pH-Wert in Abhängigkeit von der Hintergrundsalzkonzentration von Na_2SO_4 bei einer Eisengesamtkonzentration von 10^{-4} mol/l

Tab. 3.8 Maximale Differenz der für die jeweilige Na_2SO_4 -Konzentration interpolierten Redoxwerte unterschiedlicher Messreihen zueinander.

Na_2SO_4 [mol/kg]	Interpolierte Redoxwerte [mV]		Differenz
	1. und 2. Messreihe	3. und 4. Messreihe	1.-2/3.-4. Messreihe
0,1	441,08	442,98	1,90
0,5	428,36	428,78	0,42
1,0	422,88	422,66	0,22
1,5	419,67	419,08	0,59
2,0	417,40	416,54	0,86

Messungen in K_2SO_4 -Lösungen

Die Redoxmessungen mit K_2SO_4 als Hintergrundsalz wurden mit einer 0,1 mol/kg K_2SO_4 und einer 0,65 m K_2SO_4 -Lösung durchgeführt. Die Vorlagen sowie die Titrierlösungen enthielten $c = 10^{-4}$ mol/l (Fe_{ges}) und waren auf $p_{\text{cH}} = 2$ eingestellt Insgesamt wurden fünf Messreihen durchgeführt, zwei Aufkonzentrierungsmessreihen und drei Verdünnungsmessreihen. Die Titrationsvolumina der einzelnen Titrationschritte wur-

den so angepasst, dass sich ein gleichmäßiges Verteilungsmuster der Messpunkte mit Änderung der Konzentration ergab. Die Messparameter entsprachen den Einstellungen vorheriger Messungen; die Wartezeit nach Ausschaltung des Rührkerns konnte aufgrund der stabilen Messsignale auf 3 Minuten verkürzt werden. Die Messwerte der einzelnen Messreihen zueinander weisen jedoch größere Differenzen auf als bei den Hintergrundsalzen Na_2SO_4 oder MgSO_4 . Bei den Verdünnungsreihen fällt auf, dass hier auch die Steigung der einzelnen Messreihen erkennbar variiert.

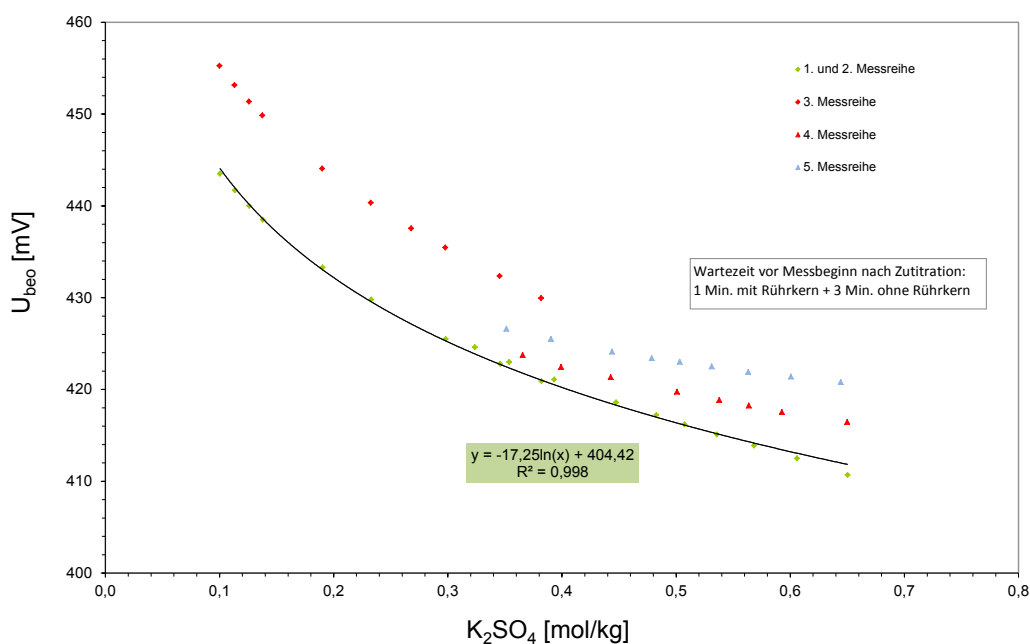


Abb. 3.14 Beobachtete Redoxmesswerte in Abhängigkeit von der Hintergrundsalzkonzentration von K_2SO_4 bei einer Eisengesamtkonzentration von 10^{-4} mol/l und $\text{pH} = 2$

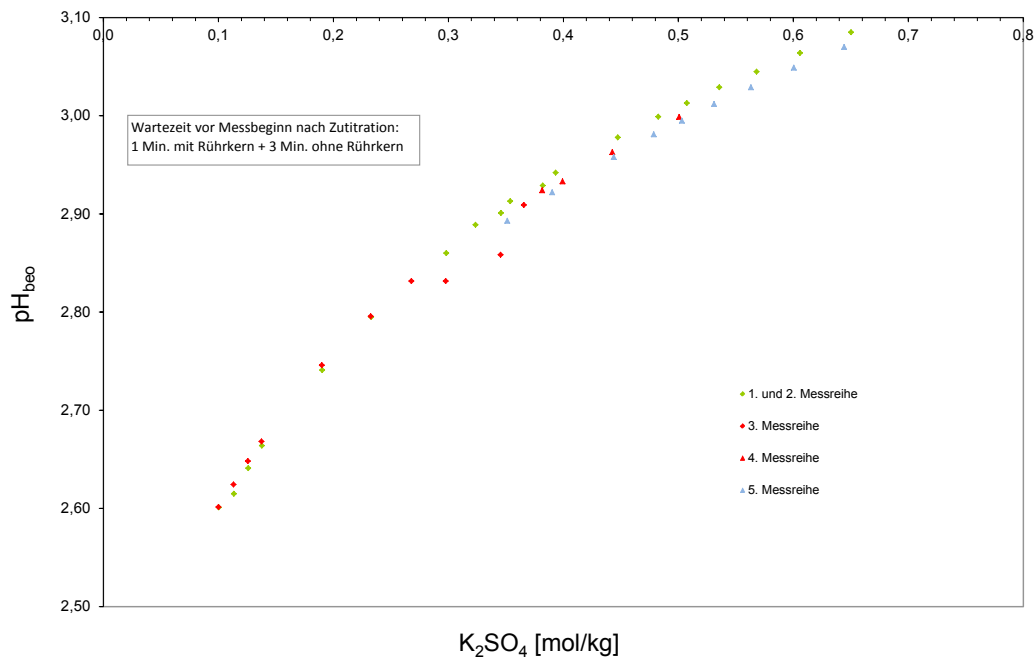


Abb. 3.15 Beobachteter pH-Wert in Abhängigkeit von der Hintergrundsalzkonzentration von K_2SO_4 bei einer Eisengesamtkonzentration von 10^{-4} mol/l

Messungen in $MgSO_4$ -Lösungen

Die Titrationsen mit $MgSO_4$ als Hintergrundsalz wurden mit einer 0,06 mol/kg und einer 2,6 mol/kg $MgSO_4$ -Lösung durchgeführt. Die Vorlagen sowie die Titrierlösungen enthielten $c = 10^{-4}$ mol/l ($Fe_{ges.}$) und waren auf $p_{cH} = 2$ eingestellt. Insgesamt wurden sechs Messreihen durchgeführt, drei Aufkonzentrierungsmessreihen und drei Verdünnungsmessreihen. Die Messparameter entsprachen den Einstellungen vorheriger Messungen; die Wartezeit nach Ausschaltung des Rührkerns betrug 3–5 min. Die Ergebnisse der Redoxmessungen mit $MgSO_4$ als Hintergrundsalz zeigen eine sehr geringe Varianz der einzelnen Messreihen untereinander (Abb. 3.16). Bei geringen $MgSO_4$ -Konzentrationen nimmt der Redoxwert mit steigender Salzkonzentration zunächst exponentiell ab, um ab etwa 1,0 mol/kg $MgSO_4$ wieder anzusteigen. Hervorzuheben ist hier die Verschiedenartigkeit des Verlaufs der Redoxwerte mit der Variation der $MgSO_4$ -Konzentration im Gegensatz zu den übrigen sulfatischen wie chloridischen Salzen.

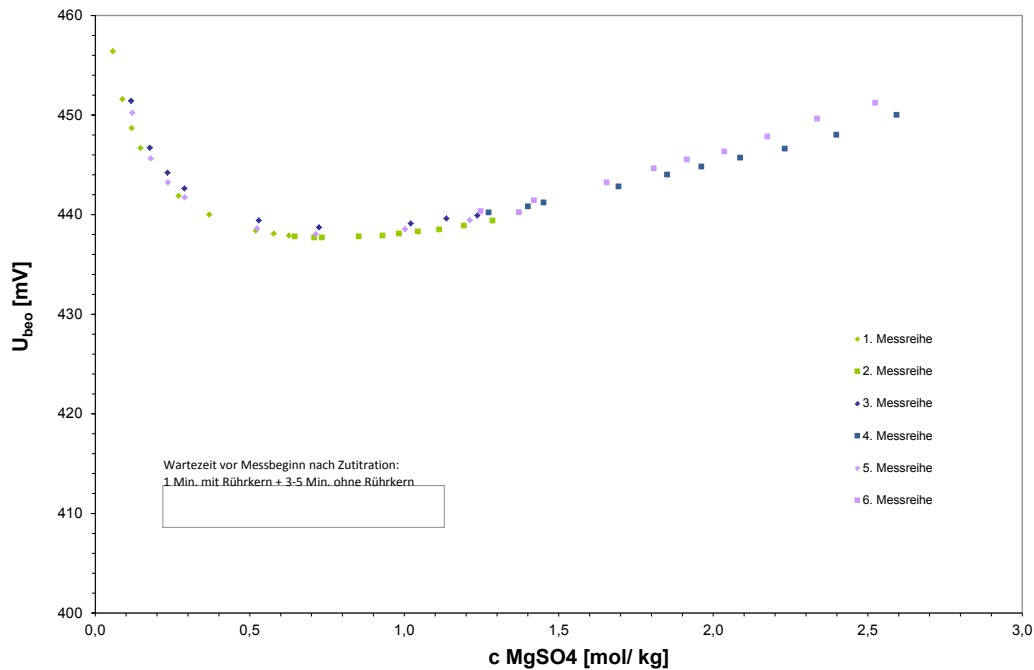


Abb. 3.16 Beobachtete Redoxmesswerte in Abhängigkeit von der Hintergrundsalzkonzentration von MgSO_4 bei einer Eisengesamtkonzentration von 10^{-4} mol/l und $\text{pH} = 2$

Vergleich der Titrationskurven der drei Chloridsalze

Die graphische Auswertung aller durchgeführten Titrations der drei Chloridsalze zeigt, dass die Messwerte der Vorlagen und der ersten fünf Titrationsschritte eng beieinander liegen und sich die Kurven überschneiden. Generell ist bei allen Hintergrundsalzen zunächst ein exponentieller Abfall der Redoxwerte bis zu einer Salzkonzentration von ca. 0,7 mol/kg zu beobachten, mit höherer Salzkonzentration zeigt sich eine geringere – je nach Salz unterschiedliche – Abnahme der Redoxwerte (Abb. 3.17). Auch der Verlauf der Kurve bei höheren Konzentrationen ist unterschiedlich.

Wie aus Abb. 3.17 ersichtlich ist, zeigt NaCl für die unterschiedlichen Salzkonzentrationen die geringste Spannweite der Redoxmesswerte (32,42 mV). Für KCl liegt dieser Wert bei 45,01 mV, für MgCl_2 bei 44,16 mV. NaCl -Lösungen haben somit im Vergleich zu KCl - und MgCl_2 -Lösungen im hochsalinaren Bereich einen geringeren Einfluss auf den gemessenen Redoxwert. Der Grund für diese Beobachtung könnte in der Ionengröße der jeweiligen Kationen liegen. Das relativ kleine Natriumion stört möglicherweise die Ionendiffusionseffekte an der Redoxelektrode weniger als das große Kaliumion bzw. das zweiwertige Magnesiumion.

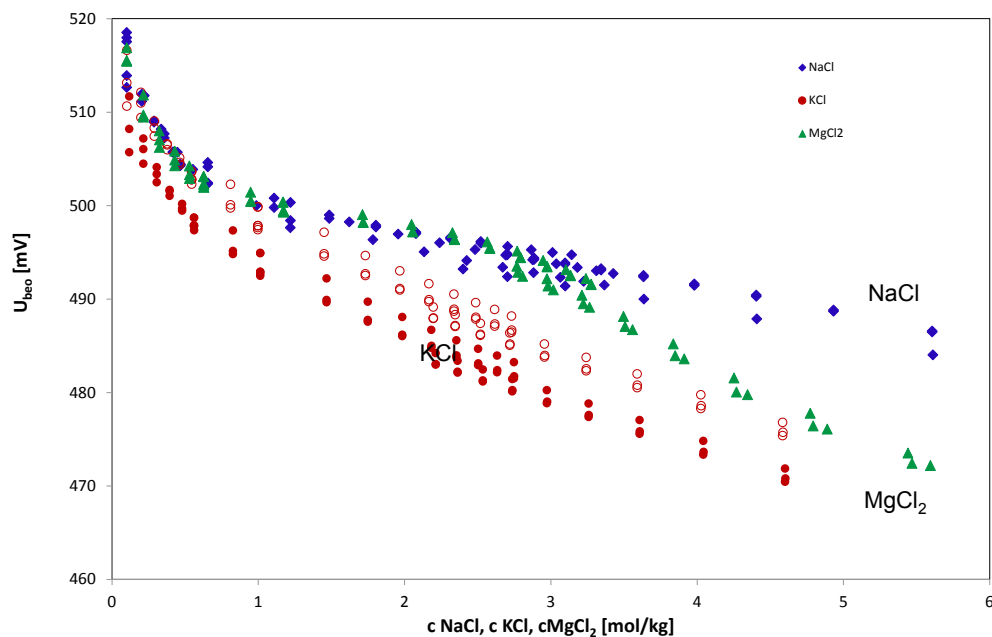


Abb. 3.17 Beobachtete Redoxmesswerte der drei Chloridsalze in Abhängigkeit von der Hintergrundsalzkonzentration bei einer Eisengesamtkonzentration von 10^{-4} mol/l und $p_{cH} = 2$

Tab. 3.9 Spannweite der interpolierten Redoxwerte für die drei Chloridsalze, sowie minimale und maximale Differenz [mV] der Messreihen zueinander

Salz	Maximale interpolierte Redoxwerte	Minimale interpolierte Redoxwerte	Spannweite der interpolierten Redoxwerte Max.-Min.	Minimale und maximale Differenzen der Redoxmesswerte mehrerer Messreihen eines Salzes
	[mV]	[mV]	[mV]	[mV]
NaCl	518,73	486,31	32,42	1,0-4,1
KCl	513,65	468,64	45,01	0,59-4,84
MgCl ₂	516,31	472,15	44,16	0,84-3,49

Vergleich der Titrationskurven der drei Sulfatsalze

Die graphische Darstellung der beobachteten Redoxmesswerte für die sulfatischen Salze in einem gemeinsamen Plot (Abb. 3.18) verdeutlicht den unterschiedlichen Einfluss der drei ausgewählten Salze. Während eine Änderung der K_2SO_4 -Konzentration sowohl bei kleinen als auch bei hohen Konzentrationen einen großen Einfluss auf die gemessenen Redoxmesswerte hat, ist der Einfluss einer Na_2SO_4 -Lösung bei höheren Konzentrationen moderater. $MgSO_4$ -Lösungen führen mit zunehmender Konzentration des Hintergrundsalzes (bis 0,7 mol/kg) zunächst ebenfalls zu einer starken Reduzierung der Redoxwerte von 451,4 auf 438,7 mV. Oberhalb von 0,7 mol/kg $MgSO_4$ steigt der Redoxwert jedoch erneut an, um nahe Sättigung beinahe den Ausgangswert zu erreichen.

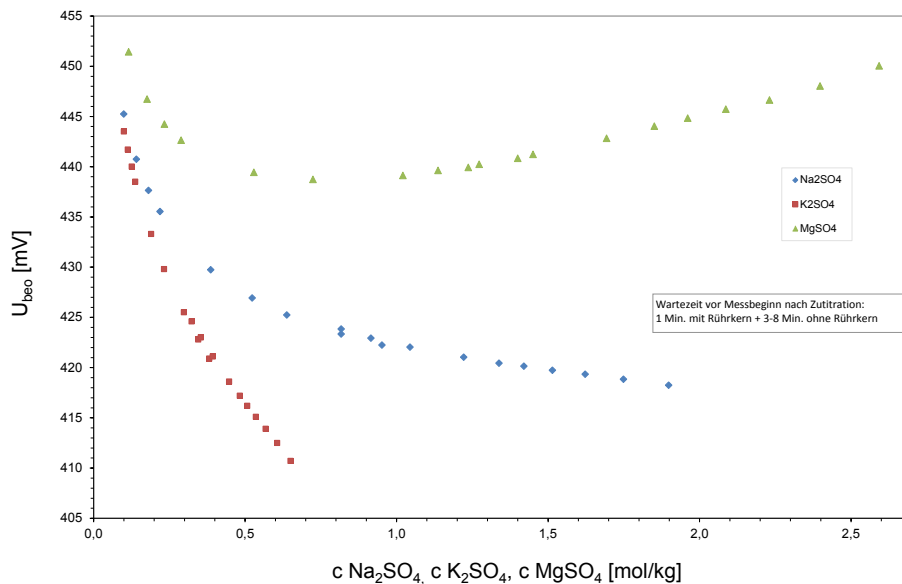


Abb. 3.18 Redoxmesswerte der drei Sulfatsalze in Abhängigkeit von der Hintergrundsalzkonzentration bei einer Eisengesamtkonzentration von 10^{-04} mol/l und $pH = 2$

pH-Wert Variation

Analog zu den beschriebenen Titrationsreihen mit variierender Hintergrundsalzkonzentration sind Messungen mit konstanter $NaCl$ -Salzkonzentration aber variierendem pH-Wert durchgeführt worden.

Die NaCl-Hintergrundkonzentration während der Messungen betrug 5,12-5,19 mol/kg für die 1. und 2. Messreihe bzw. 5,17-5,23 mol/kg für die 3. Messreihe. Die Eisenge-
 samtanzentration betrug 10^{-4} mol/l, das Eisenspeziesverhältnis lag wie bei den vorherigen Versuchen bei eins. Begonnen wurden die Titrations mit einem rechnerischen pH-Wert von pH 4 (Tab. A.113). Dieser wurde unter manueller Zugabe der Titrierlösung schrittweise auf einen pH-Wert von 0,29 reduziert.

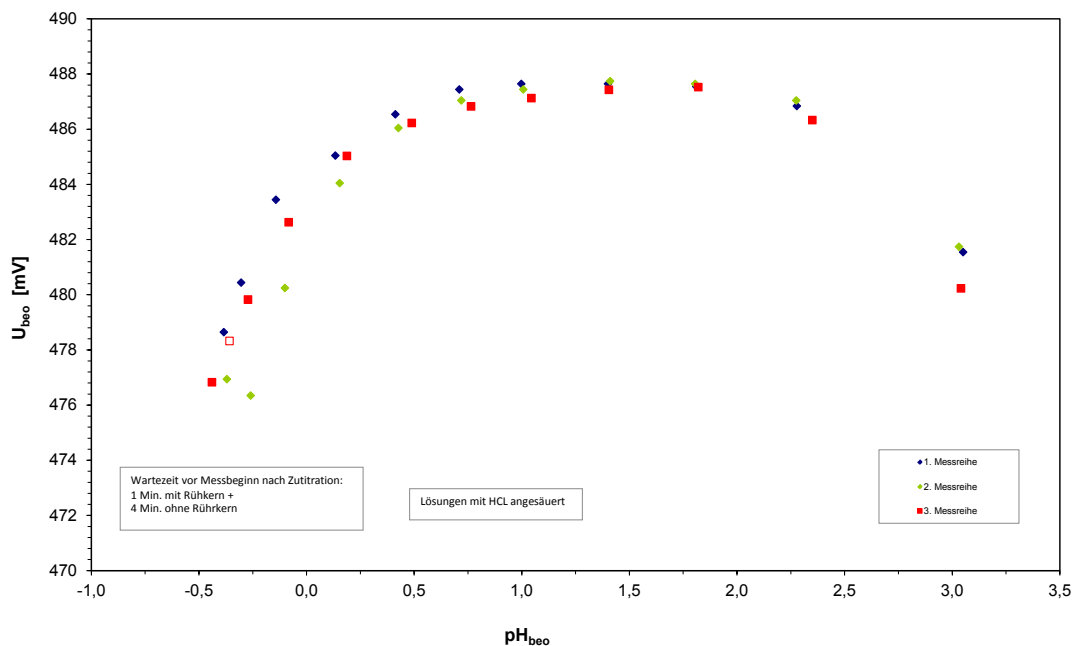


Abb. 3.19 Beobachtete Redoxmesswerte bei variierendem pH-Wert, einer Hintergrundsalzkonzentration von NaCl = 5,12 – 5,23 mol/kg und konstanter Eisengesamtanzentration von 10^{-4} mol/l

Die beobachteten Redoxmesswerte liegen zwischen 476,3 und max. 487,7 mV, wobei die Kurven nach einer steilen Anstiegsphase bei einem beobachteten pH von 1,5 eine Abflachung erfahren (Plateau) und ab dem beobachteten pH von ~pH 3 wieder abfallen. Während die Plateauphase sich mit einem maximalen Differenzbetrag der Messwerte von 0,2 mV zueinander gut reproduzieren ließ, streuten die Messwerte beim Abfall der Kurven mit steigender bzw. absinkender H^+ -Konzentration zunehmend. Der bei sehr niedrigen pH-Werten beobachtete Abfall der Zellspannung dürfte auf den Einfluss der hohen H^+ -Konzentration auf das Diffusionspotential zurückzuführen sein. Der Abfall bei höheren pH-Werte kann in Zusammenhang mit einer Änderung der Fe^{3+} -Speziation gebracht werden: die freie Fe^{3+} -Konzentration sinkt durch zunehmende Hydroxokomplexbildung, dadurch sinkt auch das Redoxpotential.

Variation der $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ -Verhältnisse

Für die Redoxmessungen mit variierendem $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ -Verhältnis wurde NaCl als Hintergrundsalz verwendet. Es wurden sowohl Messungen in hochsalinärer Lösung als auch in verdünnter Salzlösung durchgeführt. Bei den hochkonzentrierten Lösungen (Messreihen 1 - 4) variierte die NaCl-Hintergrundkonzentration zwischen 5,60 bis 5,68 mol/kg. Die Messreihen 5. und 6. wurden jeweils in verdünnter Lösung durchgeführt. Hier betrug die NaCl-Konzentration 0,01 mol/kg. Alle Lösungen waren auf $\text{p}_{\text{cH}} = 2$ eingestellt. Die Titrationsvolumina der einzelnen Titrationschritte wurden so bemessen, dass sich das $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ -Verhältnis von 0 auf max. 10,2 erhöhte (Tab. A.116ff.); die Eisengesamtkonzentration variierte dabei von min. $9,9 \cdot 10^{-5}$ mol/l auf max. $3,70 \cdot 10^{-4}$ mol/l.

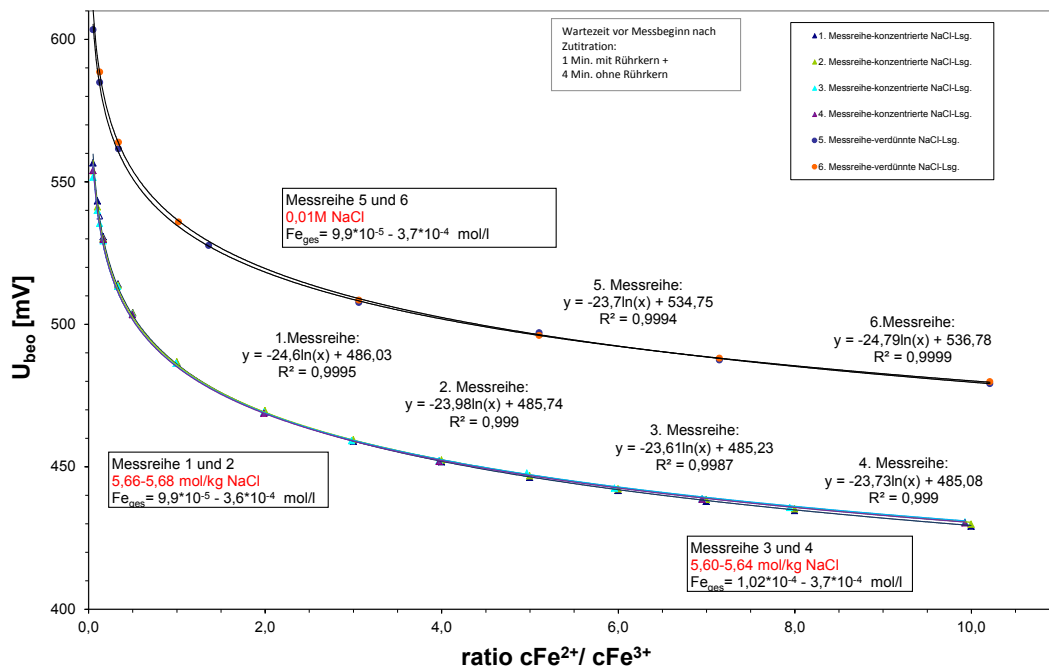


Abb. 3.20 Redoxmesswerte in Abhängigkeit der $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ -Verhältnisse bei einer Eisengesamtkonzentration von $9,9 \cdot 10^{-5}$ bis $3,7 \cdot 10^{-4}$ mol/l und einem p_{cH} -Wert von 2

Aus den Kurvenverläufen der 1. und 2. Messreihe (Abb. 3.20) wurden für die unterschiedlichen $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ -Verhältnisse in 0,5er Schritten interpolierte Redoxwerte berechnet und die Differenz der Redoxwerte zueinander (Tab. 3.10) ermittelt.

Tab. 3.10 Differenzen der interpolierten Redoxwerte bei unterschiedlichen $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ -Verhältnissen

$\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ - Verhältnis	Redoxwert [mV]	Redoxwert [mV]	Differenz
	1. Messreihe	2. Messreihe	1./2. Messreihe
0,1	542,67	540,96	1,72
0,5	503,08	502,36	0,72
1	486,03	485,74	0,29
1,5	476,06	476,02	0,04
2	468,98	469,12	0,14
2,5	463,49	463,77	0,28
3	459,00	459,40	0,39
3,5	455,21	455,70	0,49
4	451,93	452,50	0,57
4,5	449,03	449,67	0,64
5	446,44	447,15	0,71
5,5	444,09	444,86	0,77
6	441,95	442,77	0,82
6,5	439,98	440,85	0,87
7	438,16	439,08	0,92
7,5	436,46	437,42	0,96
8	434,88	435,87	1,00
8,5	433,38	434,42	1,04
9	431,98	433,05	1,07
9,5	430,65	431,75	1,11
10	429,39	430,52	1,14

Die Differenz zwischen den interpolierten Redoxwerten variiert zwischen 0,04 mV bei einem $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ -Verhältnis von 1,5 und 1,7 mV bei einem $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ -Verhältnis von 0,1. Die beste Übereinstimmung der beiden Messreihen wurde bei Verhältnissen zwischen 1 bis 2 erzielt, bei sehr geringen und sehr hohen $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ -Verhältnissen nimmt die Reproduzierbarkeit der Messwerte ab.

3.5 Messwertkorrektur für Redoxpotentiale in salinaren Lösungen

Ableitung von Modellparametern für salinare Lösungen

Auf der Grundlage der Messungen in Lösungen der Salze NaCl, MgCl₂, KCl, K₂SO₄ und MgSO₄ wurden Funktionen zur konzentrationsabhängigen Beschreibung der Größe ΔR_x abgeleitet. Das Modell zur Berechnung der Aktivitätskoeffizienten für Fe²⁺ und Fe³⁺ wurde MOOG und HAGEMANN (2004) entnommen. Für die Wechselwirkung Fe³⁺-K⁺-SO₄²⁻ wurde auf CHRISTOV (2004) zurückgegriffen, wobei in diesem Fall auch die von ihm entwickelten binären Parameter für Fe₂(SO₄)₃-H₂O verwendet wurden um einen konsistenten Datensatz zu gewährleisten. Die Messungen in Na₂SO₄-Lösungen konnten nicht ausgewertet werden, da keine Wechselwirkungskoeffizienten für das Tripel Fe³⁺-Na⁺-SO₄ zur Verfügung standen.

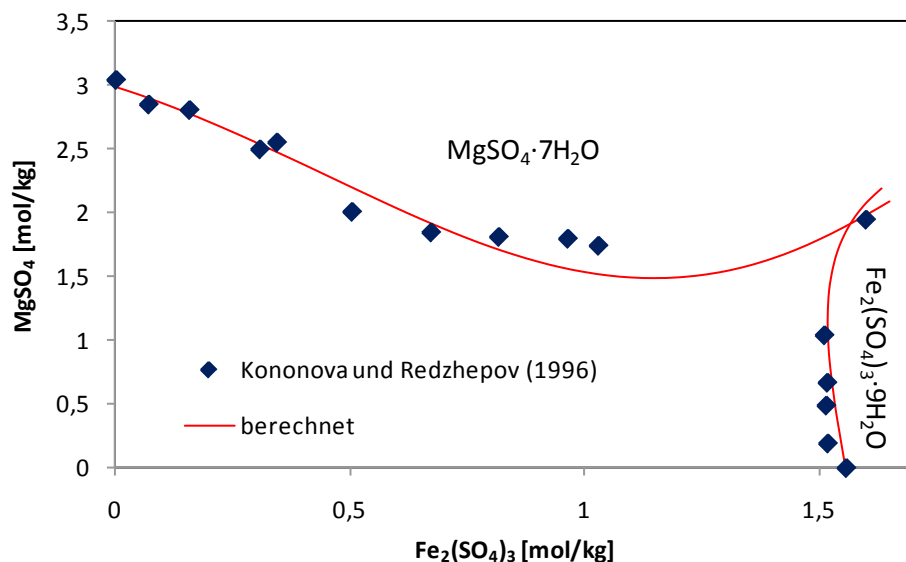


Abb. 3.21 Experimentell und modelliertes Phasengleichgewicht im System Fe(III)-Mg-SO₄-H₂O bei 25 °C

Für das System Fe(III)-Mg-SO₄ wurden ternäre Pitzerparameter aus den Löslichkeitsdaten von KONONOVA und REDZHEPOV (1996) unter Verwendung der binären Wechselwirkungsparameter von MOOG und HAGEMANN (2004) neu entwickelt. KONONOVA und REDZHEPOV (1996) ist die einzige gefundene Veröffentlichung, in der dieses System untersucht wurde. Abb. 3.21 zeigt die in KONONOVA und REDZHEPOV (1996) angegebenen Löslichkeiten und die mit den hier ermittelten Pitzerparametern berechneten Phasengrenzen.

Es wurden die folgenden ternären Parameter bestimmt:

$$\theta_{\text{Fe}^{3+}-\text{Mg}^{2+}} = 0,5024 \text{ und } \psi_{\text{Fe}^{3+}-\text{Mg}^{2+}-\text{SO}_4^{2-}} = -0,2010$$

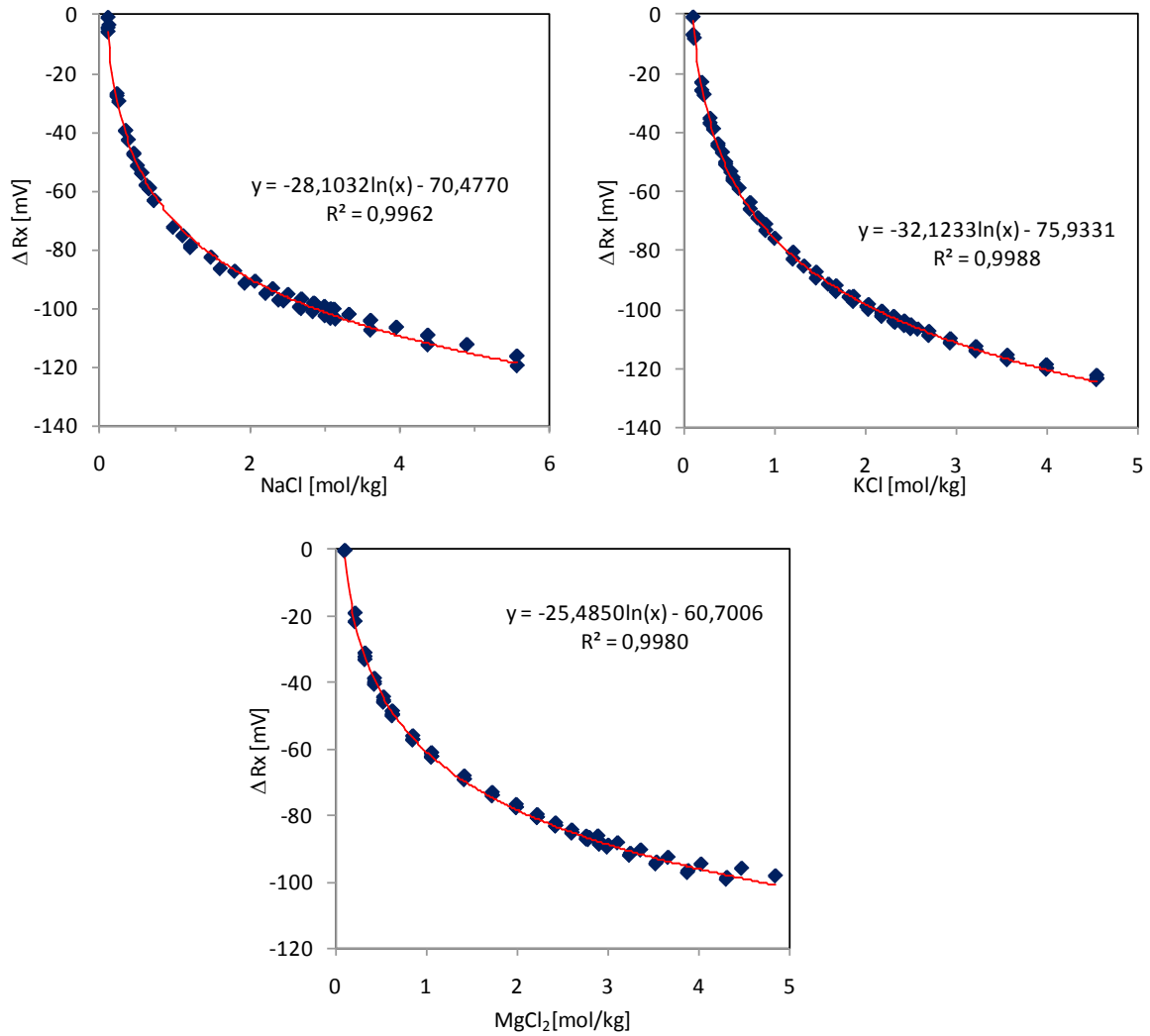


Abb. 3.22 Entwicklung der konzentrationsabhängigen Korrekturfunktionen für chloridische Lösungen

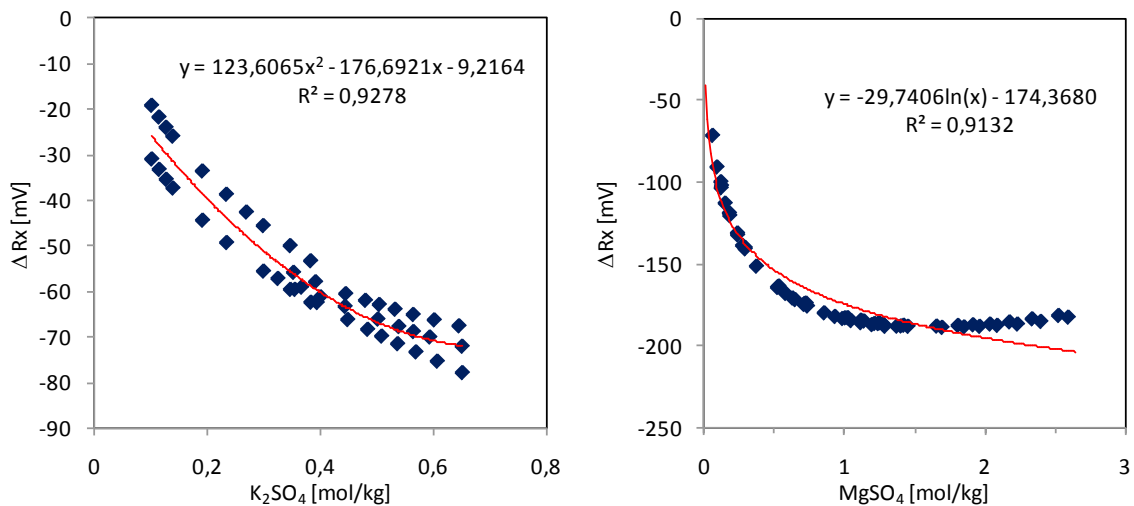


Abb. 3.23 Entwicklung der konzentrationsabhängigen Korrekturfunktionen für sulfatische Lösungen

Zur Bestimmung der Größe ΔRx wurden nur stabile Messwerte, deren Signal innerhalb von 60 s maximal 0,1 mV schwankte, verwendet. Die Konzentrationsabhängigkeit von ΔRx ließ sich für die chloridischen Lösungen gut durch logarithmische Funktionen wiedergeben. Auch im Falle der $MgSO_4$ -Lösungen wurde eine logarithmische Korrekturfunktion ermittelt. Diese ist sehr gut für geringe Konzentrationen bis zu 0,4 mol/kg $MgSO_4$ geeignet. Bei den höheren Konzentrationen treten Abweichungen zwischen berechneten ΔRx -Werten und der Korrekturfunktion von bis zu 20 mV auf.

Die Messwerte in K_2SO_4 -haltigen Lösungen weisen eine starke Streuung untereinander auf. Da nicht entschieden werden kann, welche der Messreihen verlässlich ist, wurden auf keine bei der Ermittlung der Korrekturfunktion verzichtet. Die Unsicherheit ist dementsprechend groß. Desweiteren wurde für die Anpassung an die Messwerte ein Polynom zweiten Grades gewählt, welches sich hier als besser geeignet als eine logarithmische Funktion herausstellte.

Tab. 3.11 Konzentrationsabhängige Korrekturfunktionen zur Ermittlung des Korrekturfaktors ΔR_x

System	Funktion [mV]	R ²	Gültigkeit [mol/kg]
NaCl	$-28,10 \cdot \ln(c_{\text{NaCl}}) - 70,48$	0,9962	0,1 – 5,6
KCl	$-32,12 \cdot \ln(c_{\text{KCl}}) - 75,93$	0,9988	0,1 – 4,6
MgCl ₂	$-25,49 \cdot \ln(c_{\text{MgCl}_2}) - 60,70$	0,9980	0,1 – 4,9
K ₂ SO ₄	$123,61 c_{\text{K}_2\text{SO}_4}^2 - 176,69 c_{\text{K}_2\text{SO}_4} - 9,21$	0,9278	0,1 – 0,65
MgSO ₄	$-29,74 \cdot \ln(c_{\text{MgSO}_4}) - 174,37$	0,9132	0,1 – 2,5

3.6 Entwicklung der spektrophotometrischen Methode zur Bestimmung von R_{x_0}

3.6.1 Einleitung

Ein Ziel dieses Projektes war es, ein Verfahren zu entwickeln, mit dem Eisen(II)- und Eisen(III)-Konzentrationen im subnanomolaren Bereich bestimmt werden können. Dieses sollte mit einem UV-Kapillarspektrometer erreicht werden, welches mit einer 5 m Kapillare eine 50- bis 500-fach erhöhte Empfindlichkeit gegenüber einem konventionellen Zweistrahlgerät aufweist. Für die spektrophotometrische Bestimmung wurden Indikatoren benötigt, welche mit Eisen(II), mit Eisen(III) oder mit beiden Oxidationsstufen farbige, voneinander unterscheidbare Komplexe bilden. Für den Eisen(II)-Nachweis wurde dazu Phenanthrolin gewählt, welches einen roten Komplex bildet. Alternativ kann unter Zugabe eines Reduktionsmittels auch die Gesamteisenmenge und somit der Fe(III)-Anteil bestimmt werden. Der direkte Eisen(III)-Nachweis wurde mit Thiocyanat durchgeführt, welches einen ebenfalls roten Komplex mit Eisen(III) bildet. Der Eisen(III)-Phenanthrolin-Komplex absorbiert im Übergangsbereich zwischen UV und sichtbarem Licht und ist auch durch seine geringe Intensität nicht zur quantitativen Analyse geeignet. Thiocyanat bildet keinen nachweisbaren Komplex mit Eisen(II). Zunächst wurden mit einem konventionellen Zweistrahl-Spektrometer Vorversuche durchgeführt, welche in Kapitel 3.6.2 beschrieben werden. Es folgt eine ausführliche Erläuterung der Versuchsdurchführung am UV-Kapillarspektrometer am Beispiel der Phenanthrolin-Methode (Kapitel 3.6.3) sowie eine Beschreibung der damit einhergehenden Probleme (Kapitel 3.6.4).

3.6.2 Ergebnisse mit dem Zweistrahlenspektrometer

Vor den Messungen am Kapillarspektrometer wurden die beiden Methoden, Phenanthrolin zur Eisen(II)- bzw. Gesamteisenmenge sowie Thiocyanat zur Bestimmung des Eisen(III)-Anteils, an einem konventionellen UV-Küvettenpektrometer erprobt und die Beeinflussung durch saline Medien untersucht. Zunächst wurde für die Messungen ein LAMBDA 20 von Perkin-Elmer genutzt. Dieses arbeitete jedoch fehlerhaft. Zum einen gelang das automatische Umschalten zwischen den beiden Lichtquellen nicht, so dass in diesen Fällen nur der Spektralbereich oberhalb von 328 nm beobachtet werden konnte. Zum anderen kam es manchmal zu Fehlern bei der Synchronisation der beiden Teilstrahlen. Dieses zeichnete sich durch starke Sprünge in der Grundlinie aus. Aufgrund der eindeutigen Symptome ließ sich gut erkennen, bei welchen Spektren das Gerät fehlerhaft arbeitete. Spektren, bei denen keine Sprünge auftraten, wurden als verlässlich eingestuft. Dieses Vorgehen konnte durch einen späteren Vergleich mit dem neuen Spektrometer, einem UV-2450 von Shimadzu, als richtig bestätigt werden.

Die Durchführung des Eisennachweises mit Phenanthrolin erfolgte in Anlehnung an „Deutsche Einheitsverfahren (DEV) zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung; Kationen (Gruppe E); Bestimmung von Eisen (E 1)“. Die Proben wurden in 10 ml Messkolben mit 0,5 ml Puffer-Lösung, 0,2 ml Phenanthrolin-Lösung und im Fall des Nachweises des gesamten Eisens auch mit 0,2 ml Reduktionsmittellösung angesetzt. Es wurde bei der Bestimmung des Eisen(II)-Anteils darauf geachtet möglichst unter Luftausschluss zu arbeiten. Die notwendigen Reagenzien hatte den Reinheitsgrad p. a. (Merck). Abweichend jedoch zum DEV wurden die Proben nicht um den Faktor zwei verdünnt, um auch Lösungen bis zur höchstmöglichen Salzkonzentration zu untersuchen. Damit einher geht die Abnahme der höchsten nachweisbaren Eisenkonzentration auf 2,5 mg/l. Als Eisenstandards wurden 1000 mg Fe (FeCl_3 in 15 % HCl) Titrisol® von Merck und ein selbst hergestellter Eisen(II)-Standard aus 100 mg Eisenpulver und 5 ml 30 % HCl in einem 1 l Kolben verwendet. Als Testsalze wurden NaCl suprapur®, Na_2SO_4 suprapur®, $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ p. a. und $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ suprapur®, ebenfalls alle von Merck, genutzt. Alle hier gezeigten Spektren wurden mit einer mittleren Scangeschwindigkeit und einer Spaltbreite von 0,5 – 2 nm aufgenommen. Es wurden immer 1 cm Quarz-Küvetten verwendet.

Abb. 3.24 zeigt einen Vergleich zwischen den UV-Spektren der Phenanthrolin-Komplexe der beiden Eisenoxidationsstufen. Bei den Messungen betrug das Verhältnis Fe(II)/Fe(III) 1/49 bzw. 49/1. Das Maximum des Eisen(III)-Phenanthrolin-Komplexes

liegt bei 362 nm. Die Bande erstreckt sich weit in den sichtbaren Spektralbereich, so dass eine Erhöhung der Maximalabsorption des Eisen(II)-Komplexes bei 510 nm möglich ist. Aufgrund dessen wurde eine Versuchsreihe mit ansteigendem Fe(III)/Fe(II)-Verhältnis durchgeführt. Eine signifikante Beeinflussung wurde gefunden, wenn der Eisen(III)-Anteil mehr als 90 % betrug. HERRERA et al. (1989) beschreiben in ihrer Veröffentlichung, die Lösung dieses Problems indem das Eisen(III) vor der Zugabe des Indikators mit Fluorid maskiert wird. In unserer Arbeit wurde jedoch darauf verzichtet, da davon ausgegangen werden kann, dass in den relevanten Proben reduzierende Bedingungen vorliegen und somit der Eisen(II)-Anteil dominiert.

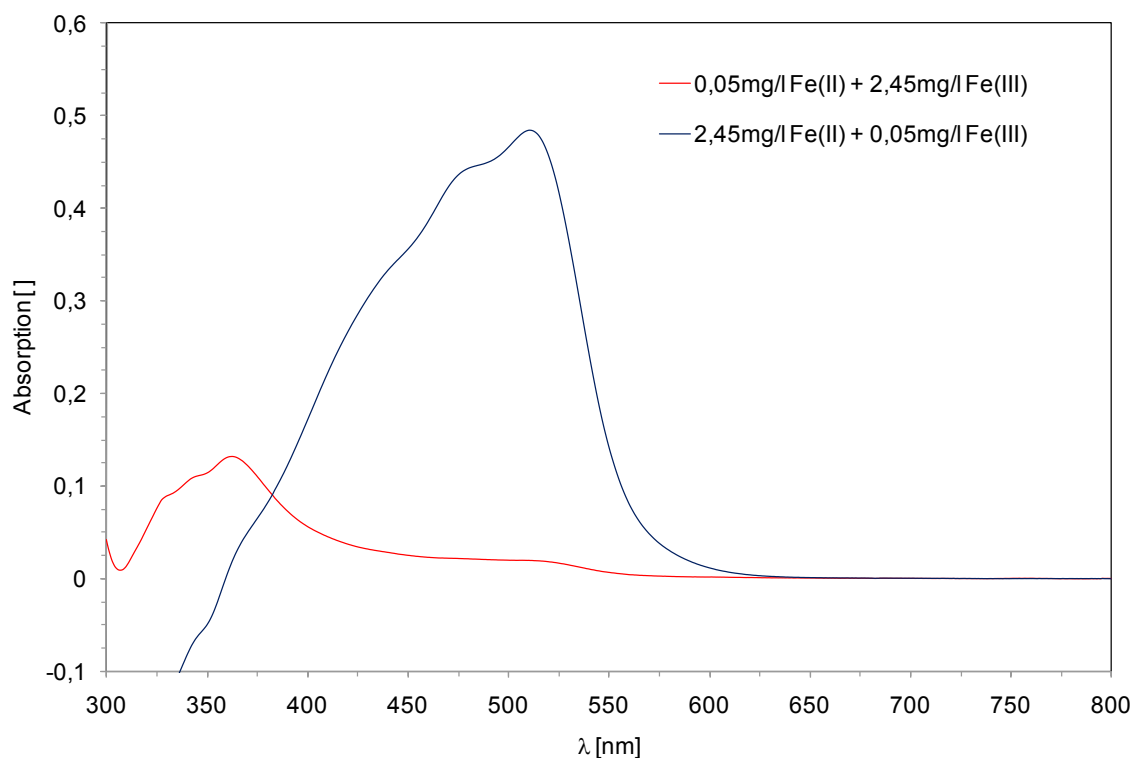


Abb. 3.24 Vergleich des Fe(II)-Phenanthrolin- und Fe(III)-Phenanthrolin-Komplexes

Der Phenanthrolin-Nachweis wurde auf die Beeinflussung durch folgende Salze untersucht: NaCl, Na₂SO₄, MgCl₂ und CaCl₂. Die Ergebnisse werden von Abb. 3.25 zusammengefasst. Die relative Abweichung beträgt in allen Fällen weniger als 5 % vom Sollwert. Auffällig ist, dass die Abweichung fast immer zu einer Überschätzung der Eisenkonzentration führt. Da dieses sowohl die hohen als auch die niedrigen Salzkonzentrationen betrifft, sind diese Abweichungen wohl eher auf einen Fehler bei der Probenvorbereitung als auf eine Beeinflussung des Verfahrens durch die Salze zurückzu-

führen. Es kann daraus geschlossen werden, dass die Phenanthrolin-Methode unabhängig von den hier ausgewählten Salzen anwendbar ist.

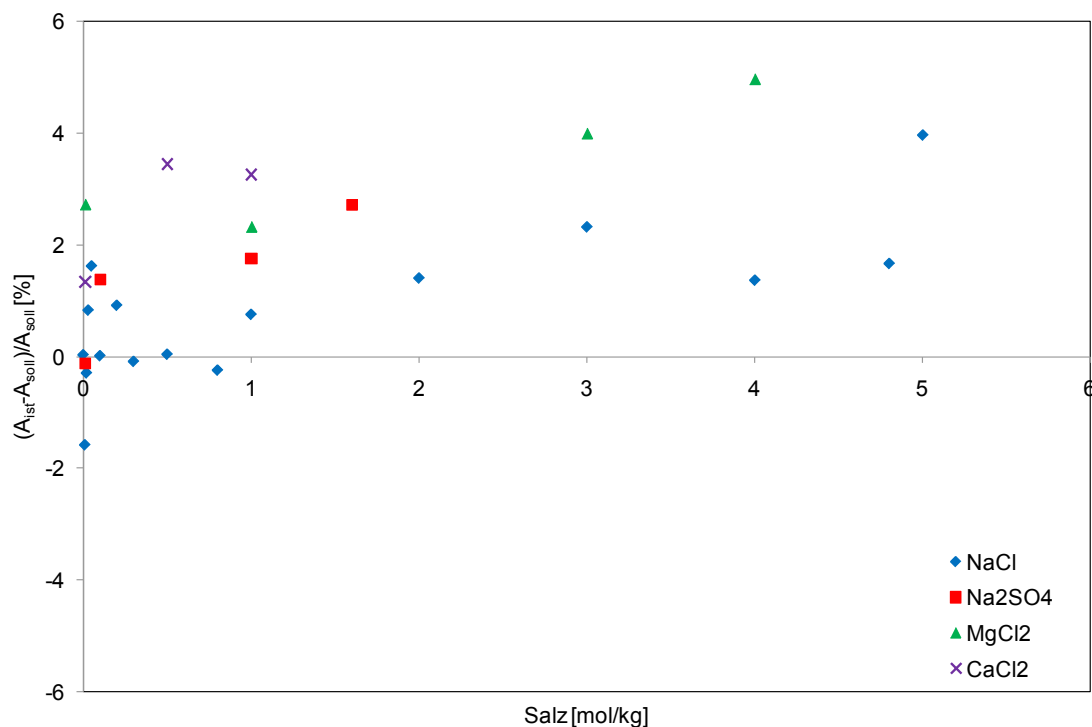


Abb. 3.25 Einfluss verschiedener Salze auf den Eisennachweis (Fe_{tot}) mit Phenanthrolin

Für den Eisen(III)-Nachweis mit Thiocyanat gibt es keine allgemein anerkannte Versuchsbeschreibung. Es ist bekannt, dass die Intensität des Eisen(III)-Komplexes von einigen Faktoren, wie z. B. dem pH-Wert und der Wartezeit zwischen Probenpräparation und Messung, abhängig ist und von vielen Kationen und Anionen beeinflusst wird (KOCH und KOCH-DEDIC 1974). Abb. 3.26 zeigt ein charakteristisches UV/VIS-Spektrum des Eisen(III)-Thiocyanat-Komplexes. Das Maximum liegt bei etwa 475 nm. Ohne Zugabe weitere Reagenzien liegt der pH-Wert der hier gemessenen Eisenlösung (2 mg/l mit 0,1 mol/l KSCN) bei 5. Da die Intensität vom pH-Wert beeinflusst wird (Hsu 1967), wurde versucht, diesen mit dem schon aus der Phenanthrolin-Methode bekanntem Essigsäure/Ammoniumacetat-Puffer zu fixieren. Wie aus Abb. 3.26 hervorgeht, ist dieses aufgrund von unerwünschten Nebenreaktionen, evtl. Komplexbildung mit Acetat als Konkurrenzreaktion zur Komplexbildung mit Thiocyanat, so nicht möglich. Daher wurde angenommen, dass für den engen pH-Bereich, den die in dieser Arbeit untersuchten Proben umfassten, keine Abhängigkeit vorliegt. Um die Abnahme der Intensität im zeitlichen Verlauf zu minimieren, wurde die spektrale Aufnahme direkt nach Zu-

gabe des Thiocyanats durchgeführt. Für das Ansetzen der Proben wurden KSCN p. a., 1000 mg Fe (FeCl_3 in 15 % HCl) Titrisol®, NaCl Suprapur®, Na_2SO_4 Suprapur®, $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ p. a. und $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ Suprapur® (alle Chemikalien von Merck) genutzt.

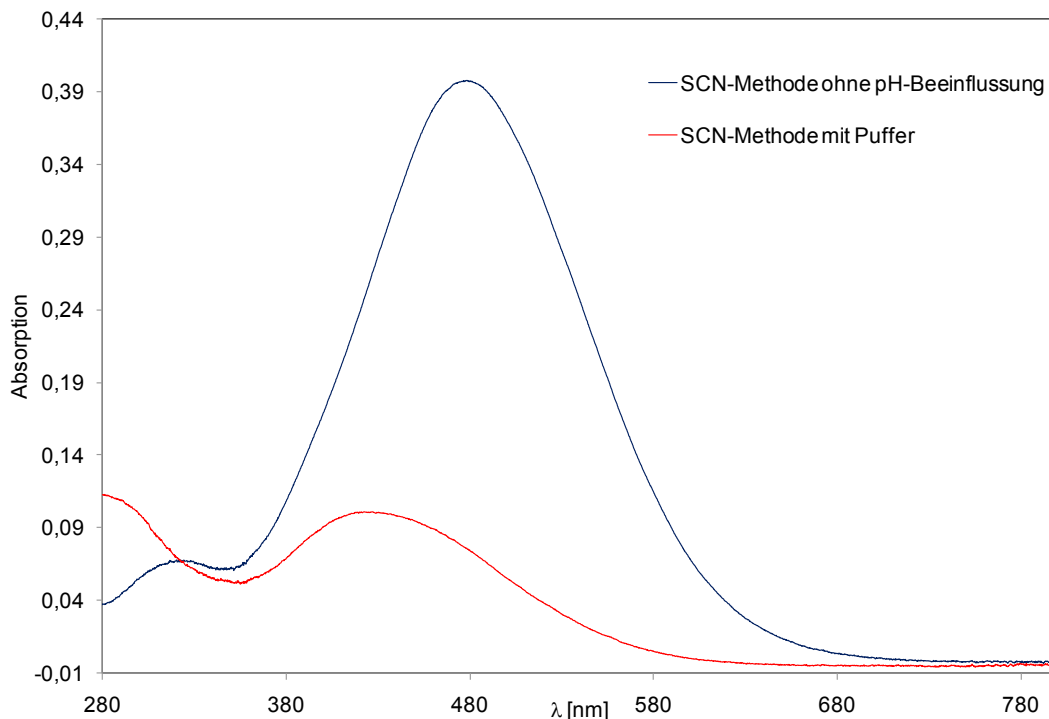


Abb. 3.26 Fe(III)-Thiocyanat-Komplex bei pH 5 mit und ohne Zugabe einer Pufferlösung

Aus HSU (1967) ist bekannt, dass auch die Konzentration des Thiocyanats einen Einfluss auf die Intensität des Komplexes ausübt. Für diese Arbeit wurden mit 0,1, 0,5 und 1 mol/l KSCN verwendet. Es wurden die folgenden Extinktionskoeffizienten (ϵ) für den Komplex bei der Wellenlänge mit höchster Intensität bestimmt: Für die 0,1 mol/l KSCN-Lösung wird ein Wert von $7300 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ berechnet, für 0,5 mol/l KSCN ist $\epsilon = 10100$ und für 1 mol/l KSCN $11600 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. Bei den Vorversuchen in nicht salinaren Lösungen wurde zunächst mit 0,1 mol/l SCN gearbeitet. Bei der Untersuchung der Beeinflussung der Thiocyanatmethode durch NaCl wurde festgestellt, dass bereits bei Anwesenheit von relativ geringen Chloridkonzentrationen ($> 0,1 \text{ mol/l}$) eine Lösung von 0,1 mol/l KSCN nicht genügt, eine vollständige Komplexbildung mit Thiocyanat herbeizuführen. Daher wurden die Versuchsreihen mit 0,5 und 1 mol/l KSCN wiederholt. Abb. 3.27 zeigt, dass schon durch die Erhöhung auf 0,5 mol/l KSCN eine deutliche Besserung eintritt. Bei 1 mol/l KSCN liegt die relative Abweichung zum Sollwert bei maximal 1,1 %.

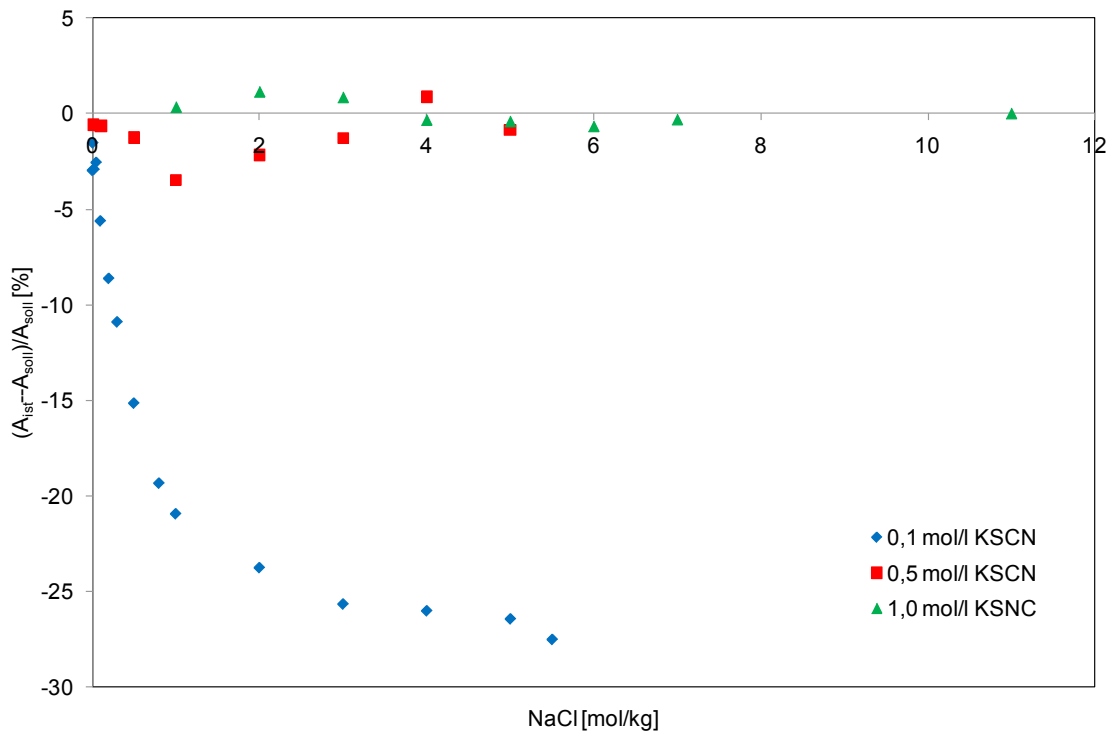


Abb. 3.27 Einfluss von NaCl auf den Eisen(III)-Thiocyanat Komplex bei verschiedenen Thiocyanat-Konzentrationen

Für die Untersuchung der Abhängigkeit der Methode von Salzen wurde im Folgenden nur noch die höchste untersuchte Konzentration des Thiocyanats verwendet. Es wurde die Beeinflussung durch NaCl, Na₂SO₄, MgCl₂ und CaCl₂ (mit Ausnahme von CaCl₂ bis möglichst nahe zur Sättigung) untersucht. Abb. 3.28 gibt eine Zusammenfassung der Ergebnisse wieder. Es wurde, unter Verwendung von 1 mol/l KSCN keine Beeinflussung durch die chloridischen Salze festgestellt. Die relative Abweichung vom Sollwert liegt unter 2 %. Jedoch hängt die Komplexbildung mit Thiocyanat stark von der Sulfatkonzentration ab. Die hier höchste untersuchte Na₂SO₄-Konzentration von 1,3 mol/kg führte zu einer relativen Abweichung vom Sollwert von über 30 %.

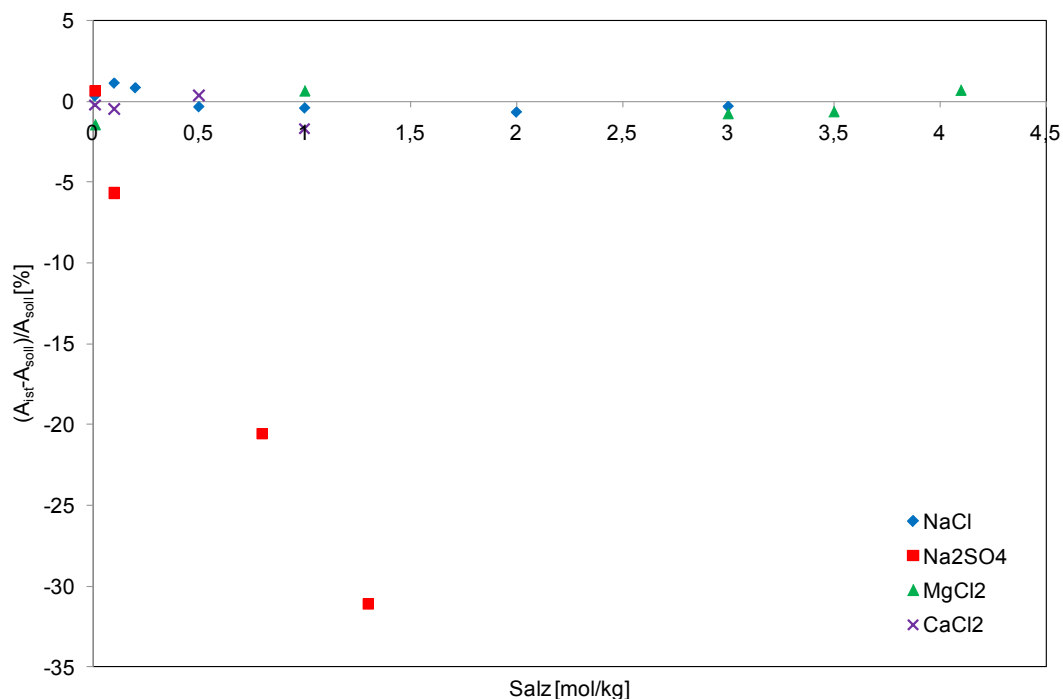


Abb. 3.28 Einfluss verschiedener Salze auf den Eisen(III)nachweis mit Thiocyanat

3.6.3 Versuchsdurchführung am UV-Kapillarspektrometer am Beispiel der Phenanthrolin-Methode

Zur Konzentrationsbestimmung des Eisens wurde die Phenanthrolin-Methode angelehnt an das „Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung; Kationen (Gruppe E); Bestimmung von Eisen (E 1)“ verwendet. Zunächst wurde die Menge des Eisen(II) bestimmt. In einem separaten Ansatz wurde nach Zugabe eines Reduktionsmittels die Konzentration des gesamten Eisens ermittelt, so dass durch Subtraktion die Menge des Eisen(III) errechnet werden konnte.

Für Proben mit geringen Mengen an Eisen (10^{-7} – 10^{-8} mol/l) musste die Versuchsvorschrift des DEV abgewandelt werden. Die Proben wurden in 25 ml Messkolben aus PMP angesetzt. Diese wurden zunächst 4 h in 1 mol/l HCl gelegt und anschließend dreimal mit Milli-Q Wasser ausgelaugt. Auch die benötigten Reagenzien wie verdünnte Eisenstandards, Puffer, Reduktionsmittel- und Phenanthrolin-Lösung wurden in diesen vorbehandelten PMP-Kolben angesetzt. Als Eisen(III)-Standard wurde 1000 mg Fe (FeCl₃ in 15 % HCl) Titrisol® von Merck verwendet. Der Eisen(II)-Standard wurde mit 100 mg Eisenpulver und 5 ml 30 % HCl in einem 1 l Kolben hergestellt. Für den Puffer wurden 6,9 mol/l HCl (aus 30 % HCl suprapur®, Merck) und 5 mol/l Ammoniumacetat (aus 25 % NH₃ suprapur®, Merck und Essigsäure 100 % suprapur®, Merck) im Ver-

hältnis 1/8 gemischt. Der pH-Wert dieses Puffers betrug etwa 5. Für das Reduktionsmittel wurden 2,5 g Hydroxylammoniumchlorid (p. a. von Merck) auf 25 ml Wasser gelöst. Die Indikatorlösung wurde mit 0,125 g 1,10-Phenanthrolin-Monohydrat (Merck) in einem 25 ml Kolben hergestellt.

Zur Bestimmung der Eisen(II)-Konzentration wurden bis zu 22,5 ml Probe in einen 25 ml Kolben gegeben und mit 1,25 ml des Puffers versetzt. 15 min nach Zugabe von 0,5 ml der Phenanthrolin-Lösung und Auffüllen auf 25 ml mit Wasser konnte die Probe gemessen werden. Die Proben zur Gesamt-Eisenbestimmung wurden zusätzlich nach Zugabe des Puffers noch mit 0,5 ml Hydroxylammoniumchlorid-Lösung versetzt. Für das Ansetzen der Reagenzien sowie auch für die Proben wurde abgekochtes Milli-Q Wasser (18,3 M Ω) verwendet. Es wurde unter Luftausschluss gearbeitet. Jede Probe wurde vor Vermessung im Kapillarspektrometer mit 0,2 μ m Cellulose Acetat Einmalfiltern (Sartorius/16534) filtriert.

Die Proben wurden in einem S2000-TR Fiber Optik Spektrometer (Ocean Optics) mit einer 5 m Kapillare (World Precision Instruments) gemessen. Für die Aufnahme der Spektren hat sich eine Integrationszeit von 10 – 14 ms, eine Mittelung über 10 Spektren und eine Glättung mit jeweils 5 Punkten bewährt. Die Temperatur des Detektors wurde auf 20 °C eingestellt. Die Lösungen wurden mit einer Schlauchpumpe (ISM 827/ismatec) mit einer Geschwindigkeit von etwa 3 ml/min über Tygon und PEEK-Schläuche durch die Kapillare gepumpt. Zur Aufnahme der Spektren wurde der Durchfluss unterbrochen und ca. 10 Sec. gewartet, bis sich das Signal stabilisiert hat.

Vor den Messungen wurde die Kapillare zunächst mit ca. 1 ml organischer Reinigungslösung (0,15 % w/v Brij®-35, Sigma-Aldrich), ca. 1 ml 0,1 mol/l HCl und mit Milli-Q Wasser (18,3 M Ω) nacheinander gespült bis ein stabiles Signal im Scope Modus zu beobachten war. Dann wurde eine Blindprobe, die den gleichen Anteil Puffer, Reduktionsmittel und Phenanthrolin wie die Probe enthielt, gemessen und als Hintergrundspektrum abgespeichert. Bei der darauf folgenden Aufnahme des Probespektrums wurde dieses Spektrum automatisch abgezogen. Das Hintergrundspektrum wurde vor jeder Probe erneut gemessen. Vor jeder Blindprobe und ebenso zwischen Blindprobe und Probe wurde die Kapillare mit 1 ml 0,1 mol/l HCl und mit Milli-Q Wasser (18,3 M Ω) gespült bis ein konstantes Signal vorlag. Nach den Messungen wurde zusätzlich noch mal mit 0,15% w/v Brij®-35 gereinigt. Die Kapillare wurde mit einem Methanol/Wasser-Gemisch im Verhältnis 2:8 gefüllt und verschlossen aufbewahrt.

Der Phenanthrolin-Eisen Komplex weist ein Maximum bei etwa 510 nm auf. Die Eisen(II)-Konzentration wurde über eine 5-Punkte Kalibration mit bekannter Zugabe von Eisen(II)-Standard ermittelt. Probleme, die auftreten, wenn in der Probe Eisen(II) und Eisen(III) nebeneinander vorliegen, werden im folgenden Kapitel beschrieben. Hierfür wurde zunächst die folgende Herangehensweise gewählt: Für dünne Lösungen $I < 0,1$ mit bekanntem Eisen(II)-Gehalt wurde die Eisen(III)-Konzentration ebenfalls mit einer 5-Punkte Kalibration (Eisen(III)-Standard) bestimmt. Bei höheren Salzkonzentrationen musste auf das Standardadditionsverfahren mit mindestens vier Aufstockungen zurückgegriffen werden.

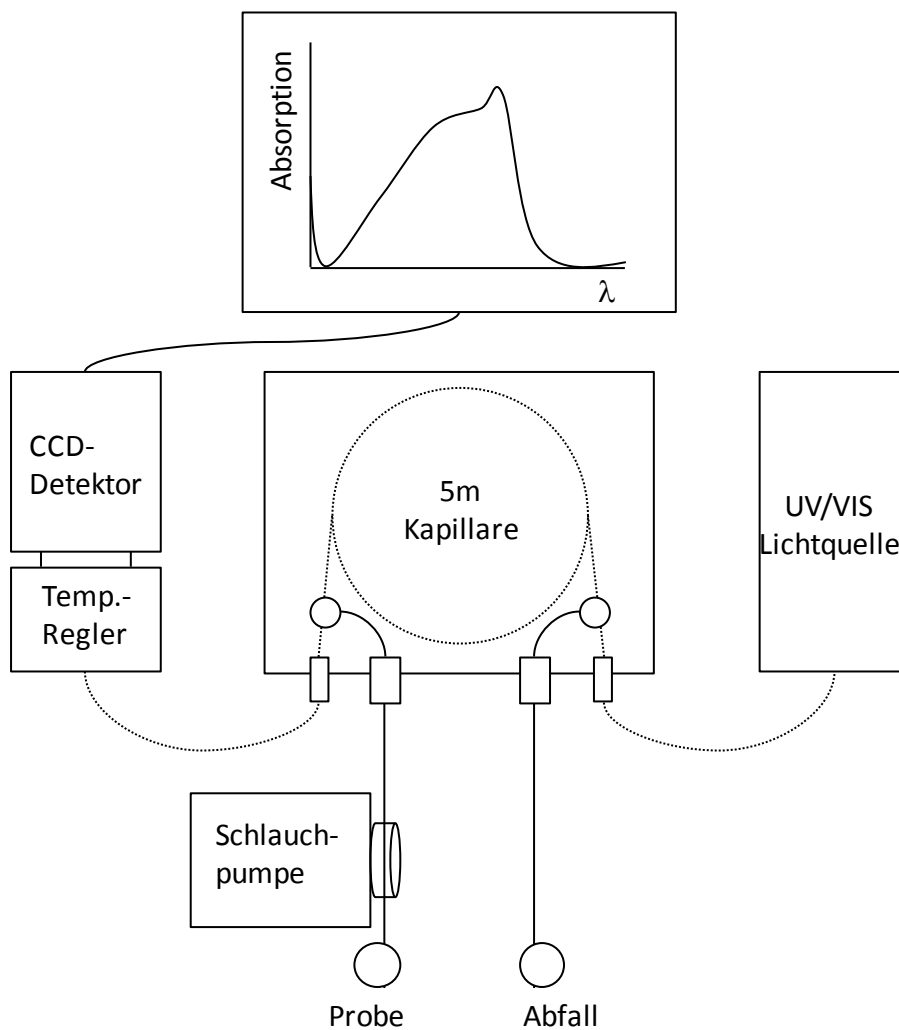


Abb. 3.29 Skizze des Versuchsaufbaus mit dem UV-Kapillarspektrometer

3.6.4 Probleme mit dem UV-Kapillarspektrometer

Beim Arbeiten mit dem UV-Kapillarspektrometer gab es wiederholt Probleme verschiedenster Art. Diese lassen sich zum einen auf die Empfindlichkeit des Gerätes gegen mechanische Einflüsse zurückführen. Aufgrund dessen fiel die Kapillare zweimal für einen längeren Zeitraum aus. Zunächst wurden mehrere poröse Stellen an der Kapillare gefunden, aus denen Flüssigkeit austrat und durch die Luft hineingelangte. Sie wurde zur Reparatur eingeschickt und konnte nur durch ein Austauschen der vollständigen Kapillare wieder Funktionsfähigkeit erlangen. Kurz vor Ende der Projektlaufzeit kam es zu einer Verstopfung der Kapillare, die nicht mehr behoben werden konnte. Die Ursache der Verstopfung ist unklar. Die Kapillare besitzt am Eingang sowie am Ausgang einen Engpass mit einem Durchmesser von 60 μm . Hier kann sich ein Partikel, der sich z. B. aus der Innenwandung des Tygonschlauches abgelöst haben könnte, festgesetzt haben. Zwar wurden die Proben nach dem Ansetzen gefiltert, einen Filter direkt vor dem Eingang der Kapillare gibt es aber nicht. Da die bisherigen Ergebnisse insgesamt nicht befriedigend waren, eine neue Kapillare auch vor Ende der Projektlaufzeit nicht mehr lieferbar war, wurde auf den Ersatz der Kapillare verzichtet.

Neben der Sensibilität gegen mechanische Einflüsse wurden weitere Probleme durch die hohe Nachweisempfindlichkeit und auch durch die optischen Eigenschaften der Kapillare verursacht. So konnte festgestellt werden, dass Partikel im Wasser zu einer Abnahme der Signalintensität gleichmäßig über den gesamten detektierten Spektralbereich führen. Für das Ansetzen der Proben sowie auch für das Reinigen der Kapillare wurde abgekochtes Milli-Q Wasser (18,3 $\text{m}\Omega$) benutzt. Eine Beeinträchtigung durch Partikelbildung trat schon bei geringfügig niedrigeren Widerstandswerten auf oder wenn das Wasser über einen Tag hinweg, auch in verschlossenen Behältern, aufbewahrt wurde. Durch Filtrieren mit 0,2 μm Cellulose Acetat Einmalfiltern konnten die Partikel zurückgehalten werden, so dass keine signifikante Beeinträchtigung des Signals erfolgte.

Ein weiterer Faktor, der die Signalintensität beeinflusste, waren mögliche Luftblasen in der Kapillare. Befanden sich kleine Luftblasen im Strahlengang, so kam es zu erheblichen Signalbeeinträchtigungen, die, wenn der Durchmesser der Blasen genügend groß war, bis zum vollständigen Signalverlust führen konnten. Ob die Ursache von Signalminderungen Partikel in der Lösung oder eingedrungene Luftblasen sind, war nicht immer leicht zu erkennen. Hilfreich war es die Lösung mehrere Minuten durch die Kapillare strömen zu lassen und dabei das Signal zu beobachten. Waren über diesen

längeren Zeitraum keine starken Schwankungen zu beobachten, handelte es sich vermutlich um Partikel. Traten stärkere Schwankungen auf, war es hilfreich alle Übergangsstücke auf Dichtigkeit zu prüfen und so das Eindringen von Luft zu verhindern. Betraf der Signalverlust nur den UV-Bereich, so waren höchstwahrscheinlich UV-absorbierende Rückstände aus Spritzen und Filtern in die Kapillare gelangt. Um dieses zu verhindern, wurden jeweils die ersten 3 ml aus neuen Spritzen oder den Einmalfiltern verworfen.

Die hohe Nachweisempfindlichkeit der 5 m Kapillare ließen auch geringfügige Verunreinigungen zum Problem werden. Es konnten Eisenmengen von bis zu 10^{-8} mol/l nachgewiesen werden. Darauf sind käuflich erhältliche Chemikalien nicht abgestimmt. Beim Reinheitsgrad p. a. aber auch bei suprapur® wird oftmals eine Eisenverunreinigung von maximal 5 ppm angegeben. Das entspricht bei der Verwendung von Pufferlösung und Reduktionsmittel beim Phenanthrolin-Nachweis nach DEV bis zu 10^{-7} mol/l. Beim angestrebten Fe(III)-Nachweis mit KSCN wurden sogar eine Verunreinigung von mehr als 10^{-6} mol/l nachgewiesen. Es konnte kein geeignetes Thiocyanat gefunden werden, so dass auf den Nachweis in dieser Form verzichtet werden musste. Für den Phenanthrolin-Nachweis ließen sich weniger verunreinigte Chemikalien finden, so dass die Eisenkonzentration der Blindprobe bis auf 10^{-8} mol/l reduziert werden konnte. Hauptquelle der Verunreinigung war hier das Hydroxylammoniumchlorid, welches etwa 90 % des Eisenanteils in der Blindprobe ausmachte. Das Problem wirkte sich also wesentlich stärker beim Nachweis der Gesamteisenmenge als bei der Fe(II)-Bestimmung aus. Die Verunreinigungen wurden aber nicht nur mit den Reagenzien in die Probe gebracht. Nicht einschätzbar sind die Eisenmengen, die durch Schmutzpartikel in der Luft oder an Gefäßwänden hineingelangten. Um diese berücksichtigen zu können, musste jede Probe mindestens dreimal gemessen werden.

Die optischen Eigenschaften der Kapillare sind grundverschieden von denen einer Küvette. In der Kapillare wird das Licht durch Totalreflexion an den Wänden transportiert. Die optische Wegstrecke ist somit abhängig vom Brechungsindex der Lösung und der wiederum ist abhängig von der Wellenlänge des Lichts. Effekte auf die Spektren, die sich aufgrund der optischen Eigenschaften ergeben, zeigt die folgende Abbildung (Abb. 3.30). Bis auf die Blindprobe enthielten alle dargestellten Proben die gleiche Eisenkonzentration ($5 \cdot 10^{-6}$ g/l). Die NaCl-Konzentration variierte zwischen 0 und 5 mol/kg. Die Beeinflussung durch die Blindprobe wurde berücksichtigt. Schon bei geringen NaCl-Konzentrationen ist eine Oszillation der Grundlinie zu beobachten, deren Eigenschaften sich mit zunehmender Salinität nicht weiter verändert. Insgesamt ist ein

Absenken der Grundlinie zu verzeichnen, welche umso stärker ausgeprägt ist je höher die NaCl-Konzentration ist. Damit einhergehend treten zwei Minima bei etwa 600 und 660 nm auf. Bei denselben Wellenlängen besitzt das Spektrum der Lichtquelle ebenfalls Minima. Versuche mit MgSO_4 und IP21-Lösung zeigten vergleichbare Effekte.

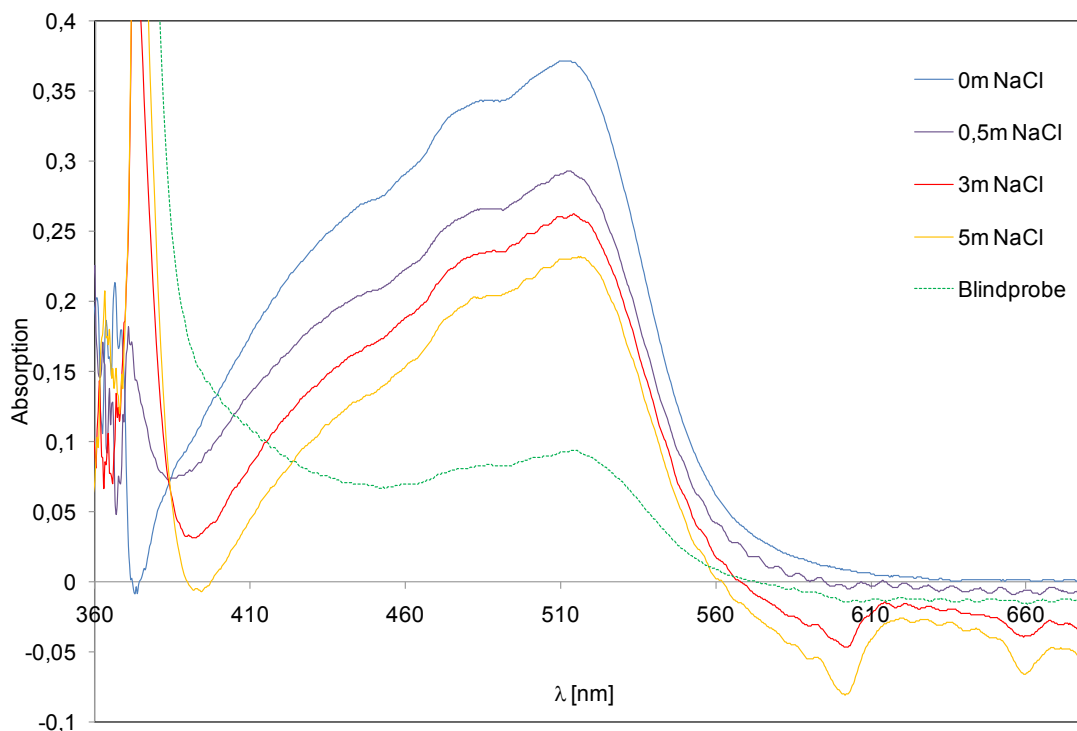


Abb. 3.30 UV/VIS-Spektren des Eisennachweises mit Phenanthrolin in NaCl-Lösungen am Kapillarspektrometer

Die Veränderung der Grundlinie abhängig vom Salzgehalt der Probe erschwert die Bestimmung der Maximalabsorption des Phenanthrolin-Komplexes. Um diese zu bestimmen, können die folgenden drei verschiedenen Verfahren verwendet werden. Erstens kann trotz der Beeinflussung der Grundlinie versucht werden ein bestimmtes Kriterium zu finden, um eine Basis zu definieren. Diese können z. B. die Minima sein, da das Absenken der Absorption im Maximum sich dort widerspiegelt. Es ist jedoch nur ein sehr ungenaues Verfahren. Das Minimum bei 600 nm wird noch leicht von der Phenanthrolin-Bande beeinflusst, der Absorptionsverlust bei 660 nm ist geringer als der des Maximums. Zweitens kann eine Kalibration mit bekanntem Eisengehalt und der gleichen Salzkonzentration der Probe durchgeführt werden. Dieses Verfahren ist sehr aufwendig, da zu jeder Probe eine eigene Kalibration erstellt werden muss und da die Salzkonzentration vorab analysiert werden muss. Die dritte Methode ist ähnlich erfolgversprechend wie die zweite, jedoch mit geringerem Aufwand verbunden. Es handelt

sich dabei um das Standardadditionsverfahren. Hierbei wird aus der Probe selbst durch Aufstockung mit bekannten Eisenmengen eine Kalibration erzeugt ohne dass die Salzkonzentration bekannt sein muss.

Die bislang geschilderten Probleme können prinzipiell unter großem Zeitaufwand gelöst werden. Das im Folgenden beschriebene Problem konnte jedoch bislang weder erklärt noch umgangen werden. Wie im vorangegangenen Kapitel 3.6.1 beschrieben, bildet das Phenanthrolin nur mit Fe(II) einen im sichtbaren Spektralbereich absorbierenden Komplex. Der Eisen(III)-Nachweis geschieht indirekt, indem durch ein Reduktionsmittel das Fe(III) zu Fe(II) reduziert wird und die Differenz zwischen Gesamteisen und Eisen(II) berechnet wird. Ein Vergleich zwischen einem herkömmlichen Küvetten-Spektrometer und einem Kapillar-Spektrometer zeigt, dass die Reduktion des Fe(III) der Probe, die in einer Kapillare vermessen wird, scheinbar unvollständig ist. Die folgende Abbildung zeigt (Abb. 3.31) Kalibrationsreihen, in einer 10 cm Küvette und einer 100 cm Kapillare aufgenommen. Es wurden gleiche Konzentrationen einmal mit einem Fe(II)-Standard und einmal mit einem Fe(III)-Standard eingestellt und immer die gesamte Eisenmenge nachgewiesen. Die Absorption der Kapillar-Spektren wurde im Diagramm mit dem Faktor 0,1 multipliziert dargestellt, um die unterschiedlichen Weglängen im Strahlengang zu kompensieren. In den Konzentrationsbereichen, die mit beiden Optiken erfasst werden, stimmen die Absorptionen der Fe(II)-Lösungen und der Fe(III)-Lösung in der 10 cm Küvette gut überein unter Berücksichtigung der optischen Weglänge. Das Signal der Fe(III)-Lösung in der 100 cm Kapillare hingegen liegt deutlich darunter.

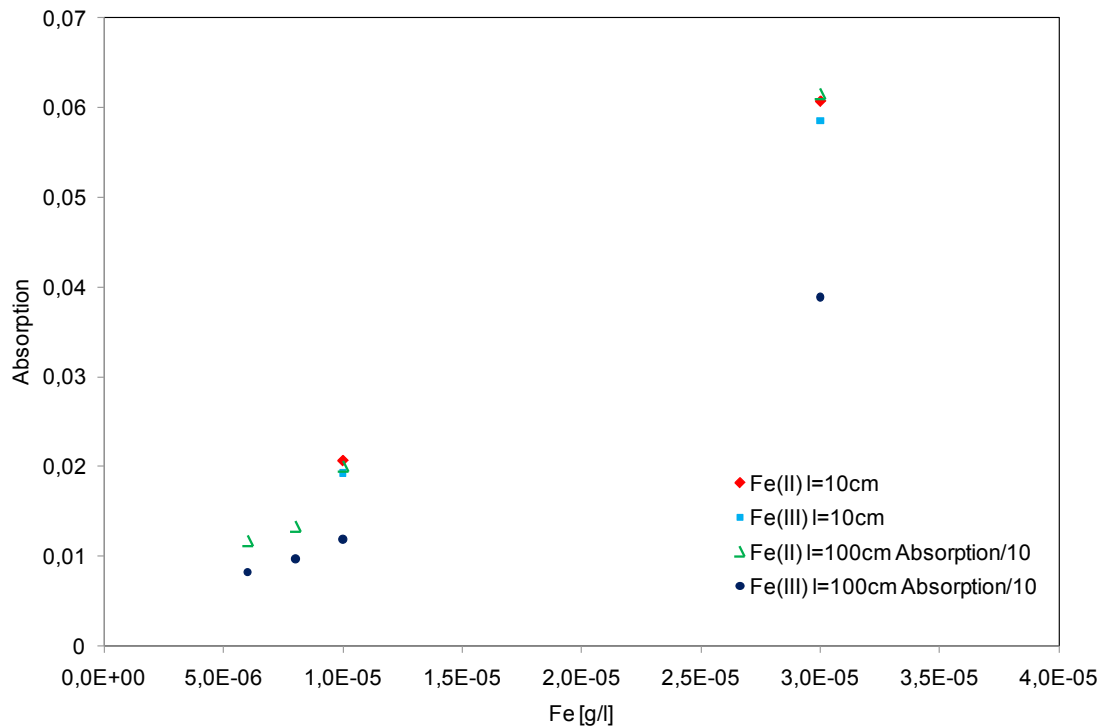


Abb. 3.31 Vergleich von Absorptionsdaten des Gesamteisennachweises mit Phenanthrolin an Fe(II)- und Fe(III)-Lösungen mit einer 10 cm Küvette und einer 100 cm Kapillare

Die folgende Abbildung (Abb. 3.32) zeigt als Beispiel Ergebnisse einer Standardadditionsreihe einer Probe mit 3 mol/kg NaCl sowie $3 \cdot 10^{-6}$ g/l Fe(II) und $3 \cdot 10^{-6}$ g/l Fe(III). Die Aufstockung erfolgte mit jeweils $2 \cdot 10^{-6}$ g/l Fe(III). Für die Bestimmung des Fe(III)-Anteils der Probe wurde die Fe(II)-Konzentration über eine 5-Punkte-Kalibration bestimmt und ihr Anteil an der Absorption abgezogen. Neben der so ermittelten Absorption des Fe(III)-Anteils zeigt die Abbildung auch theoretisch ermittelte Absorptionswerte. Zur Bestimmung dieser Absorption wurde aus dem ersten Messwert ohne Aufstockung der Extinktionskoeffizient des Komplexes bei 510 nm ermittelt und damit die Absorption der übrigen vier bekannten Aufstockungskonzentrationen berechnet. Da der berechnete Extinktionskoeffizient niedriger ist als in der Literatur angegeben, ist auch hier schon die Beeinflussung durch eine scheinbar unvollständige Reduktion zu bemerken. Der Vergleich ergibt, dass die gemessenen Absorptionen offensichtlich willkürlich von den theoretisch berechneten abweichen. In einigen Fällen kommt es sogar zu einer Verminderung der Absorption bei der Aufstockung. Da der Grad der Reduktion des Eisen(III) nicht von der Verwendung des später eingesetzten Spektrometers abhängen kann, muss ein besonders optisches bzw. photolytisches Phänomen vorliegen, das nur in der Kapillare auftritt. Welcher Art dieses Phänomen ist, konnte trotz intensiver Unter-

suchungen nicht sicher festgestellt werden. Aus diesen Messwerten jedoch lässt sich die Konzentration des Fe(III) nicht ermitteln. Insgesamt muss man daraus folgern, dass bei Lösungen, die Eisen in beiden Oxidationsstufen enthält, mittels UV-Kapillarspektroskopie nur der Fe(II) jedoch nicht der Fe(III)-Anteil bestimmt werden kann.

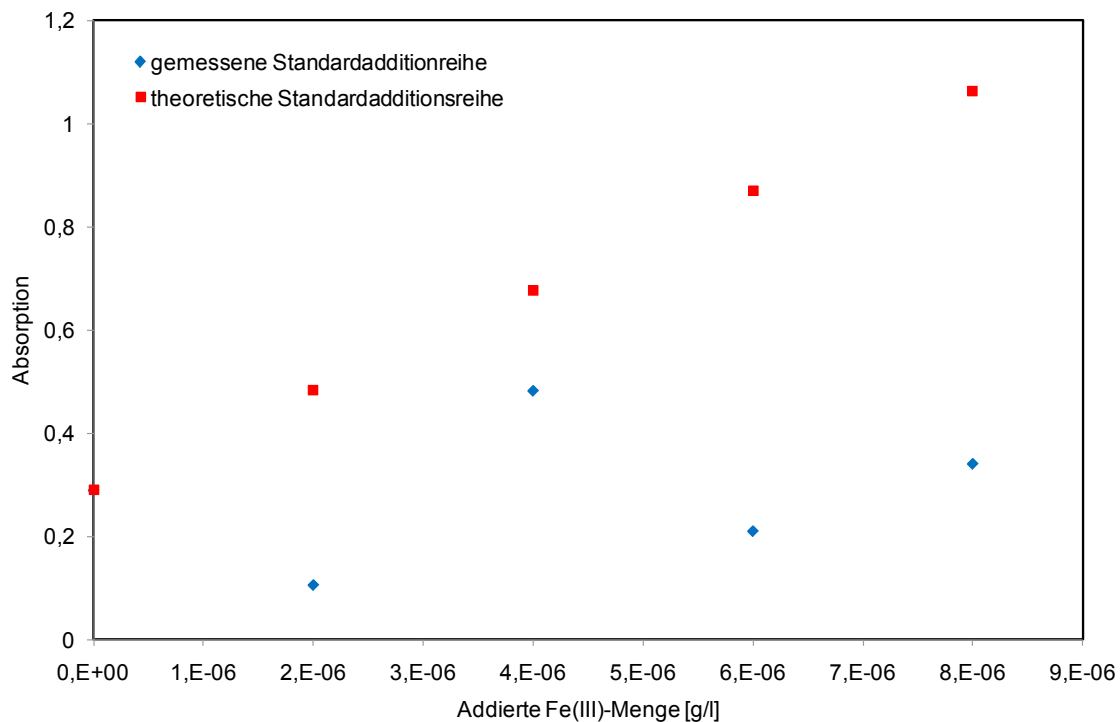


Abb. 3.32 Standardaddition beim Eisennachweis mit Phenanthrolin an einer 3 m NaCl-Lösung mit $\text{Fe(II)/Fe(III)} = 1$, $\text{Fe}_{\text{ges.}} = 6 \cdot 10^{-6} \text{ g/l}$

3.6.5 Diskussion

Am Anfang dieser Messungen stand die Idee direkt Eisen(II) und Eisen(III)-Konzentrationen mit zwei unterschiedlichen Nachweismethoden auch in geringsten Mengen mit einem UV-Kapillarspektrometer zu bestimmen und daraus nach einer Speziationsrechnung das eisenspezifische Redoxpotential zu bestimmen. Für Eisen(II) wurde die Bestimmung mit Phenanthrolin ausgewählt. Die Suche nach einem direkten Eisen(III)-Nachweis erwies sich als deutlich schwieriger. Favorisiert wurde der Nachweis mit Thiocyanat. Bei Vorversuchen am Zweistrahlenspektrometer wurde jedoch festgestellt, dass dieser Nachweis beeinflusst wird vom pH-Wert, der Thiocyanatkonzentration und Hintergrundsätzen. Außerdem liegt eine zeitliche Abhängigkeit der Intensität des Komplexes vor. Im Kapillarspektrometer konnte der Nachweis gar nicht angewandt

werden, da kein Thiocyanat mit ausreichender Reinheit zur Verfügung stand. Aufgrund dessen wurde beschlossen, den Eisen(III)-Nachweis indirekt über die Bestimmung der Gesamteisenmenge mit Phenanthrolin durchzuführen. Dabei musste der Kompromiss eingegangen werden, dass Proben mit einem Verhältnis Fe(II)/Fe(III) größer als 100, nicht bestimmt werden können. Wie aus Kapitel 3.6.4 ersichtlich wird traten auch mit dem Phenanthrolin-Nachweis am Kapillarspektrometer unüberwindbare Probleme auf, so dass diese Methode nur an einem herkömmlichen UV-Spektrometer mit Küvetten durchgeführt werden kann. Dabei wird unter Verwendung von 10 cm Küvetten eine Nachweisgrenze von etwa $2 \cdot 10^{-7}$ mol/l erreicht.

Aufgrund der großen Schwierigkeiten sowohl mit dem Thiocyanat-Nachweis als auch mit dem indirekten Nachweis mit Phenanthrolin wurde nach einer Alternative zur Eisen(III)-Bestimmung gesucht. Dabei ist erwähnenswert der Nachweis mit 1-Amino-4-Hydroxyanthrachinon (AMHA) nach ABU-BAKR et al. (1994). Der Eisen(III)-Komplex hat ein Maximum bei 640 nm und ist mit einem Extinktionskoeffizienten von $21000 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ besonders intensiv. Auch sind die von den Autoren angegebenen Störelemente für Proben dieser Arbeit nicht relevant, jedoch fehlt die Aussage zum Verhalten von Eisen(II) in Gegenwart des AMHA. Desweiteren gibt es Probleme mit dem erforderlichen Lösungsmittelgemisch aus Ethanol und Wasser (40v %), welches der Kapillare auf Dauer Schäden zufügen kann, und mit dem benötigten pH-Wert von 2,5, welcher sich nicht einfach über einen Puffer einstellen lässt.

Von einem derselben Autoren wurde sieben Jahre später eine weitere Methode publiziert (HASHEM, 2001), in der Eisen(III) mittels 2,4-Dihydroxybenzoesäure (DHB) nachgewiesen wird. Der Komplex hat ein Maximum bei 520 nm. Mit einem Extinktionskoeffizienten von $8000 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ zählt der Nachweis nicht zu den empfindlichen. Die Methode ähnelt sehr stark dem Nachweis mit AMHA: Es werden das gleiche Lösungsmittelgemisch und ebenfalls ein pH von 2,5 benötigt. Als Störelemente werden Fluorid und Phosphat genannt, über die Wechselwirkung mit Eisen(II) ist nichts bekannt. Die Nachweise mittels AMHA und DHB werden außer in den Veröffentlichungen dieses Autors in der Literatur nicht weiter beschrieben. Aufgrund dieser Tatsache und der ungünstigen experimentellen Bedingungen in Hinblick auf das Lösungsmittel und den pH-Wert wurden beide Methoden für diese Arbeit zunächst ausgeschlossen.

Der Nachweis mit Acetohydroxamidsäure AHA wird unter anderem von BALL et al. (1999) und SENIOR und GLENNON (1987) beschrieben. Die Methode ist bei Anwesenheit von Eisen(II) möglich. Um jedoch eine Oxidation und damit eine Erhöhung der Ei-

sen(III)-Konzentration zu verhindern muss Ferrozin hinzugegeben werden. Damit kann nebeneinander auch der Eisen(II)-Anteil bestimmt werden. Kritisch sind die Störelemente Kupfer und Chrom. Wesentlich problematischer sind jedoch die geringe Nachweisempfindlichkeit ($\epsilon = 2500 \text{ l mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$) und die Lage des Maximums (420 – 440 nm) am Rande zum UV-Spektralbereich.

Als Indikatoren für kolorimetrische Titrations sind Ferron (STORM und LANGMYHR, 1961; YOE und HALL, 1937) und Tiron (DEN BOEF et al. 1977, MULAUDZI et al. 2002) bekannt. Beide Substanzen eignen sich nicht für eine alternative Methode. Der Ferron-Komplex hat einen Extinktionskoeffizienten von etwa $4000 \text{ l mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$, der Tiron-Komplex sogar nur von $1700 \text{ l mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$, so dass die Nachweisempfindlichkeit sehr gering ist. Desweiteren sind beide Methoden nicht selektiv. Mit Ferron lässt sich neben Eisen auch Aluminium nachweisen (GOTO et al. 1974). Weitere Störelemente sind Kobalt, Nickel, Titan Chrom und Kupfer. Tiron wird ebenfalls, wie in MAJUMDAR und SAVARIAR (1959) beschrieben, als Indikator für Kupfer genutzt und reagiert ferner mit Molybdän, Titan und Blei.

Werden die direkten Nachweise von Eisen(III) vorbehalten, so bleibt nur der indirekte Nachweis über die Gesamteisenmenge. Hier hat sich neben Phenanthrolin Ferrozin als Standardmethode etabliert. Dieses hat jedoch gegenüber dem hier verwendeten Phenanthrolin einige Nachteile, so dass Phenanthrolin dem Vorzug gegeben wurde. Nach ANASTÁCIO et al. (2008) entstehen beim Ansetzen der Probe Thiole, die als Nervengift wirken. Wesentlich entscheidender ist, dass es zu einer Überschätzung des Eisen(II)-Gehaltes kommen kann, da der Eisen(III)-Ferozin Komplex unter Einwirkung von UV-Strahlung teilweise in den Eisen(II)-Komplex umgewandelt wird. Erwähnt werden sollte aber auch der Vorteil des Ferrozins: Im Vergleich zum Phenanthrolin hat der Ferrozin-Komplex einen um den Faktor 2,5 größeren Extinktionskoeffizienten und somit eine ebenso höhere Nachweisempfindlichkeit.

Die oben geschilderten Probleme mit den alternativen Eisen(III)-Nachweisen führten dazu, dass keine dieser Substanzen im Zuge dieser Arbeit tiefergehend untersucht wurde. Nach dem Ausschluss des Thiocyanats und des Phenanthrolins als geeigneter Eisen(III)-Nachweis mit dem UV-Kapillarspektrometer steht jedoch fest, dass, wenn Messungen im nanomolaren Bereich das Ziel sind, eine Alternative gefunden werden muss. Wählt man eine der oben diskutierten Möglichkeiten, müssen natürlich zunächst die hier beschriebenen Probleme dieser Methode gelöst werden. Dann muss als nächstes geprüft werden, ob die benötigten Chemikalien in für die Kapillare ausrei-

chender Reinheit erhalten werden können. Zum Schluss muss die Methode vom Küvetten- auf das Kapillarspektrometer übertragen werden. Auch hier können unerwartete Probleme wie bei der Reduktion beim Phenanthrolin-Nachweis auftauchen. Insbesondere bei der Ferrozin-Methode, bei der die gleiche Reduktionsreaktion eingesetzt wird, ist dieses zu erwarten. Die Suche nach der geeigneten Alternative birgt dementsprechend große Schwierigkeiten mit sich und kann schon allein aus zeitlichen Gründen im Zuge dieses Projektes nicht erfolgreich beendet werden. Als einzige Möglichkeit bleiben momentan der Eisen(II)-Nachweis und die indirekte Bestimmung von Eisen(III) über die Gesamteisenmenge mittels der Phenanthrolin-Methode am UV-Zweistrahlspektrometer.

4 Die Speziation des Eisens in salinaren und basischen Lösungen

4.1 Übersicht

In wässrigen natürlichen Systemen tritt Eisen in zweiwertiger (Fe^{II}) und dreiwertiger Form (Fe^{III}) auf. Metallisches Eisen ist grundsätzlich nicht stabil gegen eine Oxidation durch Wasser, weshalb es in der Natur in dieser Form nicht gefunden wird. Höherwertige Eisenverbindungen (Ferrate mit Fe^{IV} bis Fe^{VI}) lassen sich durch Anwendung sehr starker Oxidationsmittel (Chlor, Strom) in konzentrierten Alkalilaugen herstellen (ALSHEYAB et al. 2010). Solche Verhältnisse werden in der Natur jedoch nicht angetroffen, so dass auf eine nähere Beschreibung ihrer Speziation verzichtet werden kann. Die Kationen Fe^{2+} und Fe^{3+} bilden mit den meisten natürlich vorkommenden Anionen (Cl^- , SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , OH^-) Komplexe. Einige dieser Komplexe sind verhältnismäßig schwach, so dass bei der Entwicklung thermodynamischer Modelle zur Beschreibung der Aktivitätskoeffizienten von Fe^{2+} und Fe^{3+} auf eine explizite Beschreibung der Komplexbildung häufig verzichtet werden kann. Dies trifft besonders auf die Sulfato- und die Chlorokomplexe von Fe^{2+} und Fe^{3+} zu, deren Bildung auch durch eine starke interionische Wechselwirkung beschrieben werden kann (MOOG und HAGEMANN 2004). Die folgende Diskussion von Fe^{II} und Fe^{III} -Spezies wird sich daher auf Hydroxo- und Carbonatkomplexe konzentrieren.

4.2 SIT-Parameter

Zur Korrektur experimenteller Gleichgewichtskonstanten auf Ionenstärke Null wurde auf die Specific Ion Interaction Theory (SIT) zurückgegriffen. Bei Messungen, die bei konstanter Ionenstärke, oder genauer, gleichbleibendem Lösungsmedium durchgeführt wurden, führt die Anwendung der SIT zu verlässlicheren Ableitungen als bei Anwendung des Pitzer-Formalismus. Bei diesen Messungen liegt eine meist hohe Hintergrundsalzkonzentration (z. B. NaClO_4) vor, die sich während einer Messreihe nicht oder nur unbedeutend ändert, während die interessierenden Metallionen oder Metallkomplexe nur in Spuren auftreten.

In solchen Lösungen lassen sich die Wechselwirkungen zwischen den Medienionen und den gelösten Spurenverbindungen allein durch binäre Wechselwirkungskoeffizienten ε ausdrücken (BIEDERMANN, 1975; CIAVATTA, 1980):

$$\log y_i = -z_i^2 \frac{A\sqrt{I}}{1+1,5\sqrt{I}} + \sum_k \varepsilon(i,k)m_k \quad (4.1)$$

Diese liegen in großer Zahl für die meisten relevanten Kation/Anion-Paare vor (CIAVATTA 1980; CIAVATTA 1990, BRETTI et al. 2006). In den folgenden Tabellen werden die in dieser Arbeit verwendeten SIT-Parameter aufgeführt. Die meisten stammen aus CIAVATTA (1980), einige wurden neu anhand experimenteller Daten bestimmt oder im Falle der Wechselwirkungen von Komplexionen entsprechend CIAVATTA (1990) abgeleitet.

Tab. 4.1 SIT-Parameter: Anionen im Medium (alle Daten aus CIAVATTA (1980), soweit nicht anders gekennzeichnet)

Kation	Li ⁺	Na ⁺	K ⁺
Cl ⁻		0,03 ± 0,01	
ClO ₄ ⁻	0,15 ± 0,01	0,01 ± 0,01	
CO ₃ ²⁻		-0,08 ± 0,03	0,02 ± 0,01
HCO ₃ ⁻		0,00 ± 0,03	
NO ₃ ⁻		-0,04 ± 0,03	-0,11 ± 0,04
OH ⁻	-0,04 ± 0,01	0,04 ± 0,01	0,09 ± 0,01
SO ₄ ²⁻		-0,18	

Tab. 4.2 SIT-Parameter: Kationen im Medium (alle Daten aus CIAVATTA (1980), soweit nicht anders gekennzeichnet)

Kation	ClO ₄ ⁻	NO ₃ ⁻	Cl ⁻	Quelle
Fe ³⁺	0,56	0,42	0,3	CIAVATTA (1980) $\varepsilon(\text{Fe}^{3+}, \text{Cl}^-)$ übernommen von der Wechselwirkung Cr ³⁺ - Cl ⁻

4.3 Fe(II)-Hydroxokomplexe

Nach weitgehend übereinstimmenden Untersuchungen bildet Fe^{II} vier Hydroxokomplexe. MILIĆ und ĐURĐEVIĆ (1984) interpretierten ihre Messdaten mit der Existenz eines zweikernigen Komplexes $[\text{Fe}_2(\text{OH})_2]^{2+}$, für den es aber sonst keine Bestätigung gab. Die Hydroxokomplexbildung setzt dabei erst recht spät ein (um pH 8), so dass sie in sauren und neutralen Lösungen nicht betrachtet werden muss. Für den ersten Komplex FeOH^+ liegen aus den 1930er bis 1990er Jahren zahlreiche potentiometrische Untersuchungen vor. Nur wenige Arbeiten betrachteten auch pH-Bereiche, bei denen die anderen drei Komplexe auftreten (Tab. 4.3). Die bis Anfang der 1970er Jahre publizierten Daten wurden von BAES und MESMER (1976) kritisch ausgewertet. Die danach erschienenen Arbeiten beschränkten sich weitgehend auf den ersten Komplex. Nur die Untersuchung von TREMAINE und LEBLANC (1980) beschäftigte sich im Rahmen der Bestimmung der Löslichkeit von Magnetit mit dem zweiten und dritten Hydroxokomplex. Da ihre Messungen aber bei 100 – 300 °C durchgeführt wurden, sind die für 25 °C extrapolierten Komplexbildungskonstanten mit Vorsicht zu betrachten.

Die Löslichkeit von Magnetit wurde auch von ZIEMNIAK et al. (1994) untersucht, diesmal aber bei 21 – 288 °C. Die abgeleitete Konstante $\beta_1 = -8,95$ erscheint etwas zu niedrig, β_2 stimmt mit BAES und MESMER (1976) gut überein, β_3 liegt mit 32,6 etwas höher. Somit liegen für Ionenstärke Null für den Komplex $[\text{Fe}(\text{OH})_3]^-$ nunmehr vier Messungen vor, deren Mittelwert mit -32,0 um 1 über den von Baes und Mesmer vorgeschlagenen Wert liegt. Dieser Wert wird übernommen, sonst werden die Konstanten von BAES und MESMER (1976) beibehalten.

Tab. 4.3 Früher bestimmte, nicht bezüglich Aktivitäten korrigierte, molale Bildungskonstanten ($\log \beta_{m,n}$) von Eisen(II)hydroxokomplexen bei 25 °C; Bildungsreaktion $m \text{Fe}^{2+} + n \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons [\text{Fe}_m(\text{OH})_n]^{2m-n} + n \text{H}^+$

Medium	$[\text{FeOH}]^+$	$[\text{Fe}(\text{OH})_2]^0$	$[\text{Fe}(\text{OH})_3]^-$	$[\text{Fe}(\text{OH})_4]^{2-}$	Methode	Quelle und Bemerkungen
	$\beta_{1,1}$	$\beta_{1,2}$	$\beta_{1,3}$	$\beta_{1,4}$		
I→0	-5,9				pot.	LINDSTRAND (1939) zit. in HEDSTRÖM (1952)
1 M NaClO ₄	-9,5 ±0,2				pot.	HEDSTRÖM (1952)
I→0			-31,9	-46	Lösl.	GAYER und WOOTNER (1956) neu ausgewertet durch BAES und MESMER (1976)
0,5 – 2,0 M NaClO ₄	-6,74				pot.	BOLZAN und ARVIA (1963)
I = 0,09	-2,39				photom.	PAL'ČEVSKIJ und JAKUBOV (1963)
„sehr verdünnt“	-9,5					MOROZUMI und POSEY (1967)
2M NaClO ₄	-8,3		-34			EHRENFREUND und LEIBENGUTH (1970a,b)
„sehr verdünnt“	-9,3 ± 0,5	-20,5 ±1,0	-29,4 ±1,2			SWEETON und BAES (1970)
0,003 m FeCl ₂	-9,49 ± 0,08					MESMER (1971)
I→0	-9,5±0,1	-20,6	-31	-46	krit.	BAES und MESMER (1976)
I→0	-9,2±0,1					JOHNSON und BAUMANN (1978)
var. (100-300 °C). Extrapoliert → 25 °C	-10,2 ±0,8	-21,5 ±0,2	-34,3 ±0,3		Lösl.	TREMAINE und LEBLANC (1980)
3M NaCl	-4,89 ±0,29) ¹			pot.	MILIĆ und ĐURĐEVIĆ (1984)
I→0	-9,63 ±0,01				Leitf./Lösl.	BOHNSACK (1988)
I→0	-8,95	-20,37	-32,61		Lösl.	ZIEMNIAK et al. (1994) Umgerechnet aus ΔG (diese Arbeit)
I→0	-9,5±0,1	-20,6	-32,0	-46		Empfohlene Werte

)¹ außerdem $\log \beta_{2,2} = -5,89 \pm 0,39$

4.4 Fe(II)-Carbonatkomplexe

Die Eisen(II)carbonatkomplexe gehören zu den nur wenig untersuchten Fe(II)-Spezies. Die erste experimentelle Bestimmung der Bildung von $[\text{FeCO}_3]^0$ und $[\text{Fe}(\text{CO}_3)_2]^{2-}$ erfolgte erst durch BRUNO et al. (1992b) und nur durch SILVA et al. (2002) erfolgte die einzige weitere Arbeit. Die Komplexbildungskonstante β_1 ist vielfach auch abgeschätzt worden, doch sollte den experimentellen Daten der Vorzug gegeben werden. Die beiden Werte von SILVA et al. (2002) sowie BRUNO et al. (1992b) unterscheiden sich deutlich. Beide Untersuchungen beruhen auf der Auswertung von Löslichkeitsmessungen an Siderit. Obwohl in beiden Fällen fast die gleiche Löslichkeitskonstante gefunden wurde, liegen die berechneten Komplexbildungskonstanten um 0,8 log-Einheiten auseinander. Es kann anhand der vorliegenden Messwerte nicht entschieden werden, welchem Wert der Vorzug zu geben ist, als Mittelwert wird daher

$$\log \beta_1 = 5,9 \pm 0,6$$

festgesetzt. Für die Komplexbildungskonstante für $[\text{Fe}(\text{CO}_3)_2]^{2-}$ wird der (einzige) Wert von BRUNO et al. (1992b) übernommen. Die Existenz eines Hydrogencarbonatkomplexes wurde von BRUNO et al. (1992b) bezweifelt. Ihre Messungen bei pH 6-9 waren inkompatibel mit einem solchen Komplex.

Die einzige experimentelle Arbeit, in der FeHCO_3^+ gefunden wurde (JOHNSON und BAUMAN, 1978), betrachtete den pH-Raum 4,9 – 5,4, war aber durch fehlende Konvergenz zwischen den einzelnen Messreihen gekennzeichnet. Die Autoren wiesen darauf hin, dass die Messwerte prinzipiell auch durch einen Komplex $[\text{FeCO}_3]^0$ erklärt werden könnten, jedoch war auch hierzu keine definitive Aussage möglich. Angesichts der Unsicherheiten, wird für den Komplex FeHCO_3^+ keine Komplexbildungskonstante empfohlen. Ein weiterer Wert von FOUILLAC und CRIAUD (1984) entstammt einer Abschätzung.

Ein basischer Komplex $[\text{FeCO}_3(\text{OH})]^-$ wurde von KING (1998) aus den Daten von BRUNO et al. (1992b) abgeleitet:

$$\log \beta_{1,1,1} = 9,97$$

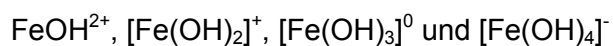
Allerdings findet sich sonst in der Literatur kein Hinweis auf eine solche Verbindung, so dass auf eine Verwendung verzichtet wird.

Tab. 4.4 Früher bestimmte, nicht bezüglich Aktivitäten korrigierte, molale Bildungskonstanten ($\log \beta_{m,n}$) von Eisen(II)carbonatkomplexen bei 25 °C. Bildungsreaktion $m \text{Fe}^{2+} + n \text{CO}_3^{2-} \rightleftharpoons [\text{Fe}_m(\text{CO}_3)_n]^{2m-2n}$ bzw. $m \text{Fe}^{2+} + n \text{HCO}_3^- \rightleftharpoons [\text{Fe}_m(\text{HCO}_3)_n]^{2m-n}$

Medium	$[\text{FeCO}_3]^0$	$[\text{Fe}(\text{CO}_3)_2]^{2-}$	FeHCO_3^+	Methode	Quelle und Bemerkungen
	$\beta_{1,1}$	$\beta_{1,2}$	$\beta_{1,H1}$		
I→0	≤5			Lösl.	SINGER und STUMM (1970)
I→0	4			kalk.	SEREBRENNIKOV (1977)
I→0			1-1,5	pot.	JOHNSON und BAUMANN (1978)
I→0	4,73		1,4	kalk.	FOUILLAC und CRIAUD (1984)
1M NaClO4	4,13±0,17	5,7±0,16		Lösl.	BRUNO et al. (1992b)
I→0	5,5±0,2	7,1±0,2		Lösl..	BRUNO et al. (1992b)
I→0	5,67	7,45			KING (1998) Neuauswertung der Daten von BRUNO et al. (1992b)
I→0 (NaCl 0,1-5,5)	6,3±0,2				SILVA et al. (2002)
I→0	5,9±0,6	7,1±0,2			Empfohlene Werte

4.5 Fe(III)-Hydroxokomplexe

Die Komplexbildung des Fe^{3+} -Ions mit Hydroxid ist vielfach untersucht worden (Tab. 4.5). Die Ergebnisse stimmen darin überein, dass es vier einkernige Hydroxokomplexe



gibt.

Nur PERERA und HEFTER (2003) interpretieren ihre UV-Messungen so, dass bereits ab pH 10 die Komplexe $[\text{Fe}(\text{OH})_5]^{2-}$ und $[\text{Fe}(\text{OH})_6]^{3-}$ auftreten. Diese Ergebnisse sind nicht kompatibel mit anderen Messungen bei hohen pH-Werten.

Die Analyse der Messspektren erfolgte von PERERA und HEFTER (2003) nach einer faktoranalytischen Spektrentrennung und Abschätzung von Einzelspektren für einzelne Fe(III)-Spezies. Die berechneten Spektren für die Komplexe mit 2 bis 5 OH⁻-Gruppen sind sehr unstrukturiert und unterscheiden sich kaum. Es ist anzunehmen, dass sie linear abhängig sind und in Wirklichkeit nur auf 1 bis 2 linear unabhängigen Komponenten (= Spezies) beruhen. Die Spezies $[\text{Fe}(\text{OH})_5]^{2-}$ und $[\text{Fe}(\text{OH})_6]^{3-}$ werden daher verworfen. Zusätzlich zu den einkernigen Komplexen wurden einige mehrkernige Komplexe gefunden: $[\text{Fe}_2(\text{OH})_2]^{2+}$, $[\text{Fe}_3(\text{OH})_4]^{2+}$

Sie traten nur bei der Titration saurer Lösungen mit verhältnismäßig hohen Eisenkonzentrationen auf. Inwieweit diese Spezies relevant sind, ist zweifelhaft. LIU und MILLERO (2002) konnten die Löslichkeit von $\text{Fe}(\text{OH})_3$ im pH-Bereich 2-10 in Meerwasser ohne diese mehrkernigen Komplexe modellieren. Dies wurde auch schon von KHOE et al. (1986) bestätigt. In Lösungen mit $2 \cdot 10^{-4}$ mol/l Fe^{3+} sind die polynuklearen Komplexe völlig bedeutungslos, während sie bei $2 \cdot 10^{-2}$ mol/l ab pH 2,5 vorherrschend sind. In den meisten Fällen sollten die Fe^{3+} -Konzentrationen niedriger und der pH höher sein. Es wäre aber zu prüfen, ob in sauren Grubenwässern ggf. solche Verhältnisse auftreten könnten. Für Rechnungen in solchen Systemen sollten die mehrkernigen Komplexe einbezogen werden.

ZVYAGINTSEV und LOPATTO (1961) beobachteten bei der Titration von $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$ -Lösungen mit NaOH die Bildung eines Komplexes $[\text{Fe}_4\text{O}_3(\text{OH})_5]^+$, der feste Phasen mit NO_3^- , ClO_4^- und NO_2^- bildet. Abgesehen von diesem Befund gibt es keine weiteren Hinweise auf einen solchen Komplex.

SPIRO et al. (1966) fanden bei der Titration von 0,3 M $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ -Lösungen im Bodenkörper zwischen 0,5 und 0,7 NO_3 je Fe. Er steht im Gleichgewicht mit einer Lösung, die polymerisierte Kationen des Typs $[\text{Fe}(\text{OH})_x^{(3-x)}]_n$ enthält, wobei n bis 900 gehen kann. Lösungen mit diesen Verbindungen (Sole) sind klar und dauerhaft (kinetisch) stabil. Eine thermodynamische Modellierung ist derzeit aber nicht möglich.

[Fe(OH)]⁺

Die Komplexbildungskonstanten für diesen wie auch andere Hydroxokomplexe wurden von BAES und MESMER (1976) erstmals kritisch ausgewertet. Vieler der dortigen Werte wurden später auch bei anderen Arbeiten wiedergefunden. Das trifft besonders auf den ersten Komplex Fe(OH)^+ zu. Eine erneute Auswertung der auf Ionenstärke Null extrapolierten Messdaten führte zu $\beta_{1,1} = -2,18 \pm 0,02$ (BAES und MESMER: 2,19). Dabei wurden die deutlich abweichenden Werte von LAMB und JACQUES (1938a,b: -2,61) sowie SALVATORE und VASCA (1990: -1,98) nicht berücksichtigt. Die Ergebnisse von LIU und MILLERO (1999) wurden von MILLERO und PIERROT (2007) revidiert. Nur letztere flossen in die Mittelwertbildung ein.

[Fe(OH)₂]⁺

Es ist durch mehrere Autoren versucht worden, die Stabilität dieses Komplexes zu untersuchen (MILBURN, 1957; PERRIN, 1959; BYRNE und KESTER, 1976b, 1978, 1981). Das Schlüsselproblem ist, dass sich der Komplex erst bei pH-Werten bildet, bei der die Löslichkeit von Fe(OH)_3 so klein wird, dass sowohl potentiometrische als auch spektrophotometrische Methoden kaum noch anwendbar sind. Nach KNIGHT und SYLVA (1975) unterscheiden sich die Spektren von FeOH^{2+} und Fe(OH)_2^+ zudem kaum, so dass eine getrennte spektrophotometrische Auswertung kaum noch möglich ist.

BYRNE und LUO (2000) oder BYRNE et al. (2005) konnten zeigen, dass alle bislang aus potentiometrischen Messungen abgeleiteten Werte für Bildungskonstante des zweiten Komplexes auf jeweils einzelnen Messpunkten um pH 4 beruhen, bei denen Fe(OH)^{2+} nur eine untergeordnete Spezies darstellt. Die bisherigen Ableitungen erwiesen sich als sehr wenig robust, so dass derzeit bestenfalls eine Obergrenze der Stabilität festgelegt werden kann.

Besser eignen sich Löslichkeitsversuche mit Eisen(III)hydroxid (z. B. BYRNE und KESTER, 1976a; LIU und MILLERO, 1999) oder Magnetit (z. B. ZIEMNIAK et al., 1994), da $[\text{Fe(OH)}_2]^+$ in schwach sauren Lösungen die löslichkeitsbestimmende Spezies ist. Doch auch hier weichen die bestimmten Werte für $\log \beta_{1,2}$ weiterhin stark voneinander ab und bewegen sich im Bereich zwischen -5,7 und -7,0.

Besonders BYRNE und Luo. (2000) wiesen darauf hin, dass -5,7 ein eher zu hoher Wert sei und der tatsächliche niedriger liegen müsste. Eine abschließende Bewertung ist

derzeit nicht möglich, so dass für $\log \beta_{1,2}$ eine konservative Abschätzung mit großer Unsicherheit gelten muss:

$$\log \beta_{1,2} = 6,4 \pm 0,7$$

[Fe(OH)₃]⁰

Im Bereich zwischen etwa pH 6 und pH10 laufen die Löslichkeitskurven von Fe(OH)₃ durch ein flaches Plateau, dem das Prädominanzgebiet des neutralen Komplexes [Fe(OH)₃]⁰ zugeordnet werden kann (LENGWEILER et al., 1961a,b). Bei der Untersuchung der Löslichkeit von Fe(OH)₃ treten generell folgende kritische Probleme auf:

1. Die Lösung muss quantitativ vom Bodenkörper getrennt werden. Die Partikel können aber so klein sein, dass sie sogar Dialysemembranen durchqueren → Überbefunde
2. Aus der abgetrennten Lösung kann Fe³⁺ durch Adsorption schnell entfernt werden → Unterbefunde
3. Der Feststoff muss eindeutig charakterisierbar sein. Seine Löslichkeit hängt von der Partikelgrößenverteilung ab, dieser wiederum vom pH-Wert (LENGWEILER et al. 1961a,b) → Fehlbefunde für abgeleitete Komplexbildungskonstante

Bis zur Auswertung von BAES und MESMER (1976) war der einzige verfügbare Wert von LENGWEILER et al. (1961a, b), woraus BAES und MESMER (1976) einen Wert von $\log \beta_{1,3} < -12$ ableiteten. ZIEMNIAK et al. (1994) bestimmten aus Löslichkeitsmessungen an Magnetit einen Wert von umgerechnet -12,32. MILLERO und PIERROT (2007) ermittelten aus eigenen Messungen und aus der Neuauswertung von LIU und MILLERO (1999) -13.

Aus diesen Informationen lässt sich eine Komplexbildungskonstante von

$$\log \beta_{1,3} = -12,7 \pm 0,4$$

ableiten.

Hingegen fand STEFÁNSSON (2007) aufgrund von Löslichkeitsmessungen, dass die Konstante kleiner als -14,3 (der auch von LIU und MILLERO 1999 angegebene Wert)

sein müsse. Der Komplex $[\text{Fe}(\text{OH})_3]^0$ war auch aufgrund von photometrischen Messungen bei keinem pH-Wert dominant. Eine genauere Durchsicht der Löslichkeitsmessungen von Stefánsson (2007) in 0,01 M NaClO_4 wie auch von LIU und MILLERO (1999) in 0,7 M NaCl lässt den Schluss zu, dass sich die pH-abhängige Änderung der Löslichkeit von Ferrihydrite und anderen Eisen(III)oxohydroxiden auch gänzlich ohne Annahme eines neutralen Komplexes $[\text{Fe}(\text{OH})_3]^0$ beschreiben ließe. Wir setzen daher die Komplexbildungskonstante $\log \beta_3$ in Übereinstimmung mit Stefánsson (2007) auf $<14,3$.

$[\text{Fe}(\text{OH})_4]^-$

Die Auswertung kann sich hier nur auf wenige Messungen stützen. BAES und MESMER (1976) extrapolierten die Messergebnisse von LENGWEILER et al. (1961a,b: Löslichkeitsmessungen) auf Ionenstärke Null und erhielten für $\log \beta_{1,4}$ einen Wert von $-21,6 \pm 0,2$. ZIEMNIAK et al. (1994) erhielten bei der Untersuchung der Löslichkeit von Magnetit umgerechnet $-21,91$, MILLERO und PIERROT (2007) erhielten auf Basis der Messungen von LUO und Millero (1999) $-22,3$. Hieraus ergibt sich ein Mittelwert von

$$\log \beta_{1,4} = -22,0 \pm 0,3$$

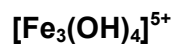
ClAVATTA und GRIMALDI (1975), die die Fällung von Eisen(III)hydroxid bei hohen Eisenkonzentrationen beobachteten, begründeten die von -3 abweichende Steilheit der Löslichkeitskurve (2,833) mit dem Auftreten einer Spezies $[\text{Fe}_{12}(\text{OH})_{34}]^{2+}$.

$[\text{Fe}_2(\text{OH})_2]^{4+}$

Potentiometrische Messungen zu diesem Komplex sind verhältnismäßig zahlreich. Jedoch finden sich zeitlich nach BAES und MESMER (1976) keine Extrapolationen mehr, die von dem dort bestimmten Wert von

$$\log \beta_{2,2} = -2,95 \pm 0,05$$

wesentlich abweichen. Der Wert wird daher beibehalten.



Die gleiche Beobachtung trifft auch auf [Fe₃(OH)₄]⁵⁺ zu. Der Wert von BAES und MESMER (1976)

$$\log \beta_{3,4} = -6,3 \pm 0,1$$

hat weiter Bestand.

Tab. 4.5 Konstanten (log β) für die Komplexbildung von Eisen(III)hydroxokomplexen bei 25 °C. Bildungsreaktion $m \text{Fe}^{3+} + n \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons [\text{Fe}_m(\text{OH})_n]^{3m-n} + n \text{H}^+$

Medium	$[\text{FeOH}]^{2+}$	$[\text{Fe}(\text{OH})_2]^+$	$[\text{Fe}(\text{OH})_3]^0$	$[\text{Fe}(\text{OH})_4]^-$	$[\text{Fe}_2(\text{OH})_2]^{4+}$	$[\text{Fe}_3(\text{OH})_4]^{5+}$	Me- thode	Quelle und Bemer- kungen
	$\beta_{1,1}$	$\beta_{1,2}$	$\beta_{1,3}$	$\beta_{1,4}$	$\beta_{2,2}$	$\beta_{3,4}$		
0,025-0,0003 FeCl_3	-2,6						Leitf.	BJERRUM (1907)
I→0	-2,22 ±0,04						pot.	BRAY und HERSHEY (1934)
I→0	-2,61	-7,3					pot.	LAMB und JACQUES (1938a,b)
0,03 M $\text{FeNH}_4(\text{SO}_4)_2$	-2,90	-6,28					pot.	ARDEN (1951)
I→0	-2,19 ± 0,03						photom.	SIDDALL und VOSBURGH (1951)
3 M NaClO_4	-3,05	-6,33			-2,96	-5,77	pot.	HEDSTRÖM (1952), Nach BYRNE et al. (2005) ist Wert für β_1 und β_2 nicht robust
0,5 M NaClO_4	-2,72						?	TSAO (1952) in BAES und MESMER (1976)
0,5 M NaClO_4	-2,80						photom.	WILSON und TAUBE (1952)
0,001 M $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$	-3,18	-7,43					Leitf.	ITO und YUI (1953)
I→0	-2,17				-2,88		photom.	MILBURN und VOSBURGH (1955)
I→0	-2,17				-2,85		photom.	MILBURN (1957)
I→0		-5,76	-9,38				pot.	LAPTEVA (1958) Neu ausgewertet von MATTOO (1960)
1 M NaClO_4 20 °C	-2,64	-5,85			-2,65		pot.	PERRIN (1959).
1 M 20 °C	-2,83						pot.	PERRIN (1959). Neu ausgewertet durch BYRNE et al. (2000) ohne Messwert bei höchstem pH.
I = 0,0236	-2,52						photm.	SYKES (1959)
3 M NaClO_4				$-22,7)^5$ $-22,2)^6$			Lösl.	SCHINDLER et al. (1963); LENGWEILER (1961a,b)
0,1 M $(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+})\text{ClO}_4$	-3,18	-6,22			$-2,89)^4$		pot.	ROPARS et al. (1968)
0,25 M NaClO_4	-2,66				-2,56		photom.	BEHAR und STEIN (1969)
3 M NaClO_4	-2,92 ±0,03				-2,89 ±0,01		pot.	PAL'ČEVSKIJ und WANG (1974)
3 M NaClO_4	-3,1 ± 0,2				-2,8 ±0,3) ¹	pot.	CIAVATTA und GRIMALDI (1975)
0,1 M NaClO_4	-2,54				-3,1		photom.	KNIGHT und Sylva (1975)

Tab. 4.6 Konstanten (log β) für die Komplexbildung von Eisen(III)hydroxokomplexen bei 25 °C. Bildungsreaktion $m \text{Fe}^{3+} + n \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons [\text{Fe}_m(\text{OH})_n]^{3m-n} + n \text{H}^+$. (Forts. I)

Medium	$[\text{FeOH}]^{2+}$	$[\text{Fe}(\text{OH})_2]^+$	$[\text{Fe}(\text{OH})_3]^0$	$[\text{Fe}(\text{OH})_4]^-$	$[\text{Fe}_2(\text{OH})_2]^{4+}$	$[\text{Fe}_3(\text{OH})_4]^{5+}$	Methode	Quelle und Bemerkungen
	$\beta_{1,1}$	$\beta_{1,2}$	$\beta_{1,3}$	$\beta_{1,4}$	$\beta_{2,2}$	$\beta_{3,4}$		
Meerwasser		≤ -7	$\leq -13,6$				photom.	BYRNE und KESTER (1976a)
0,68 m NaClO_4	-2,71	-7,07					pot.	BYRNE und KESTER (1976b)
I \rightarrow 0	-2,19	-5,67	< -12	-21,6 \pm 0,2	-2,95	-6,3	krit.	BAES und MESMER (1976) $\beta_{1,3}$ aus LENGWEILER et al. (1961a,b)
2,67 M NaClO_4	-2,92	-5,7			-3,22		photom.	SAPIESZKO et al. (1977)
I \rightarrow 0	-2,18 \pm 0,02						photom.	ZOTOV und KOTOVA (1979)
0,68 m NaClO_4	-2,72 \pm 0,01	-8,6 \pm 0,15					photom.	BYRNE und KESTER (1978)
0,68 mM NaCl	-2,71	≤ -7					photom.	BYRNE und KESTER (1981)
3 M NaCl	-3,82 \pm 0,22				-4,02 \pm 0,18		pot.	MILIĆ und ĐURĐEVIĆ (1985)
1 M NaClO_4	-2,73	-6,29			-3,2		pot.	KHOE et al. (1986)
1 M KNO_3	-2,77	-6,61			-3,22	-6,98	pot.	KHOE et al. (1986)
1 M KCl	-3,21	-6,73			-4,07	-7,58	pot.	KHOE et al. (1986)
3 M NaCl	-4,20 \pm 0,22				-4,45 \pm 0,08		pot.	MILIĆ et al. (1989)
I \rightarrow 0 (NaClO_4)	-1,98 \pm 0,02	-4,52 \pm 0,12			-2,86 \pm 0,02		pot.	SALVATORE und VASCA (1990)
Meerwasser 20 °C			-13,7 \pm 0,1				Lösl.	KUMA et al. (1992)
I \rightarrow 0	-2,2 \pm 0,02	-5,7			-2,91) ²	pot.	DANIELE et al. (1994)
I \rightarrow 0	-2,15	-5,64	-12,32	-21,91			Lösl.	ZIEMNIAK et al. (1994) Umgerechnet aus ΔG (diese Arbeit) $\beta_{1,1}$ und $\beta_{1,2}$ aus BAES und MESMER (1976)
I \rightarrow 0	-2,20	-5,54	-11,8	-21,6			krit.	MILLERO et al. (1995)
0,68 m NaClO_4	-2,754	≤ -7					pot.	SOLI und BYRNE (1996)
0,7 M				-22,7 \pm 0,1			Lösl.	KUMA et al. (1996)
I \rightarrow 0				-22,27			kalk.	DIKONOV ET AL. (1999) auf der Basis von LENGWEILER et al. (1961a,b)

Tab. 4.7 Konstanten (log β) für die Komplexbildung von Eisen(III)hydroxokomplexen bei 25 °C. Bildungsreaktion $m \text{Fe}^{3+} + n \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons [\text{Fe}_m(\text{OH})_n]^{3m-n} + n \text{H}^+$. (Forts. II)

Medium	$[\text{FeOH}]^{2+}$	$[\text{Fe}(\text{OH})_2]^+$	$[\text{Fe}(\text{OH})_3]^0$	$[\text{Fe}(\text{OH})_4]^-$	$[\text{Fe}_2(\text{OH})_2]^{4+}$	$[\text{Fe}_3(\text{OH})_4]^{5+}$	Methode	Quelle und Bemerkungen
	$\beta_{1,1}$	$\beta_{1,2}$	$\beta_{1,3}$	$\beta_{1,4}$	$\beta_{2,2}$	$\beta_{3,4}$		
I→0 (NaCl)	-2,1 ± 0,03	-6,3 ± 0,1	-14,3 ± 0,6	-22,3 ± 0,2			Lösl.	LIU und MILLERO (1999)
0,7 M NaCl		-6,8						LIU und MILLERO (1999), neu ausgewertet durch BYRNE et al. (2000) mit Bodenkörper $\text{Fe}(\text{OH})_{2,3}\text{Cl}_{0,3}$
I = 1 NaClO_4	-2,66	-7,0	-12,5	-20,7) ³			photom.	PERERA und HEFTER (2003)
0,7 M Meerwasser		-6,4 ±0,15	-15,1 ±0,8	-22,7 ±0,08			Ads.	SUNDA und HUNTSMAN (2003)
I→0	-2,18						pot.	BYRNE et al. (2005)
I = 0,7 - 3 M		≤ -7						BYRNE et al. (2005) nach Feststellung, dass bisherige Messungen wenig sensitiv. Spezies unter den meisten Versuchsbedingungen nur wenig vorhanden
I→0	-2,18	-6,9	-13	-22,3				MILLERO und PIERROT (2007) z.T. auf Basis Neuauswertung Liu und Millero (1999)
I→0	-2,19 ± 0,02	-5,76 ± 0,06	< -14,30 ± 0,32	-21,71 ± 0,24	-2,92 ± 0,02			STEFÁNSSON (2007)
0	-2,18 ± 0,01						photom.	STEFÁNSSON und STEWARD (2008)
I→0	-2,18 ±0,02	-6,4 ±0,7	< -14,3	-21,9 ±0,4	-2,95 ±0,05	-6,3 ±0,1		Empfohlene Werte (auf der Basis der fett gekennzeichneten Literaturwerte)

¹ zusätzlich wurde ein Komplex $[\text{Fe}_{12}(\text{OH})_{34}]^{2+}$ postuliert mit $\beta_{34,12} = -46,1 \pm 0,3$

² dito mit $\beta_{34,12} = -48,9 \pm 0,2$

³ zusätzlich wurden $[\text{Fe}(\text{OH})_5]^{2-}$ und $[\text{Fe}(\text{OH})_6]^{3-}$ postuliert mit $\log \beta_{1,5} = -30,8$ und $\log \beta_{1,6} = -43,4$

⁴ zusätzlich wurden $[\text{Fe}_2(\text{OH})]^{2-}$ postuliert mit $\log \beta_{2,1} = -1,17$

⁵ Versuche mit „aktivem“ und „inaktivem“ $\text{Fe}(\text{OH})_3$

⁶ Versuche mit $\alpha\text{-FeOOH}$

Ionenwechselwirkungskoeffizienten für Hydroxokomplexe

MILLERO und PIERROT (2007) unternahmen den Versuch die vorliegenden Messungen der Hydroxokomplexbildung hinsichtlich Ionenwechselwirkungskoeffizienten auszuwerten. Dabei wurde die Chlorokomplexbildung nicht berücksichtigt und Messungen in NaClO_4 und NaCl -Lösungen gemeinsam ausgewertet. Das präsentierte Modell wurde in EQ3/6 implementiert, erzeugte aber unsinnige Werte zur Löslichkeit von $\text{Fe}(\text{OH})_3$ in NaCl -Lösungen. Ein Blick in die Originalpublikation bestätigt die Vermutung, dass bei der Auswertung durch MILLERO und PIERROT (2007) ein Fehler unterlaufen sein muss. So erreicht der Aktivitätskoeffizient von $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$ über den ganzen NaCl -Konzentrationsbereich stark positive Werte, während der Aktivitätskoeffizient des einfach geladenen Ions $[\text{Fe}(\text{OH})_4]^-$ schon bei Ionenstärke $I = 1$ auf 10^{-4} absinkt. Das widerspricht den Erfahrungen mit anderen einfach geladenen Ionen. Wir gehen davon aus, dass die Datenbasis für eine Pitzer-Koeffizienten-Auswertung der Wechselwirkungen zwischen Eisen(III)-Komplexen und Cl^-/Na^+ noch immer sehr schwach ist und insbesondere bei $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$ wie auch bei anderen Komplexen keine volle Parametrisierung mit bis zu vier Pitzerkoeffizienten je Wechselwirkung (wie bei MILLERO und PIERROT, 2007) erlaubt ist.

4.5.1 Chlorohydroxo-Komplexe

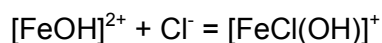
Angesichts der großen Affinität von Fe^{3+} zu OH^- ist davon auszugehen, dass bei hohen Chloridkonzentrationen sowohl Chlorid als auch Hydroxid an Fe^{3+} angelagert werden. Gemischte Chlorohydroxokomplexe sind jedoch bislang nur wenig untersucht worden, die Ergebnisse sind zudem recht unterschiedlich. So fanden BYRNE und KESTER (1981) für den einfachsten gemischten Komplex $[\text{FeCl}(\text{OH})]^+$ eine ca. 200 mal kleinere Bildungskonstante als KOREN und PERLMUTTER-HAYMAN (1972) (Tab. 4.8). Nimmt man den von BYRNE und KESTER (1981) gefundenen Wert für die Reaktion



so ist diese nur wenig größer als



Für die Reaktion



müsste dann gelten:

$$\log K = -1,03 \text{ bzw. } K = 0,093$$

Erst bei einer Chlorid-Aktivität von 10 wäre das Verhältnis zwischen $[\text{FeOH}]^{2+}$ und $[\text{FeCl}(\text{OH})]^+$ etwa Eins. Die Bildung des gemischten Chloro-Hydroxokomplexes wäre also nur bei sehr hohen Chloridkonzentrationen geringfügig relevant. Eine Berücksichtigung dieses Komplexes wird vorläufig nicht empfohlen.

Tab. 4.8 Konstanten für die Bildung von Eisen(III)chlorohydroxokomplexen bei 25 °C; Bildungsreaktion $m \text{Fe}^{3+} + n \text{Cl}^- + k \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons [\text{Fe}_m\text{Cl}_n(\text{OH})_k]^{3m-n-k} + k \text{H}^+$

Medium	$\log \beta_{1,1,1}$	Methode	Quelle und Bemerkungen
$I \sim 0,4$	-1,44	Kinetik	KOREN und PERLMUTTER-HAYMAN (1972) neu ausgewertet durch BYRNE und KESTER (1981)
0,68 m NaCl	-3,74	photom.	BYRNE und KESTER (1981)

4.5.1 Hydroxo-Sulfato-Komplexe

Bislang liegen keine experimentellen Daten zu gemischten Hydroxo-Sulfato-Komplexen vor. Den einzigen Anhaltspunkt liefert eine Abschätzung von STIPP (1990), der die Daten von den analogen Thiocyanatohydroxokomplexen übertragen hat (Tab. 4.9). Angesichts der Schwierigkeiten, die schon bei Chlorhydroxokomplexen auftraten, wird eine Verwendung dieses Wertes nicht empfohlen.

Tab. 4.9 Konstanten für die Bildung von von Eisen(III)hydroxo-sulfato-komplexen bei 25 °C; Bildungsreaktion $m \text{Fe}^{3+} + n \text{SO}_4^{2-} + k \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons [\text{Fe}_m(\text{OH})_k(\text{SO}_4)_n]^{3m-2n-k} + k \text{H}^+$

Medium	$[\text{Fe}(\text{OH})\text{SO}_4]^0$	$[\text{Fe}(\text{OH})_2\text{SO}_4]^-$	Methode	Quelle und Bemerkungen
	$\log \beta_{1,1,1}$	$\log \beta_{1,2,1}$		
I = 0	-0,11	4,89	Analogie	STIPP (1990)

4.6 Fe(III)-Carbonato-Komplexe

Eisen(III)carbonatkomplexe wurden bislang nur von BRUNO et al. (1992a, b) untersucht. Sie deuteten ihre Löslichkeitsdaten so, dass zwei Carbonatkomplexe und zusätzlich ein Carbonathydroxokomplex existieren. HUMMEL (2000) wies jedoch darauf hin, dass die Interpretation der Daten auch ohne einen solchen Komplex möglich ist. BRUNO und DURO (2000) werteten daraufhin die Experimente nochmals aus und fanden nun wesentlich höhere Komplexbildungskonstanten, da die eingesetzten Festphasen wahrscheinlich nicht löslichkeitsbestimmend waren, sondern metastabiles Ferrihydrit mit wesentlich größerer Löslichkeit. Wir übernehmen die in der PSI-NAGRA-Datenbasis gemachte Ableitung auf der Basis der Annahme, dass nicht Hämatit, sondern Ferrihydrit die löslichkeitsbestimmende Phase war.

Die Existenz eines Carbonathydroxokomplexes erscheint als nicht eindeutig bewiesen und wird daher zunächst nicht berücksichtigt.

Tab. 4.10 Konstanten für die Bildung von Eisen(III)carbonatokomplexen bei 25 °C.
 Bildungsreaktion $m \text{Fe}^{3+} + n \text{CO}_3^{2-} \rightleftharpoons [\text{Fe}_m(\text{CO}_3)_n]^{3m-2n}$ bzw. $m \text{Fe}^{3+} + n \text{CO}_3^{2-} + k \text{OH}^- \rightleftharpoons [\text{Fe}_m(\text{CO}_3)_n(\text{OH})_k]^{3m-2n-k}$

Medium	$[\text{FeCO}_3]^+$	$[\text{Fe}(\text{CO}_3)_2]^-$	$[\text{Fe}(\text{OH})\text{CO}_3]^0$	Me- thode	Quelle und Bemerkungen
	$\log \beta_{1,1}$	$\log \beta_{1,2}$	$\log \beta_{1,1,1}$		
I→0 (1M NaClO ₄)		7,4 ±0,11	-3,83	Lösl.	BRUNO et al. (1992a)
I→0		19,6	7,7		BRUNO und DURO (2000) damit die Werte von BRUNO et al. (1992) korrigierend
I→0		20-22			HUMMEL et al. (2002, PSI-NAGRA-Datenbasis) unter Annahme dass bei BRUNO et al. (1992a) Ferrihydrit die Löslichkeitsbestimmende Phase war
I→0		20-22			Empfohlener Wert

5 Die Löslichkeit eisenhaltiger Phasen

5.1 Fe(II)-Oxide und Hydroxide

In wässrigen Systemen tritt nur Eisen(II)hydroxid als Phase auf. Eisen(II)oxid ist rein schwer zu erhalten und disproportioniert unterhalb von 560 °C in Fe und Fe₃O₄. Es ist leicht oxidierbar und kommt daher in der Natur nicht vor (HOLLEMANN und WIEBERG, 1985).

Bei der Fällung von Fe²⁺ mit Basen fällt Fe(OH)₂ als weißer Niederschlag aus. Geringe Spuren von Fe³⁺ führen hingegen zu einem grünlichen Niederschlag größerer Stabilität (JOHNSON und BAUMAN, 1978). Die Literaturdaten zur Löslichkeit von Fe(OH)₂ wurden von FEITKNECHT und SCHINDLER (1963) und später sehr ausführlich von BOHNSACK (1987) diskutiert. Für eine praktisch vollständige Diskussion gerade der älteren Literatur wird auf letzteren Autor verwiesen.

Wie schon FEITKNECHT und SCHINDLER (1963) zeigten, muss zwischen frisch gefälltem und gealtertem Fe(OH)₂ unterschieden werden, deren Löslichkeiten sich deutlich unterscheiden. Als vorläufige Untergrenze können die potentiometrisch ermittelten Löslichkeitskonstanten von RANDALL und FRANSEN (1932: nach mehr als einem Jahr: log *K 13,16) sowie die Löslichkeitsergebnisse von LEUSSING und KOLTHOFF (1953) für ein einige Tage gealtertes Präparat angesehen werden (log *K=12,9). Weitere Untersuchungen an gealterten Proben lagen nicht vor, so dass ein Wert von

$$\log *K = 13,0 \pm 0,3$$

empfohlen wird (Tab. 5.1).

Die meisten Untersuchungen fanden an frischen Präparaten statt, z. B. an den Niederschlägen während einer pH-Titration. Offenbar hängen die beobachteten Löslichkeitsprodukte stark von den Bildungsbedingungen ab. BOHNSACK (1987) sah sich außerstande angesichts der breiten Schwankung der Literaturwerte einen Wert für log *K zu empfehlen. FEITKNECHT und SCHINDLER (1963) nannten auf der Basis der Messungen von OKA (1938) einen Wert von 14, wobei BOHNSACK (1987) noch einige Arbeiten mit höher gefundenen Löslichkeiten aufführt (bis 14,38). Die Untergrenze der bei Titrations gefundenen Löslichkeiten eigentlich frischer Präparate fällt mit der Löslichkeit gealterter Proben zusammen. Bohnsack beschreibt eine Anzahl von Einflussfaktoren, die

zu abweichenden Ergebnissen führen können. Hierzu gehört die Art des Gefäßmaterials (Glas, Quarz oder Eisen), $\text{Fe}(\text{OH})_2$ -Kolloide, Spurenbestandteile in den eingesetzten Reagenzien usw.

Angesichts dieser Schwierigkeiten und unter Berücksichtigung der a priori nicht bekannten Charakteristika des sich bildenden Niederschlags kann die Löslichkeitskonstante von frischem $\text{Fe}(\text{OH})_2$ derzeit nur mit einer großen Spannweite angegeben werden. Als Untergrenze dient dabei der Wert von 13,29 (REFAIT et al., 1999), als Obergrenze der von JOHNSON und BAUMANN (1978) ermittelte Wert von 13,61, so dass sich ergibt

$$\log *K = 13,5 \pm 0,2.$$

Tab. 5.1 Löslichkeitskonstante für $\text{Fe(OH)}_2 + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$

log *K	log *K _s (Medium) ¹	Medium / Methode	Präparat	Quelle
gealtertes Fe(OH) ₂				
13,16		I→0, pot.	Gealtert (> 1 a)	RANDALL und FRANSEN (1932)
12,85 ± 0,2		I→0, Lösl.	Gealtert (einige d)	LEUSSING und KOLTHOFF (1953)
12,9		I→0, krit.		FEITKNECHT und SCHINDLER (1963) Datum von LEUSSING und KOLTHOFF (1953)
12,85		I→0, krit.		BAES und MESMER (1976)
12,95		I→0, Lösl.	Gealtert (bis zu 119 d)	NEMER et al. (2011)
13,0 ± 0,3				Empfohlener Wert
frisches Fe(OH) ₂ (Auswahl)				
	14,21	I unklar, Lösl., pot.	unklar	PALMAER (1926)
	14,38	0,004 - 0,04 M FeSO ₄ , pot, 20°C.	Frisch gefällt, sulfathaltig	ARDEN (1950)
	14	„verdünnt“, pot.	Frisch gefällt	FEITKNECHT und SCHINDLER (1963) abgeschätzt aus Daten von OKA (1938)
12,18		I→0, Lösl.	?	DAUPHIN et al. (1963a,b)
13,61 ± 0,05		I→0, pot.	Frisch gefällt	JOHNSON und BAUMANN (1978)
13,38 ± 0,1		I→0, Lösl./Leitf.	Frisch gefällt	BOHNSACK (1988)
13,29		I→0	Frisch gefällt	REFAIT et al. (1999) Berechnet aus $\Delta G_f = -490 \text{ kJ/mol}$
13,5 ± 0,2				Empfohlener Wert

)¹

*K: Löslichkeitskonstante (Aktivitätsprodukt) für die angegebene Reaktion

*K_s: Löslichkeitsprodukt (Konzentrationsprodukt)

*K steht für die Reaktionsgleichung mit H⁺ als Reaktionspartner. K stände für die Reaktion mit OH⁻

5.2 FeCO_3 (Siderit)

Löslichkeitsmessungen für Siderit (FeCO_3) liegen von einer Reihe Autoren vor (Tab. 5.2). Ein Großteil der Messungen weist auf eine Löslichkeitskonstante $\log K$ um -11 hin. Jedoch fallen einige auch neuere Messungen mit deutlich höheren Löslichkeiten heraus (u. a. von SINGER und STUMM 1970 sowie JENSEN et al. 2002). Nach JENSEN et al. (2002) entsprechen die höheren Löslichkeiten frischen Präparaten. Nach ihren Untersuchungen bauen sich Übersättigungen bei der Fällung von Siderit nur sehr langsam ab. (selbst nach fast 500 Tagen war das nicht der Fall). Bei Auflösung wird das Gleichgewicht jedoch bereits nach 10-80 Tagen erreicht.

Für frische Präparate wird auf der Grundlage der Messungen von SMITH (1918), SINGER und STUMM (1970) sowie JENSEN et al. (2002) eine Löslichkeitskonstante von

$$\log K = -10,35 \pm 0,15$$

angenommen. Für kristalline, gealterte Phasen wird aus den in der Tabelle fett markierten Arbeiten ein Wert von

$$\log K = -11,0 \pm 0,1$$

ermittelt.

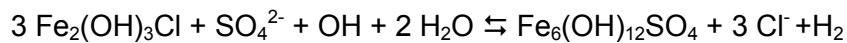
Tab. 5.2 Löslichkeitskonstante für FeCO_3 (Siderit) Reaktion $\text{FeCO}_{3(s)} \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+} + \text{CO}_3^{2-}$

log K	log K_s (Medium)	Medium / Methode	Quelle/Bemerkungen
Frische Niederschläge			
-8,71		Lösl. (50 °C)	REITERER et al. (1981) Umgerechnet aus $\Delta_f G_{298} = -159,90 \pm 0,11$ kcal/mol
-10,24	I→0	Lösl.	SINGER und STUMM (1970)
-10,43	I→0	Lösl. /feuchte Kristalle	JENSEN et al. (2002)
-10,46	I→0	Lösl. (30 °C)	SMITH (1918)
-10,55 ± 0,03		Krit.	LANGMUIR (1969)
-10,35 ± 0,15			Empfohlener Wert
Gealterte Niederschläge			
-10,765	I = 0,002	Lösl., gealtert bei 70 - 90 °C	GREENBERG und TOMSON (1992)
-10,8 ± 0,2	I→0	Lösl.	BRUNO et al. (1992b)
-10,9	I→0	Lösl.	SILVA et al. (2002)
-10,9 ± 0,4	I→0	Lösl. (NaCl)	BÉNÉZETH et al. (2009)
-10,9	I→0	kalk.	SUN et al. (2009); Neuauswertung von SILVA et al. (2002)
-11,03	I→0	Lösl./ getrocknete Kristalle	JENSEN et al. (2002)
-11,03 ± 0,26	I→0	Lösl. (FeSO_4)	PTACEK und BLOWES (1994)
-11,06 ± 0,13	I→0	Lösl. (Na_2SO_4)	PTACEK und REARDON (1992), PTACEK (1992)
-11,06 ± 0,13	I→0	(NaCl)	PTACEK und REARDON (1992), PTACEK (1992)
-11,0 ± 0,1			Empfohlener Wert

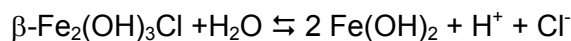
5.3 Basische Eisen(II)chloride, Eisen(II)carbonate und Eisen(II)sulfate

In der Literatur wird nur ein basisches Fe(II)chlorid beschrieben: Hibbingit mit der Formel $\beta\text{-Fe}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$. Es wird oft auf archäologischen Objekten beobachtet, bei denen Eisen in chloridhaltigen Lösungen aber unter Luftabschluss oxidiert wurde (STÄHL et al. 2003). Es bildet sich auch bei der Umsetzung von FeCl_2 -Lösungen mit NaOH, wobei als Zwischenstufe ein anderes, aber sehr kurzlebiges (<24h) basisches Chlorid entsteht, dessen Eigenschaften nicht bestimmt werden können (RÉMAZEILLES und REFAIT

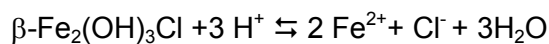
2008). In experimentellen Untersuchungen führt die Oxidation an der Luft zur Bildung von Akaganéit ($\beta\text{-Fe}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$), während Oxidation in wässriger Lösung Green Rust, GR1(Cl^-), erzeugt (RÉMAZEILLES und REFAIT 2008). GR1(Cl^-) wurde bislang jedoch nicht auf archäologischen Objekten gefunden. Bei Anwesenheit von Sulfat oxidiert Hibbingit unter Wasserstoffbildung zu Schwertmannit (NEMER et al. 2011):



Für das Gleichgewicht

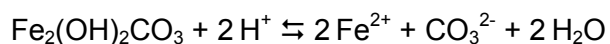


bestimmten RÉMAZEILLES und REFAIT (2008) eine Gleichgewichtskonstante in Höhe von $\log K = -7,97 \pm 0,15$. Hieraus lässt sich mit Hilfe der in 5.1 abgeleiteten Löslichkeitskonstante für gealterte $\text{Fe}(\text{OH})_2$ -Präparate ($\log^*K = 12,9 \pm 0,2$) für die Reaktion

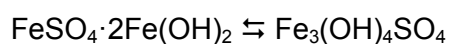


eine Löslichkeitskonstante in Höhe von \log^*K von $17,8 \pm 0,5$ ableiten. NEMER et al. (2011) untersuchten direkt dieses Gleichgewicht und fanden einem Wert von \log^*K von $17,12 \pm 0,15$. Da sich vorläufig nicht entscheiden lässt, welcher der beiden Arbeiten verlässlicher ist, wird für die Löslichkeitskonstante ein Wert von $17,6 \pm 0,6$ empfohlen.

Eine ähnliche Verbindung mit Carbonat - $\text{Fe}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$, welches eine ähnliche Struktur wie Malachit - $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ aufweist, ist ebenfalls seit längerem als Korrosionsprodukt von Stahl bekannt (RÉMAZEILLES und REFAIT 2009). Es wurde auch auf Meteoriten gefunden und erhielt den Mineralnamen Chukanovit. Zu dieser Verbindung ermittelten LEE und WILKIN (2010) eine Löslichkeitskonstante von $\log K = 1,56 \pm 0,5$ für die Reaktion



Weiterhin ist in der Literatur ein basisches Eisen(II)sulfat beschrieben:



Die Verbindung wurde von CHEJFEC und ROTINJAN (1954) auf der Basis von Titrationsergebnissen von GROMOV (1948) sowie AKSEL'RUD und FIALKOV (1950) abgeleitet und eine freie Reaktions- und Bildungsenthalpie berechnet (Tab. 5.4). Letztere findet sich in leicht geänderter Form bei VAN BREEMEN (1973). Interessant ist, dass weder GROMOV (1948) noch AKSEL'RUD und FIALKOV (1950) selbst die Bildung einer solchen Verbindung in Betracht gezogen haben. Es bleibt zweifelhaft, ob wirklich die benannte Phase entstanden ist, zumal ein analytischer Nachweis fehlt. Bei Modellierungen sollte sie vorläufig nicht verwendet werden.

Tab. 5.3 Löslichkeitskonstante für $\beta\text{-Fe}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$

log *K	Medium / Methode	Quelle/Bemerkungen
19,8 ± 1,4	Lösl., pot.	RÉMAZEILLES und REFAIT (2008). Daten für Gleichgewicht $\beta\text{-Fe}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ mit $\text{Fe}(\text{OH})_2$ (berechnet mit log K für $\text{Fe}(\text{OH})_2$ von BAES und MESMER (1976))

Tab. 5.4 Löslichkeitskonstanten für basisches Eisensulfat, $\text{Fe}_3(\text{OH})_4\text{SO}_4$

log *K	Medium / Methode	Quelle/Bemerkungen
21,38	Kalk. /pot.	CHEJFEC und ROTINJAN (1954) $\Delta G_R = -47,20$ kcal/mol auf der Grundlage von GROMOV (1948) sowie AKSEL'RUD und FIALKOV (1950)
25,08	kalk.	VAN BREEMEN (1973) $\Delta G_f = -435,8$ kcal/mol aus CHEJFEC und ROTINJAN (1954)

5.4 Fe(III)-Oxide und Hydroxide

5.4.1 Übersicht

Eisen(III) bildet eine große Reihe von Hydroxiden, Oxyhydroxiden und Oxiden (Tab. 5.5). Praktisch alle konnten nicht nur im Labor, sondern auch in der Natur beobachtet werden. Die Verbindungen unterscheiden sich durch ihre Struktur, ihren Wassergehalt und im Falle des Akaganéits auch durch ihre chemische Komposition. Eine Übersicht über die verschiedenen Verbindungen, ihre Herstellung und Eigenschaften

geben CORNELL und SCHWERTMANN (1996) sowie SCHWERTMANN und CORNELL (1991). Allen Verbindungen gemein ist die Eigenschaft in z. T. sehr kleinen Partikelgrößen bzw. sehr schlecht kristallisiert aufzutreten. Je nach Bildungsbedingungen und weiterer Geschichte kann die Löslichkeit in weiten Grenzen variieren. Zu den Löslichkeitsbeeinflussenden Faktoren gehören die Teilchengröße, die Kristallinität und der Einbau von Fremdionen. Zwar ist es in vielen Fällen möglich grobkristalline Präparate herzustellen und zu untersuchen, ihre Löslichkeiten stellen aber nur Grenzwerte der jeweiligen Verbindungen dar, die unter natürlichen Bedingungen nicht oder nur nach sehr langen Zeiträumen erreicht werden. Erschwert wird die thermodynamische Beschreibung zusätzlich durch den Umstand, dass viele Verbindungen in der Lage sind, andere Anionen als OH^- einzubinden, so dass sich die Löslichkeitseigenschaften weiter ändern. Zusammengefasst erscheint es als wenig sinnvoll, einen „besten“ Wert für die Löslichkeitskonstante ermitteln zu wollen. Falls möglich können Untersuchungen an grobkristallinen gealterten Proben als Anhaltspunkt dienen, für die praktische geochemische Modellierung sollten aber Bandbreiten angegeben werden, die das ganze Spektrum der möglicherweise auftretenden Kristallinitäten abbilden. Die folgende Darstellung von BERNAL et al. (1959) (Tab. 5.5) zeigt unter welchen Bedingungen die verschiedenen Eisenhydroxide und Eisenoxide gebildet werden. Besonders bemerkenswert ist die Existenz von Reaktionsketten. So führt die Oxidation von $\text{Fe}(\text{OH})_2$ zu $\delta\text{-FeOOH}$, das sich in $\alpha\text{-FeOOH}$ umwandeln kann und letztlich in $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ mündet. Ist die Ausgangssubstanz ein basisches Fe(II)-Salz so bildet sich Green Rust I, das mit oder ohne Zwischenschritt über Green Rust II zu $\gamma\text{-FeOOH}$ reagiert, das beim Erhitzen zu $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ umgewandelt werden kann. Nicht dargestellt ist die Bildung von Ferrihydrit aus Fe(III)-Lösungen. Es wandelt sich bei Lagerung unter Wasser in $\alpha\text{-FeOOH}$ und $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ um, wobei unter neutralen Bedingungen Hämatit überwiegt (SCHWERTMANN und MURAD 1983).

Die stabilsten Verbindungen der Reihe sind Hämatit ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) und Goethit ($\alpha\text{-FeOOH}$). Die Löslichkeitsverhältnisse von Goethit/Hämatit und Goethit/Lepidocrocit können sich unter natürlichen Bedingungen aufgrund von Partikelgrößeneffekten (unterschiedliches Kristallwachstum) umkehren. Die Kristallisierung von Niederschlägen läuft bei 10^{-2} mol/l Fe in wenigen Stunden ab, kann aber schon bei 10^{-6} mol/l Fe Jahrtausende dauern. Der Unterschied in der Löslichkeit frischer Niederschläge und gealterter thermodynamisch stabiler Phasen kann bis zu sieben Größenordnungen ausmachen (LANGMUIR und WHITTEMORE 1971). Interessant ist auch der Hinweis von SCHINDLER (1963), dass Ausfällungsprozesse aus sauren Lösungen nach Wochen zum Stillstand kommen, ohne

einen Gleichgewichtszustand auch nur annähernd zu erreichen. Messungen werden zudem dadurch erschwert, dass es zeitgleich zur Gleichgewichtseinstellung zu einer Umwandlung der Ausfällungsprodukte zu schwerer löslichen Modifikationen kommt.

Zu vielen Festphasen liegen Daten nur in Form von freien Bildungsenthalpien vor. Die Umrechnung in Löslichkeitskonstanten ist mit einer großen Unsicherheit behaftet, da die freien Bildungsenthalpien für die freien gelösten Ionen Fe^{2+} und Fe^{3+} von Autor zu Autor stark schwanken. In der Regel wurden die bei den Autoren gefundenen Werte verwendet. Manchmal sind diese nicht angegeben. Dann wurde auf die bei REFAIT et al. (1999) (Fe^{2+}) bzw. ZIEMNIAK et al. (1994) (Fe^{3+}) angegebenen Werte zurückgegriffen.

Tab. 5.5 Modifikationen von Eisenhydroxiden und -oxiden I

Phase	Mineralname	Bildungsbedingungen
$\text{Fe}(\text{OH})_3$	Bernalit	Bislang nur auf einer Mineralprobe in einem Museum gefunden (CORNELL und SCHWERTMANN 1996)
$\text{FeOOH} \cdot x\text{H}_2\text{O}$	2-Linien-Ferrihydrit oder Wasserhaltiges Ferrioxid	Amorphes Eisenoxyhydroxid. Schlecht kristallisierter Feststoff variablen Wassergehaltes.
$\text{FeOOH} \cdot x\text{H}_2\text{O}$	6-Linien-Ferrihydrit	Besser kristallisiert als 2-Linien-Ferrihydrit, Zwischenformen zwischen beiden Ferrihydriten sind möglich. Idealisierte Strukturformel $5\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ gibt nur einen möglichen Wassergehalt an. Wandelt sich bei Abwesenheit stabilisierender Faktoren in andere Oxide um
$\alpha\text{-FeOOH}$	Goethit	Stabile Verbindung und letztes Alterungsprodukt vieler anderer Eisenoxide. Bildet sich bei vielen Reaktionen aber auch direkt als erstes Oxid
„ $\beta\text{-FeOOH}$ “	Akaganéit	Selten in der Natur anzutreffen. Tritt vor allem als Eisenoxid in chloridhaltigen Medien auf (z. B. sauren Grubenwässern) und enthält in seiner Struktur Chlorid oder Fluorid. Wird Chlorid durch Sulfat ersetzt, erhält man Schwertmannit (siehe basische Sulfate)
$\gamma\text{-FeOOH}$	Lepidocrocit	Tritt in der Natur in Böden als Oxidationsprodukt von Fe^{2+} auf.

Tab. 5.6 Modifikationen von Eisenhydroxiden und -oxiden II

Phase	Mineralname	Bildungsbedingungen
δ - FeOOH		Entsteht bei der schnellen Oxidation von Fe(II)-Lösungen durch starke Oxidationsmittel (GLEMSEK und GWINNER (1939). Im Gegensatz zu δ' - FeOOH nicht magnetisch (CHUKHROV et al. 1977)
δ' - FeOOH	Feroxyhyte	In der Tiefsee als Sekundärmineral gefunden. Erhältlich durch Oxidation von Fe(OH) ₂ mit Luft. Schlechter kristallisiert als δ - FeOOH, magnetisch Wandelt sich spontan in Goethit um (CHUKHROV et al. 1977)
ϵ - FeOOH		Synthetisiert bei Hochdrucksynthese über 400 °C, später auch in Sedimentgestein gefunden (OSTWALD 1985)
α - Fe ₂ O ₃	Hämatit	Stabile Verbindung und letztes Alterungsprodukt vieler anderer Eisenoxide.
β - Fe ₂ O ₃		Bislang nur im Labor synthetisierte Verbindung
γ - Fe ₂ O ₃	Maghemit	In Böden als Verwitterungsprodukt von Magnetit oder als Produkt bei der Erhitzung anderer Eisenoxide in Gegenwart organischer Verbindungen
δ - Fe ₂ O ₃		Entsteht bei der Oxidation von Fe(II) in konzentrierten alkalischen Lösungen mit H ₂ O ₂ . Wandelt sich in Tagen bis Monaten in α -Fe ₂ O ₃ um (GLEMSEK und GWINNER 1939)
ϵ - Fe ₂ O ₃		Bislang nur im Labor synthetisierte Verbindung

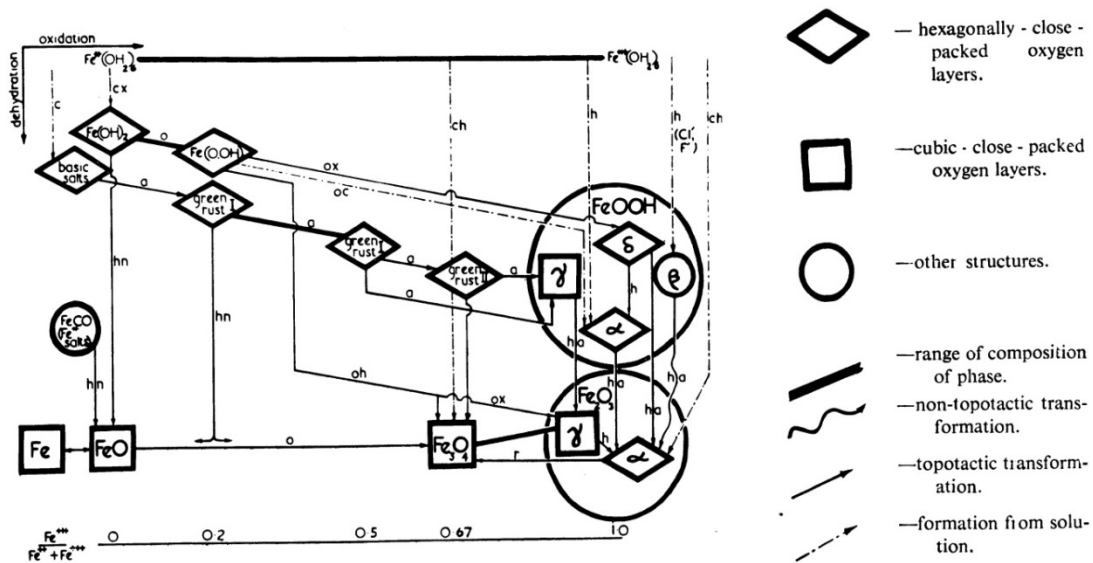


Abb. 5.1 Bildung und Umwandlung von Eisenoxiden nach BERNAL et al. (1959)
 a: Zutritt von Luft; c: in basischen Lösungen; h: beim Erhitzen; n: in Stickstoff oder im Vakuum; o: bei Oxidation; r: bei Reduktion; x: im Überschuss

5.4.2 Ferrihydrit und Eisen(III)hydroxid

Ferrihydrit und amorphe Eisenhydroxide entstehen bei der Fällung von Eisen(III) aus wässrigen Lösungen (SCHWERTMANN und MURAD 1983). Das in der älteren Literatur gemeinhin als $\text{Fe}(\text{OH})_3$ bezeichnete Hydroxid hat nach neueren Untersuchungen immer ein Wasser-Defizit. Besser kristallisierte Eisen(III)-Hydroxide mit zwei bis sechs Reflektionspeaks im Röntgendiagramm werden als Ferrihydrit bezeichnet und lassen besser als $\text{FeOOH} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ beschreiben, wobei x zwischen 0,4 und 0,8 schwanken kann (MAJZLAN et al. 2004). Ihre Löslichkeitskonstante ist stark abhängig von Partikelgröße, Größenverteilung und auch vom pH (LENGWEILER et al. 1961a,1961b, KUMA et al. 1998)

Für 2-Linien und 6-Linien-Ferrihydrit wird auf die neue Arbeit von MAJZLAN et al. (2004) zurückgegriffen, die auch eine kritische Auswertung der vorliegenden Literatur vorgenommen haben. Die Unterscheidung von Ferrihydrit und amorphem $\text{Fe}(\text{OH})_3$ wurde in der Vergangenheit häufig nicht vorgenommen, so dass ältere Literaturwerte nur als Anhaltspunkt dienen können. Als Obergrenze für die Löslichkeitskonstante von „ $\text{Fe}(\text{OH})_3$ “ wird die obere Bandbreite bei YU et al. (1999) angenommen (4,8), die in

ähnlicher Größe (4,7) auch schon von LANGMUIR UND WHITTEMORE (1971) vorgeschlagen wurde. Als Untergrenze dient der Wert für 6-Linien-Ferrihydrit von MAJZLAN et al. (2004). Der später von STEFÁNSSON (2007) bestimmte Wert (-3,4) liegt innerhalb dieser Bandbreite. Die Messwerte von BONNEVILLE et al. (2004, 2009) erscheinen hier wie bei allen anderen von ihnen untersuchten Eisenverbindungen als um ein bis zwei Größenordnungen zu niedrig. Ihre Versuchsergebnisse weisen darauf hin, dass ein Gleichgewicht trotz langer Versuchsdauer nicht erreicht wurde. Vielmehr waren die Messungen überlagert durch Mineralumwandlungen sowie durch Reduktion von Fe^{3+} durch die in den Versuchen verwendeten Kunststoffe (Dialysefilter).

Yu et al. (1999, 2002) wiesen darauf hin, dass die Löslichkeitskonstante von Ferrihydrit innerhalb eines Korridors um $4,3 \pm 0,5$ liegen müsste, um mit den in der Natur beobachteten Löslichkeitsgrenzen zu Schwertmannit (um pH 5-6) konsistent zu sein.

Wie die folgenden Tabellen Tab. 5.7 und Tab. 5.8 zeigen, haben die drei hydratisierten Eisenoxide einander überschneidende Löslichkeitsbereiche. Gealterte Proben (z. B. untersucht von Schindler et al., 1963, 3 Jahre Gleichgewichtszeit) tendieren in Richtung $\log K = 2,5$. Die von LANGMUIR UND WHITTEMORE (1971) angegebene untere Grenze von $\log K = -1,7$ dürfte auch Feststoffe der Formel FeOOH wie Goethit umfassen.

Unter nicht näher kontrollierbaren und prognostizierbaren Bildungsbedingungen wird sich eine der drei oder eine Mischung der drei Erscheinungsformen bilden. Die Alterung der Niederschläge führt dann, sofern es zu keiner Neubildung von Niederschlägen mehr kommt zu einer Reduzierung der Löslichkeit, die zudem parallel durch eine Umwandlung in FeOOH überlagert wird. Für die geochemische Modellierung wird empfohlen, die drei Erscheinungsformen zu „Ferrihydrit“ zusammenzufassen und mit einem Bereich für die Löslichkeitskonstante zu beschreiben:

$$\log K = 2,5 - 5,4$$

Tab. 5.7 Löslichkeitskonstante für Ferrihydrit ausgedrückt als Reaktion $\text{Fe}(\text{OH})_3 + 3\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O}$

log *K	Medium / Methode	Quelle
2-Linien-Ferrihydrit		
4,3 ± 0,5		Yu et al. (1999)
4,23 ± 0,7	Lösl.	YU et al. (2002)
3,4 ± 0,5 bis 4,0 ± 0,5	Kalorim.	MAJZLAN et al. (2004), krit.
3,4 ± 0,6	Lösl.	STEFÁNSSON (2007)
2,9 - 4,9		Empfohlener Wert
6-Linien-Ferrihydrit		
1,62 ± 0,27	Potentiom.	BONNEVILLE et al. (2009)
3,0 ± 0,5 bis 3,4 ± 0,5	Kalorim.	MAJZLAN et al. (2004). krit
5,06 ± 0,37	Lösl.	YU et al. (2002)
2,5 - 5,4		Empfohlener Wert

Tab. 5.8 Löslichkeitskonstante für amorphe Eisen(III)hydroxide ausgedrückt als Reaktion $\text{Fe}(\text{OH})_3 + 3\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O}$

log *K	Quelle
Unbezeichnet/ „Fe(OH) ₃ “	
1,90 ± 0,13	BONNEVILLE et al. (2004)
1,78 ± 0,04	BONNEVILLE et al. (2009)
2,57	LAPTEVA (1958)
2,84	LAPTEVA (1958) Neu ausgewertet von MATTOO (1960)
3,4 ± 0,4	PLATFORD (1964)
3,7 - 4,9	LANGMUIR (1969)
-1,3 - 4,7	LANGMUIR UND WHITTEMORE (1971)
2,98 ± 0,35	VLEK et al. (1975)
2,5	BYRNE und KESTER (1976a) auf der Basis von Schindler et al (1963, in 3M NaClO ₄)
4,1 ± 0,1	LIU und MILLERO (1999)
4,3 ± 0,5	YU et al. (1999)
2,7 ± 0,2	NORVELL und LINDSAY (1982) für Löslichkeit Eisen(III) in Böden
2,5 - 4,9	Empfohlener Wert

5.4.3 Goethit – „α-FeOOH“

Die für Goethit abgeleiteten Löslichkeitskonstanten variieren um vier Größenordnungen (Tab. 5.9). Besonders tief liegen dabei die aus thermochemischen Rechnungen abgeleiteten Werte für grobkristallines Material (log K = -1,696 bei TROLARD 1988). Bemerkenswert ist, dass die bei extremen Langzeit-Löslichkeitsversuchen (bis zu 16 Jahre!) gefundenen Werte bei 1,4 (BIGHAM et al. 1996) bis 2,2 liegen (HSU und MARION 1985), eine Umwandlung in die thermodynamisch weitaus stabileren grobkristallinen Formen also auch nach langer Zeit nicht stattfindet. Wegen der langsamen Kinetik der Auflösung und Fällung erscheinen andere Untersuchungen weitaus weniger verlässlich. Empfohlen wird daher eine Löslichkeitskonstante

$$\log K = 1,7 \pm 0,5$$

Niedrigere Werte wurden vor allem aus thermochemischen Messungen abgeleitet. Eine Ausnahme bildet der ebenfalls niedrige Wert von MILLERO et al. (1995), der auf der

Basis der Löslichkeitsmessungen von SCHINDLER et al. (1963) abgeleitet wurde. Hier liegen möglicherweise Ungenauigkeiten im von Millero verwendeten chemischen Speziationsmodell für Eisen(III) zugrunde.

Es sollte erwähnt werden, dass in der Natur Fe^{3+} häufig durch Al^{3+} ersetzt werden kann (bis zu 25 mol%; TARDY und NAHON, 1985).

Tab. 5.9 Löslichkeitskonstante für α -FeOOH (Goethit)

log *K	log *K _s (Medium)	Medium	Bestimmungsmethode	Quelle
-1,696		I→0	krit. (ThCh) für grobkristallines Material	TROLARD (1988)
-0,684	1,4 ± 0,8	3 M NaClO ₄	Lösl. (8 d)	SCHINDLER et al. (1963) Umgerechnet auf I→0 durch Millero et al. (1995)
-0,66 ± 0,17		I→0	Lösl.	BONNEVILLE et al. (2009)
-0,4 ± 0,4		I→0	kalk. (ThCh)	DIAKONOV et al. (1994)
-0,056		I→0	krit. (ThCh)	TROLARD (1988)
-0,02		I→0	Krit.	LINDSAY (1979)
0,2 ± 0,4		I→0	kalk. (ThCh)	MAJZLAN et al. (2003b) Berechnet aus $\Delta G_f = -489,8 \pm 1,2$
0,819		I→0	ber. aus ΔG	TARDY und NAHON (1985)
0,8-1,6 ± 0,4		I→0	kalk.	LANGMUIR (1969)
1,4 ± 0,1		I→0	Lösl. (Umwandl. aus Schwertmannit, 1739 d)	BIGHAM et al. (1996)
2,2		I→0	Auflösung (9-16 a)	HSU und MARION (1985)
1,7 ± 0,5				Empfohlener Wert

5.4.4 Akaganéit – „ β -FeOOH“

Akaganéit wird als β -FeOOH bezeichnet, enthält aber stets weitere Anionen, z. B. Chlorid oder Fluorid. Es wird daher unter basischen Eisen(III)chloriden behandelt (Kapitel 5.5).

5.4.5 Lepidocrocit – „ γ -FeOOH“

Die für γ -FeOOH (Lepidocrocit) vorliegenden Literaturdaten decken eine breite Spannweite ab (Tab. 5.10). Als Obergrenze könnte die Löslichkeitskonstante $\log K = 4,3$ von KUMA et al. (1993) für kolloidales Lepidocrocit dienen. Der von DIAKONOV (1998a) angegebene thermochemisch abgeleitete Wert von 0,4 dürfte für real auftretende Phasen wenig relevant sein. Der Wert von VLEK et al. (1975) erscheint viel zu niedrig, die Löslichkeiten von BONNEVILLE et al. (2009) sind hier wie auch in anderen Fällen zu klein. Wo die Untergrenze für natürlich auftretende Phasen zu setzen ist, ist schwer festzulegen. Vorläufig soll hierfür der von LINDSAY (1979) vorgeschlagene Wert von 1,39 dienen.

Tab. 5.10 Löslichkeitskonstante für γ -FeOOH (Lepidocrocit)

log *K	log *K _s (Medium)	Medium	Präparat/ Bestim- mungsme- thode	Quelle
-0,48 ± 0,23		I→0	Lösl.	VLEK et al. (1975)
0,4 ± 0,6		I→0	krit. (teilw. ThCh), mak- rokristallin	DIAKONOV (1998a)
0,46 ± 0,1		I→0	pot.	BONNEVILLE et al. (2004) „BayFerrox“
0,68 ± 0,5		I→0	Lösl.	BONNEVILLE et al. (2009) „Alfa Aeser“
1,11 ± 0,4		I→0	Lösl.	BONNEVILLE et al. (2009) „6.8“
1,39		I→0	krit.	LINDSAY (1979)
1,93 ± 0,24		I→0	kalk.	MAJZLAN et al. (2003b) Berechnet aus $\Delta G_f = -480,1 \pm 1,4$
2		I→0	Schätzung	LANGMUIR (1969) unter Annahme, dass Löslich- keit bei DOYLE (1967) zu hoch
	2,51	1,0 – $3,2 \cdot 10^{-2}$ M HClO ₄	Lösl. (10d)	HASHIMOTO und MISAWA (1973)
2,47		I→0		MOHR et al. (1972) in Diakonov et al. (1999) berechnet aus $\Delta G_f = -476,98 \pm 0,42$ kJ/mol
2,72 (?)		I→0	unklar,	VAN SCHUYLENBORGH (1973)
3,3 ± 0,5		I→0	frisch	DOYLE (1967)
4,3		I→0	kolloidal	KUMA et al. (1993)
0,3 - 4,3				Empfohlener Wert

5.4.6 δ -FeOOH und Feroxyhyte (δ' -FeOOH)

Feroxyhyte (δ' -FeOOH) ist das letzte Oxyhydroxid in der Reihe (Tab. 5.11). Hierzu liegen bislang nur eine thermochemische Studie (MAJZLAN et al. 2008) sowie ein Wert von MAJ (1982) vor, die sich stark voneinander unterscheiden.

Tab. 5.11 Löslichkeitskonstante für δ -FeOOH und δ' -FeOOH (Feroxyhyte)

log *K	Methode	Quelle
2,28	Kinetik.	MAJ (1982)
8,14	kalk. (ThCh)	MAJZLAN et al. (2008) Berechnet aus $\Delta G_f = -478,1$
2,2 – 8,2		Empfohlener Wert

5.4.7 Eisen(III)oxide - Fe₂O₃

Die Löslichkeit von Eisen(III)oxiden lässt sich bei Normaltemperatur wegen der langsamen Auflösungskinetik nur schwer untersuchen. Die meisten Werte sind daher aus thermochemischen Untersuchungen oder aus Löslichkeitsmessungen bei höheren Temperaturen abgeleitet worden.

Für Hämatit (α -Fe₂O₃) stellt sich die Situation wie folgt dar: Der Wert von TROLARD (1988) für einen grobkristallinen Hämatit dürfte nur eine geringe Relevanz haben (Tab. 5.12). Als Untergrenze wird stattdessen der von BAES und MESMER (1976) abgeleitete Wert (-1,88) und als Obergrenze die aus den Daten bei TARDY und NAHON (1985) umgerechnete Löslichkeitskonstante (1,69) angenommen.

β -Fe₂O₃ wurde erstmals von BONNEVIE-SVENDSEN (1956) bei der Hydrolyse von FeCl₃-Lösungen beobachtet. Es ist ein metastabiles Zwischenprodukt bei der Bildung von α -Fe₂O₃. Thermodynamische Daten liegen nicht vor.

Die für die Stabilität von Maghemit (γ -Fe₂O₃) vorliegenden Daten weisen eine geringere Streubreite auf als die von Hämatit (Tab. 5.13). Als Obergrenze der Löslichkeit kann der von DOYLE (1967) bestimmter Wert in Höhe von log*K = 3,2 herangezogen werden. Die Untergrenzen dürfte um $1,5 \pm 1,1$ liegen, die von DIAKONOV (1998b) aus thermochemischen Daten abgeleitet wurde. Dies liegt auch nahe am tiefsten bekannten experimentellen Wert von 1,64 (SADIQ und LINDSAY, 1988).

Zu $\delta\text{-Fe}_2\text{O}_3$ konnten keine thermodynamischen Daten gefunden werden. $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ist wie $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$ eine bislang nur in Laborexperimenten (u. a. Hydrolyse $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ -Lösungen, POPOVICI et al., 2006) gefundene Substanz. Es liegt bislang nur ein auf kalorimetrischen Daten beruhender Wert für die freie Bildungsenthalpie vor (MAJZLAN et al. 2004), der umgerechnet einer Löslichkeitskonstante von $\log^*K = 4,7 \pm 1,3$ entsprechen würde.

Tab. 5.12 Löslichkeitskonstante für $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (Hämatit)

log *K	Präparat/ Methode	Quelle
-3,886	krit. (ThCh) grobkristallin	TROLARD (1988)
-1,88	kalk. aus ΔG	BAES und MESMER (1976)
-1,76	krit.	MILLERO et al. (1995)
-0,82 – -0,02	Lösl. BayFerrox niedrige spez. Oberfläche	BONNEVILLE ET AL. (2004)
-1,22 \pm 0,38	Lösl. BayFerrox niedrige spez. Oberfläche	BONNEVILLE et al. (2009)
-1,05 \pm 0,20	Lösl. „Merck“	BONNEVILLE et al. (2009)
0,52 \pm 0,15	Lösl. „Nanohämatit“	BONNEVILLE et al. (2009)
0,09	krit.	LINDSAY (1979)
0,0 \pm 0,4	krit.	LANGMUIR (1969), LANGMUIR und WHITTERMORE (1971)
1,692	kalk. aus ΔG	TARDY und NAHON (1985)
-1,88 – 1,692		Empfohlener Wert

Tab. 5.13 Löslichkeitskonstante für $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (Maghemit)

log *K	Präparat	Methode	Quelle
1,5 ± 1,1	ungeordnet	krit.	DIAKONOV (1998b)
1,6 ± 1,1	geordnet	krit.	DIAKONOV (1998b)
1,59		krit.	LINDSAY (1979)
1,64	aus Boden extrahiert	Lösl.	SADIQ und LINDSAY (1988)
2		Schätzung	LANGMUIR (1969) unter Annahme, dass Löslichkeit bei DOYLE (1967) zu hoch
3,0 ± 0,4		krit.	MAJZLAN et al. (2003b) Berechnet aus $\Delta G_f = -727,9 \pm 2,0$
3,2	frisch gefällt	Eh/pH-Messung	DOYLE (1967) neu ausgewertet von SADIQ und LINDSAY (1988)
3,2		krit.	LANGMUIR (1969)
1,5 – 3,2			Empfohlener Wert

Tab. 5.14 Löslichkeitskonstante für $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$

log *K	log *K _s (Medium)	Medium / Methode	Präparat	Quelle
4,7 ± 1,3	0	Kalorim.	synth.	MAJZLAN et al. (2004)

5.4.8 Ferrate(III)

Für drei verschiedene Calcium-Ferrate(III) wurden von LOTHENBACH und WINNEFELD (2006) Schätzungen aufgrund von Analogieschlüssen vorgenommen. Es handelt sich um die Verbindungen $\text{Ca}_4\text{Fe}(\text{OH})_{14} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ca}_4\text{Fe}_2(\text{OH})_{14} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ und $\text{Ca}_3\text{Fe}_2(\text{OH})_{12}$. Solche Verbindungen können für Zementsysteme von Relevanz sein (Tab. 5.15ff.).

Tab. 5.15 Löslichkeitskonstante für Calciumferrate

Phase	log *K	Medium / Methode	Quelle/Bemerkungen
Ca ₄ Fe(OH) ₁₄ ·6H ₂ O (Calciumferrat)	97,32	Schätzung	LOTHENBACH und WINNEFELD (2006)
Ca ₄ Fe ₂ (OH) ₁₄ ·6H ₂ O (Calciumferrat)	53,32	Schätzung	LOTHENBACH und WINNEFELD (2006)
Ca ₃ Fe ₂ (OH) ₁₂ (Fe-Hydrogarnet)	72,42	Schätzung	LOTHENBACH und WINNEFELD (2006)

5.5 Basische Fe(III)-Chloride und Akaganéit

Ein basisches Fe(III)-chlorid FeOCl lässt sich durch Einwirkung von gasförmigem HCl auf Fe₂O₃ herstellen. Es zerfällt bei Anwesenheit überschüssigen Wassers (SCHÄFER, 1949,1951). Bei der Bildung von Eisen(III)hydroxid kann ein Teil der Hydroxidionen durch Chlorid ersetzt werden.

Bei Fällung von Eisen(III)hydroxid in chloridhaltigen Lösungen konnte nachgewiesen werden, dass ein Teil des Hydroxids in Fe(OH)₃ durch Chlorid ersetzt wird. Es wird dann gelegentlich von „nicht-stöchiometrischen“ Eisen(III)hydroxiden gesprochen. Lösungen stehen dann im Gleichgewicht mit Verbindungen des Typs Fe(OH)_{3-n}Cl_n.

Die Größe von n hängt von den Bildungsbedingungen und vom Alter der Niederschläge ab. Beobachtet wurden Werte zwischen 0,14 und 0,5 (Tab. 5.16).

Nach BOJKO (1955) hängt der Chloridgehalt des Feststoffes nicht vom Chloridgehalt der Lösung ab. In CaCl₂-Lösungen von 1,4 bis 6,6 mol/kg CaCl₂ fand er jeweils einen Bodenkörper der einem n von 0,2 entspricht. BIEDERMANN und CHOW 1966, FOX 1988, BYRNE et al. 2005 fanden Werte um 0,3, während MAKOVSKAYA und SPIVAKOVSKII (1971) von n = 0,5 bei frischen und n = 0,14 bei thermisch gealterten Proben sprachen, bei weiterem T-Anstieg verschwindet er ganz. Diesen Wert fanden BYRNE und LUO (2000) allerdings auch bei frischen Proben. Nach MAKOVSKAYA und SPIVAKOVSKII (1971) führt die Alterung bei höherer Temperatur zu einer Verringerung des Chloridgehaltes. Nach FOX (1988) lassen sich durch Annahme hierdurch auch die Messungen anderer Autoren an amorphen Eisen(III)hydroxiden so am besten darstellen. Eine alternative Erklärung lieferten BYRNE und LUO (2000), die darauf hinwiesen, dass die Partikelgröße mit steigendem pH sinkt (siehe LENGWEILER et al., 1961a,b).

Ein ähnliches Verhalten wurde bei Nitraten gefunden. SPIRO et al. (1966) fanden bei der Titration von 0,3 M $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ -Lösungen im Bodenkörper zwischen 0,5 und 0,7 NO_3 je Fe. Die teilweise Neutralisation von 0,0165 bis 0,1 M $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ führte zu basischen Nitraten $\text{Fe}(\text{OH})_{3-n}(\text{NO}_3)_n$ mit n um 1, die auch nach einem Jahr noch vorhanden waren (MURPHY et al. 1976)

Nach BIEDERMANN und CHOW (1966) stimmt die Kristallstruktur von $\text{Fe}(\text{OH})_{2,7}\text{Cl}_{0,3}$ mit Akaganéit überein. Dieses früher als β - FeOOH bezeichnete Mineral (Akaganéit) enthält grundsätzlich Fremdionen (besonders Chlorid) und ist als basisches Salz anzusprechen. Das Cl/Fe-Verhältnis wird mit bis zu 0,209 angegeben (REZEL und GENIN, 1990). STÄHL et al. (2003) bestimmten die Formel natürlicher Proben zu $\text{FeO}_{0,833}(\text{OH})_{1,167}\text{Cl}_{0,167}$. BIBI et al. (2011) berichten von Werten zwischen 0,1375 und 0,175.

Eine Löslichkeitskonstante ist für Akaganéit nicht vor. CORNELL und SCHWERTMANN (1996) führen einen Wert von $\log^*K = 3,04$ an und verweisen auf BIEDERMANN und CHOW (1966). Diese aber nannten als Festphase $\text{Fe}(\text{OH})_{2,7}\text{Cl}_{0,3}$. Es ist denkbar dass Akaganéit eine weniger wasserhaltige Variante von $\text{Fe}(\text{OH})_{3-n}\text{Cl}_n$ ist und mit der Löslichkeitsbandbreite für diese Festphasen beschrieben werden kann. Hierzu sind aber zusätzliche Informationen erforderlich.

BONNEVILLE et al. (2004) berichteten von nicht-stöchiometrischen Verbindungen auch bei Lepidocrocit und Hämatit, einen Chloridgehalt haben sie aber nicht bestimmt, so dass unklar bleibt, ob wirklich basische Oxide vorliegen.

BIEDERMANN und CHOW (1966) ermittelten bei Laborexperimenten, dass das Chlorid in $\text{Fe}(\text{OH})_{2,7}\text{Cl}_{0,3}$ bei der Umwandlung zu Hämatit freigesetzt wird.

Tab. 5.16 enthält Literaturwerte über die Löslichkeitskonstanten „nicht-stöchiometrischer“ Eisen(III)hydroxide. Sie liegen im Bereich der auch für Ferrihydrit und „ $\text{Fe}(\text{OH})_3$ “ gefundenen Werte. Die Anzahl der Chloridmoleküle je Formeleinheit kann Werte von 0,14 bis 0,5 einnehmen, als Richtwert sollte $n = 0,3$ dienen, der Wert, der in den meisten Veröffentlichungen genannt wurde. Für die Verbindung $\text{Fe}(\text{OH})_{2,7}\text{Cl}_{0,3}$ ergibt sich

$$\log^*K = 1,9 - 4,5.$$

Tab. 5.16 Löslichkeitskonstante für $\text{Fe(OH)}_{3-n}\text{Cl}_n$ für die Reaktion
 $\text{Fe}^{3+} + n \text{H}^+ \rightleftharpoons [\text{Fe(OH)}_n]^{3-n}$

n	log *K	log *K _s (Medium)	Medium	Quelle
0,3	2,94*	3,04 ± 0,05	0,5 M NaCl	BIEDERMANN (1964), BIEDERMANN und CHOW (1966) n = 0,7
0,5	2,29		I→0	MAKOVSKAYA und SPIVA- KOVSKII (1971) für frische Niederschläge
0,14	1,61		I→0	MAKOVSKAYA und SPIVA- KOVSKII (1971) für bei 100 °C gealterte Nieder- schläge
0,3	2,91*	3,04 ± 0,03	0,7 M NaCl	LIU und MILLERO (1999), neu ausgewertet durch BYRNE ET al. (2000) mit Bodenkörper $\text{Fe(OH)}_{2,3}\text{Cl}_{0,3}$
0,29	1,90 ± 0,13		I→0	BONNEVILLE et al. (2004)
0,27 (Cl)	4,46*	4,62 ± 0,06	0,7 M NaCl	BYRNE et al. (2005)
Andere Lösungen (NO ₃ , ClO ₄)				
0,65 (NO ₃)	1,17		0,05 M NaNO ₃	FOX (1988) n = 0,65 (NO ₃ ⁻)
0,14		4,28 ± 0,05	0,7 M NaClO ₄	BYRNE und LUO (2000)

* Berechnet aus log K_s mit dem SIT-Ansatz (siehe Kapitel 4.2)

5.6 Basische Sulfate

5.6.1 Übersicht

Aufgrund einer systematischen Untersuchung der Fällung von Eisen(III)sulfatlösungen mit Laugen fand KRAUSE (1925), dass sulfathaltige Eisen(III)hydroxide sich nur bei pH-Werten unter 7,7 bilden. Nur unterhalb pH 5,6 sind sie auch stabil. Der Sulfatgehalt der Bodenkörper kann dabei in weiten Bereichen variieren und zwar zwischen $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ und $4\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{SO}_3 \cdot \text{aq}$. Er ist umso größer je niedriger der pH-Wert ist. GROMOV (1948) und später auch ARDEN (1951) fanden $3\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ beim Versetzen von $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ -Lösungen mit NaOH. Die Verbindung bildete sich bereits bei pH

0,68 und war bis pH 2,59 stabil. Bei höheren pH-Werten wurde $2\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{SO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ gefunden.

Unter natürlichen Bedingungen wurden bislang zehn verschiedene basische Fe(III)-Sulfate gefunden, die als Minerale anerkannt sind (Tab. 5.17). Sie entstehen insbesondere als Folgeprodukt der oxidativen Auflösung von Eisensulfiden.

Tab. 5.17 In der Literatur beschriebene basische Fe^{III}-Sulfate

Mineralname	Formel	Quelle
Amarantit	$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	SÜSSE (1968)
Hohmannit,	$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	SCORDARI (1978)
Metahohmannit	$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	SCORDARI et al. (2004)
Schwertmannit	$\text{Fe}_8\text{O}_8(\text{OH})_6(\text{SO}_4)$	FERNANDEZ-MARTINEZ et AL. (2010)
Hydroniumjarosit	$\text{H}_3\text{OFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$	BASCIANO und PETERSON (2008)
Ferricopiatite	$\text{Fe}_5\text{O}(\text{OH})(\text{SO}_4)_6 \cdot 20\text{H}_2\text{O}$	MAJZLAN et al. (2006)
Fibroferrit	$\text{Fe}(\text{OH})\text{SO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	LOMBARDO (2010)
Butlerit	$\text{Fe}(\text{OH})\text{SO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	ROSSMANN (1976)
Parabutlerit	$\text{Fe}(\text{OH})\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	ROSSMANN (1976)
Volaschioit	$\text{Fe}_4(\text{SO}_4)\text{O}_2(\text{OH})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	BIAGIONI et al. (2011)

Hinzu kommen zwei weitere Verbindungsgruppen, die auf basischen Aluminiumsulfaten basieren, bei denen aber Aluminium vollständig durch Fe³⁺ ersetzt ist:

- $\text{Ca}_6[\text{Fe}(\text{OH})_6]_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 26\text{H}_2\text{O}$ (Fe-Ettringit)
- $\text{Ca}_4[\text{Fe}(\text{OH})_6]_2(\text{SO}_4) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Fe-Monosulfat)

In allen genannten Verbindungen wird eine gewisse Variabilität der Stöchiometrie beobachtet. Außerdem gehören alle Verbindungen zu chemisch flexiblen Mineralklassen, in denen praktische alle Kationen und Anionen unter Beibehaltung der Struktur ganz oder teilweise durch andere Ionen ersetzt werden können.

Nur zu einem kleinen Teil der beschriebenen basischen Eisen(III)sulfate liegen thermodynamische Daten vor. Sie werden in den folgenden Abschnitten beschrieben.

5.6.2 Schwertmannit

Die Idealformel für Schwertmannit lautet $\text{Fe}_8\text{O}_8(\text{OH})_6(\text{SO}_4)$, jedoch wurde in vielen Arbeiten beobachtet, dass das OH/SO₄-Verhältnis in gewissen Grenzen variabel ist:

- $\text{Fe}_8\text{O}_8(\text{OH})_{8-2x}(\text{SO}_4)_x \cdot n\text{H}_2\text{O}$ mit $1 \leq x \leq 1,75$ (BIGHAM et al., 1994).
- $\text{Fe}_8\text{O}_8(\text{OH})_{8-2x}(\text{SO}_4)_x \cdot n\text{H}_2\text{O}$ mit $1,74 \leq x \leq 1,86$ und $8,17 \leq n \leq 8,62$ (YU et al. 1999)
- $\text{Fe}_8\text{O}_{12-x}(\text{SO}_4)_x \cdot n\text{H}_2\text{O}$ mit $1,64 \leq x \leq 1,96$ und $6,04 \leq n \leq 11,24$ (YU et al. 2002)

Schwertmannit ist metastabil und wandelt sich im Laufe von einigen Jahren in Goethit um (BIGHAM et al., 1996). Dieser Prozess ist abhängig vom pH der Umgebung und der Temperatur. In einer bei 4 °C im Original-Porenwasser (pH 3,05) gelagerten Lösungen war nach zwei Jahren noch kein Goethit zu finden. Erst nach fast fünf Jahren zeigten sich erste Anzeichen, doch das Ausmaß der Umwandlung war noch sehr gering. Der Reaktionsfortschritt war bei 25 °C ausgeprägter, doch auch nach drei Jahren nicht abgeschlossen. Bei höheren pH-Werten ist die Umwandlung erheblich schneller (JÖNSSON et al. 2005).

Die Löslichkeitskonstanten für synthetisch hergestellte und in der Natur aufgefundene Schwertmannite liegen nah beieinander (Tab. 5.18). Die von BIGHAM et al. (1996) publizierten Werte sind nach Analysen von MAJZLAN et al. (2004) so hoch, dass sich in natürlichen Systemen neben Ferrihydrit kein Schwertmannit bilden sollte. Die Darstellung der Messergebnisse von YU et al. (1999) würden aber einen Wert um 18 sehr wohl erlauben. Wie SÁNCHEZ-ESPAÑA et al. (2011) zeigten, hat die verwendete Datenbasis zur Berechnung der Aktivität von Fe^{3+} einen beträchtlichen Einfluss auf das Ergebnis. Da die Aktivität von Eisen mit dem Faktor acht in die Löslichkeitskonstante eingeht hat bei pH 4 eine Abweichung von $\Delta \log \gamma$ in Höhe von 0,5 eine Abweichung von 4 bei \log^*K zur Folge. Vor diesem Hintergrund ist ein Teil der Differenzen zwischen MAJZLAN et al. (2004) bzw. YU et al. (1999,2000) und BIGHAM et al. (1996) und SÁNCHEZ-ESPAÑA et al. (2011) nachvollziehbar. Ein Schlüsselparameter ist die Komplexbildungskonstante für die Bildung von FeSO_4^+ . Der von SÁNCHEZ-ESPAÑA et al. (2011) verwendete Wert liegt bei 4,05 (aus dem geochemischen Programm MINTQ Version 4), während z. B. die viel verwendete Datenbasis von WAGMAN et al. (1992) einen Wert von 1,92 aufweist. In die Erstellung einer konsistenten Datenbasis für Sulfatkomplexe muss einer

späteren Arbeit vorbehalten bleiben. Daher muss die Löslichkeitskonstante vorläufig im Bereich von

$$\log K = 7 - 20,5$$

verbleiben.

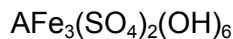
Tab. 5.18 Löslichkeitskonstante für Schwertmannit $\text{Fe}_8\text{O}_8(\text{OH})_{8-2x}(\text{SO}_4)_x \cdot n\text{H}_2\text{O}$

log *K	x (SO ₄) je	Phase formuliert als	Quelle/ Bemerkungen
7,04 ± 0,08	1,05	$\text{Fe}_8\text{O}_8(\text{OH})_{5,9}(\text{SO}_4)_{1,05}$	KAWANO und TOMITA (2001)
8,04 ± 1,2	1,64-1,96	$\text{Fe}_8\text{O}_{12-x}(\text{SO}_4)_x$ 1,64 ≤ x ≤ 1,96 6,04 ≤ n ≤ 11,24 synthetisch	YU et al. (2002)
9,6 ± 4	1	$\text{Fe}_8\text{O}_8(\text{OH})_6\text{SO}_4$, synthetisch	MAJZLAN et al. (2004)
10,5 ± 2,5 (15 °C)	1,74-1,86	$\text{Fe}_8\text{O}_8(\text{OH})_{8-2x}(\text{SO}_4)_x \cdot n\text{H}_2\text{O}$ mit 1,74 ≤ x ≤ 1,86 und 8,17 ≤ n ≤ 8,62 natürliche Niederschläge und dort gefundene Lösungskonzentrationen	YU et al. (1999)
18 ± 2,5	1	$\text{Fe}_8\text{O}_8(\text{OH})_6\text{SO}_4$ in natürlichen Lösungen	BIGHAM et al. (1996)
18,5 ± 0,2	1,3	$\text{Fe}_8\text{O}_8(\text{OH})_{5,85}(\text{SO}_4)_{1,3}$	REGENSPURG und PFEIFFER (2005)
18,8 ± 1,7	1,4-1,5	$\text{Fe}_8\text{O}_8(\text{OH})_6(\text{SO}_4)_x(\text{OH})_y \cdot n\text{H}_2\text{O}$	SÁNCHEZ-ESPAÑA et al. (2011)
7 – 20,5		$\text{Fe}_8\text{O}_8(\text{OH})_6\text{SO}_4$	Empfohlene Werte

5.6.3 Jarosite

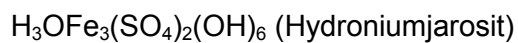
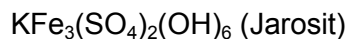
Jarosite gehören zu einem breiten Spektrum an Mineralen, die sich durch die generelle Formel $\text{AB}_3(\text{XO}_4)(\text{OH})_n \cdot m\text{H}_2\text{O}$ beschreiben lassen. In dieser Formel steht A für ein meist zwei- seltener dreiwertiges Kation, B für ein meist dreiwertiges Kation wie Fe^{3+} oder Al^{3+} und XO_4 für Oxoanionen wie SO_4^{2-} oder AsO_4^{3-} .

Die eigentlichen Jarosite werden durch die Formel



beschrieben, wobei Fe^{3+} sich auch durch andere dreiwertige Kationen wie Al^{3+} und SO_4^{2-} beispielsweise durch SeO_4^{2-} oder SO_3^{2-} ersetzt werden kann (DAS et al., 1996).

Typische Verbindungen sind



In der Natur werden häufig feste Lösungen auf der Basis von K-Jarosit angetroffen, bei denen K^+ teilweise durch Na oder H_3O^+ ersetzt ist (BROPHY und SHERIDAN 1965). Jarosite des Typs $(K,Na,H_3O)Fe_3(OH)_6SO_4$ lassen sich dabei als ideale fest Lösung beschreiben (DROUET und NAVROTSKY 2003).

Jarosite zeichnen sich dadurch aus, dass sie sich bereits bei sehr niedrigen pH-Werten bilden (pH 1-2) und dort auch beständig sind, während bei höheren pH-Werten Goethit stabiler ist (STÄHL et al. 1993). Solche sauren Verhältnisse werden besonders bei sauren Grubenwässern (*acid mine drainage*) angetroffen, die aus der Oxidation von Sulfid-Mineralen entstehen (BROWN 1971).

Die Löslichkeit von Jarosit wurde grundlegend von KASHKAY et al. (1975) untersucht. Zwar fanden die Experimente bei 100 °C statt, doch zeigt die Nähe zu den ebenfalls aus Langzeitversuchen gewonnenen Messdaten von BROWN (1970), dass die aus KASHKAY abgeleitete Löslichkeitskonstante in Höhe von $\log K = -8,89$ eine sinnvolle Größe sein dürfte. Es ist möglich, dass dies noch nicht die Obergrenze darstellt, da systematische Messungen an frischen Niederschlägen zu fehlen scheinen. Die derzeitige Untergrenze wird durch die Arbeiten von VLEK et al. (1974) und ALLISON et al. (1990, in BARON und PALMER 1996) mit -14,8 determiniert.

Für Natrojarosit liegt derzeit nur die Messung von KASHKAY et al. (1975) vor (Tab. 5.20). Andere Werte stammen aus neuen thermodynamischen Umrechnungen ihrer Arbeiten (BLADH 1982, CHAPMAN et al. 1983). Die Differenzen zwischen den Wer-

ten beruhen auf unterschiedlichen Annahmen bezüglich der freien Bildungsenthalpien des freien Fe³⁺-Ions.

Zu Hydroniumjarosit liegt eine Messung von KASHKAY et al. (1975) vor sowie Untersuchungen von POSNJAK und MERWIN (1922), die später von VAN BREEMEN (1973) thermodynamisch ausgewertet wurden (Tab. 5.21). Beide Arbeiten liefern übereinstimmend

$$\log K = -6,0 \pm 1,5.$$

Tab. 5.19 Löslichkeitskonstante für KFe₃(SO₄)₂(OH)₆ (Jarosit)

log *K	Präparat/ Methode	Quelle/Bemerkungen
-8,89	Lösl. (15 Mon. bei 100 °C)	KASHKAY et al. (1975)
-7,12	kalk. (Methode?)	BLADH (1982) Daten aus nicht publizierter PhD (BLADH, 1978). Abgeleitet aus KASHKAY et al. (1975)
-9,21	kalk.	CHAPMAN et al. (1983) auf der Basis von KASHKAY et al. (1975). Auch in ALPERS et al. (1990)
-9,52	Lösl. (6 m), synth.	BROWN (1970) umgerechnet auf Idealformel (diese Arbeit)
-9,84	kalk.	VAN BREEMEN (1973) auf der Basis von Messdaten von BROWN (1970) $\Delta G_f = -788,5$ kcal/mol
-10,5 ± 0,4	Kalk. / natürliches Produkt	ALPERS et al. (1989) für K _{0,77} Na _{0,03} H ₃ O _{0,2} Fe ₃ (SO ₄) ₂ (OH) ₆ . Berechnet aus $\Delta_f G = -3293,5 \pm 2,1$ kJ/mol
-11,0 ± 0,3	Lösl. (synthetisches Präparat.) (3-4 Mon.)	BARON und PALMER (1996)
-12,51	krit.	LINDSAY (1979)
-14,56	Lösl.	VLEK et al. (1974)
-14,8		ALLISON et al. (1990) (MINTEQ-Datenbasis) zitiert in BARON und PALMER (1996). Dort aber ohne Quelle
-14,6 – -8,9		Empfohlener Wert (abgeleitet ohne kurssive Werte)

Tab. 5.20 Löslichkeitskonstante für $\text{NaFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ (Natrojarosit)

log *K	Medium/Methode	Quelle/Bemerkungen
-5,9 ± 1,5	Lösl.	KASHKAY et al. (1975) Berechnet aus – $\Delta G_f = 3256,7$ kJ/mol
-3,6	kalk.	Daten aus nicht publizierter Quelle (BLADH, 1978). Abgeleitet aus KASHKAY et al. (1975)
-5,28	kalk.	CHAPMAN et al. (1983) auf der Basis von KASHKAY et al. (1975). Auch in ALPERS et al. (1990)
-5,9 ± 1,5		Empfohlener Wert (abgeleitet ohne kur- sive Werte)

Tab. 5.21 Löslichkeitskonstante für $\text{H}_3\text{OFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ (Hydroniumjarosit)

log *K	Medium/Methode	Quelle/Bemerkungen
-6,0 ± 1,5	lösl.	KASHKAY et al. (1975) Berechnet aus – $\Delta_f G = -3232,3 \pm 8,4$ kJ/mol
-3,57	kalk.	BLADH (1982) Daten aus nicht publi- zierter Quelle (BLADH, 1978). Abgeleitet aus KASHKAY et al. (1975)
-5,39	kalk.	CHAPMAN et al. (1983) auf der Basis von KASHKAY et al. (1975). Auch in ALPERS et al. (1990)
-6,45	kalk.	VAN BREEMEN (1973) $\Delta_f G = -773$ kcal/mol abgeschätzt aus Daten von POSNJAK und MERWIN (1922). Umge- rechnet in logK
-6,0 ± 1,5		Empfohlener Wert (abgeleitet ohne kursive Werte)

5.6.4 Copiapite

Ein zu Green Rust chemisch ähnliche Verbindungsgruppe bilden die Copiapite mit der generellen Grundformel $\text{Me}^{2+}\text{Fe}^{3+}(\text{SO}_4)_6(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Fe^{3+} kann ganz oder teilweise durch andere dreiwertige Ionen ersetzt sein (FANFANI et al. 1973). Als Ersatz für die zweiwertigen Ionen Me^{2+} kommen Fe^{2+} , Fe^{3+} , Cu^{2+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Zn^{2+} in Frage (Tab. 5.22).

Tab. 5.22 In der Literatur beschriebene Copiapite (nur solche mit Ionen des ozeanischen Systems)

Mineralname	Formel	Quelle
Copiapit	$\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}_4(\text{SO}_4)_6(\text{OH})_2 \cdot 20\text{H}_2\text{O}$	Berry (1947)
Calciocopiapit	$\text{CaFe}_4(\text{SO}_4)_6(\text{OH})_2 \cdot 19\text{H}_2\text{O}$	KAŠKAJ und ALIEV (1960)
Ferricopiapit	$\text{Fe}^{\text{III}}_{2/3}\text{Fe}^{\text{III}}_4(\text{SO}_4)_6(\text{OH})_2 \cdot 20\text{H}_2\text{O}$	MAJZLAN et al. (2006)
Magnesiocopiapit	$\text{MgFe}_4(\text{SO}_4)_6(\text{OH})_2 \cdot 20\text{H}_2\text{O}$	SÜSSE (1972)

Nur für Ferricopiatit liegen bislang experimentelle Daten zur Stabilität vor. Aufgrund von Messungen der Lösungsenthalpie in konzentrierten Salzsäurelösungen und Abschätzungen zur Entropie leiteten MAJZLAN et al. (2006) einen Wert von $\Delta G = -10\,089,8 \pm 9,3$ für die Formel $\text{Fe}_{4,67}(\text{SO}_4)_6(\text{OH})_2 \cdot 20\text{H}_2\text{O}$ ab. Ein Vergleich mit anderen Eisen(III)-sulfaten zeigt, dass Ferricopiatit bei einer Sulfat-Aktivität von 3 erst bei pH-Werten unter 1 stabil ist (s.a. JERZ und RIMSTIDT 2003).

HEMINGWAY et al. (2002) leiteten durch Summation von freien Bildungsenthalpien der konstituierenden Bestandteile Wasser, Eisen(III)sulfat und anderen Größen eine freie Bildungsenthalpie für Ferricopiatit mit der Formel $\text{Fe}_5(\text{SO}_4)_6(\text{OH})_3 \cdot 19\text{H}_2\text{O}$ in Höhe von $\Delta G = -9\,899$ kJ/mol ab. Der Unterschied zum Wert von MAJZLAN et al. (2006) ist drastisch und lässt auf einen Rechenfehler bei einer der Autoren schließen.

HEMINGWAY et al. (2002) leiteten auf analoge Weise eine freie Bildungsenthalpie für Copiapit in Höhe von $\Delta_f G = -9\,971$ kJ/mol ab.

Für beide Copiapite erscheint die Datenlage derzeit zu unsicher, um einen Wert für die freie Bildungsenthalpie oder die Löslichkeitskonstante festlegen zu können.

5.6.5 Weitere basische Sulfate

Eisen ist ein Bestandteil technischer Zemente. Daher tritt es auch in den Korrosionsphasen auf, die beim Angriff von Sulfat auf Zement entstehen. Zwei dieser Phasen sind die Aluminiumminerale Ettringit und Monosulfat. Ein vollständiger Ersatz des Aluminiums durch Eisen führt zu Fe-Ettringit und Fe-Monosulfat. Es ist wenig wahrscheinlich, dass solche Reinphasen in der Natur oder in technischen Systemen zu beobachten sind, jedoch ist mit der Bildung fester Lösungen zu rechnen, in denen sowohl Fe^{3+} als auch Al^{3+} auftreten. Daher ist die Bestimmung der Löslichkeitskonstanten der Endglieder von gewissem Interesse.

Für Fe-Ettringit liegt bislang nur eine experimentelle Untersuchung von MÖSCHNER et al. (2008) vor. Sie fanden bei Auflösungs- und Fällungsversuchen

$$\log K = 55,2 \pm 0,7$$

Zwei auf Schätzungen beruhende Werte weichen deutlich hiervon ab (LOTHENBACH und WINNEFELD 2006, BABUSHKIN et al. 1985 in MÖSCHNER et al. 2008).

Auch für Monosulfat bestimmten MÖSCHNER et al. (2008) einen experimentellen Wert für die Löslichkeitskonstante. Sie fanden

$$\log K = 66,0 \pm 0,5$$

Dies stimmt gut mit dem Schätzwert von LOTHENBACH und WINNEFELD (2006: 67,18) überein.

Ein weiteres basische Eisen(III)sulfate ist das Botryogen mit der Idealformel $\text{MgFe}(\text{SO}_4)_2(\text{OH}) \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (SÜSSE 1967). Eine komplexer zusammengesetzte Verbindung ist Metavoltin mit der Formel $\text{K}_2\text{Na}_6\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}_6\text{O}_2(\text{SO}_4)_{12} \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ (SCORDARI 1977). Eine ähnliche Verbindung ist das sogenannte Maus'sche Salz, das kein Fe^{2+} enthält und folgende Formel aufweist: $\text{K}_{10}\text{Fe}_6(\text{SO}_4)_{12}(\text{OH})_4 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ (SCORDARI et al. 1975). Es wurde bislang nur synthetisch hergestellt. Thermodynamischen Daten liegen zu beiden Verbindungen nicht vor.

Tab. 5.23 Löslichkeitskonstante für $\text{Ca}_6[\text{Fe}(\text{OH})_6]_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 26\text{H}_2\text{O}$ (Fe-Ettringit)

log *K	Medium/Methode	Quelle/Bemerkungen
49,4	Schätzung	BABUSHKIN et al. (1985) in MÖSCHNER et al. (2008)
49,8	Schätzung	LOTHENBACH und WINNEFELD (2006)
$55,2 \pm 0,7$	Lösl. (Auflösung/ Fällung).	MÖSCHNER et al. (2008)

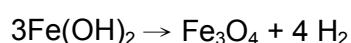
Tab. 5.24 Löslichkeitskonstante für $\text{Ca}_4[\text{Fe}(\text{OH})_6]_2(\text{SO}_4) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Fe-Monosulfat)

log *K	Medium/Methode	Quelle/Bemerkungen
67,18	Schätzung	LOTHENBACH und WINNEFELD (2006)
$66,0 \pm 0,5$	Aufl., Fäll.	MÖSCHNER et al. (2008)

5.7 Gemischte Fe(II)-Fe(III)-Verbindungen

5.7.1 Magnetit Fe_3O_4

Magnetit ist unter reduzierenden Bedingungen die stabilste Fe(II)-Phase. Eisen in Kontakt mit Wasser, welches zunächst zu Eisen(II)hydroxid oxidiert wurde, müsste dann gemäß der Schikorr-Reaktion



vollständig zu Magnetit reagieren. Die Bildung ist jedoch stark kinetisch gehemmt, was überhaupt erst die Beobachtung anderer Eisen(II)-Verbindungen unter Normalbedingungen ermöglicht. Erst bei Temperaturen über 100 °C werden nennenswerte Umsätze beobachtet (BOHNSACK, 1987). Magnetit-Bildung wird bei Sauerstoffzufuhr zwar schon bei kleineren Temperaturen beobachtet (> 15 °C KAMPEIS et al. 2006), dann aber immer in Kombination mit Fe(III)-Hydroxiden und -Oxyhydroxiden.

Unterhalb von 150 °C nimmt die Geschwindigkeit der Gleichgewichtseinstellung rapide ab. Daher sind besonders Messungen bei höheren Temperaturen geeignet, um die Stabilität von Magnetit zu bestimmen. Selbst bei 300 °C ist die Rekristallisation so

langsam, dass nach 300 Tagen Reaktion eine Abnahme der Löslichkeit um einen Faktor 5 gefunden wird. (BOHNSACK 1987).

Die für 25 °C abgeleiteten Löslichkeitskonstanten liegen verhältnismäßig nah beieinander (Tab. 5.25). Für die reduzierende Auflösungsreaktion unter H₂-Druck lässt sich ein Mittelwert von

$$\log^*K = 11,5 \pm 0,6$$

ableiten.

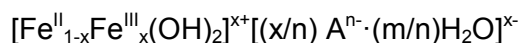
Tab. 5.25 Löslichkeitskonstante für Fe₃O₄ (Magnetit). $\frac{1}{3} \text{Fe}_3\text{O}_4 + 2\text{H}^+ + \frac{1}{3} \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+} + \frac{4}{3} \text{H}_2\text{O}$

log *K	Methode	Quelle
12,0 ± 0,5	Auflösung unter H ₂ -Druck (50 – 300 °C)	SWEETON und BAES (1970) Berechnet aus ΔG = 16,4 ± 2,6 kcal/mol
10,98 ± 0,07	100 – 300 °C	TREMAINE und LEBLANC (1980) Berechnet aus ΔG = 62,7 ± 0,43kJ/mol
11,5 ± 0,3	kalk.	ZIEMNIAK et al. (1994) Berechnet aus ΔG = 65,90 ± 1,54 kJ/mol
11,5 ± 0,6		Empfohlener Wert

5.7.2 Green Rust und andere Fe^{II}/Fe^{III}-oxoverbindungen

In Anwesenheit von Anionen wie Cl⁻, SO₄²⁻ oder CO₃²⁻ führt die Oxidation von Fe(OH)₂ über Fe^{II}/Fe^{III}-Verbindungen, die als Green Rust (GR) bezeichnet werden. Diese werden z. B. auch als Korrosionsprodukt von metallischem Eisen beobachtet (SAGOE-CRENTSIL und GLASSER 1993; RUBY et al. 2010).

Die allgemeine Formel ist



Als Anionen wurden beobachtet: OH⁻ (Fougerit), SO₄²⁻, Cl⁻, und Oxalat. Das Verhältnis Fe^{II}/Fe^{III} kann dabei variabel sein und von den Bildungsbedingungen abhängen (insbe-

sondere bei GR mit Chlorid). Es gibt aber auch GR-Typen, in denen ein festes Verhältnis beobachtet wurde (GR mit Sulfat und Oxalat. GÉNIN et al. 2001) .

Die Struktur leitet sich ab vom Mineral Pyroaurit $Mg^{II}_6Fe^{III}_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$, in dem sich Brucit-artige $[Mg^{II}_6Fe^{III}_2(OH)_{16}]^{2+}$ -Schichten mit anionischen Schichten aus $[CO_3 \cdot 4H_2O]^{2-}$ abwechseln. Insgesamt lassen sich vier Typen unterscheiden, die in Tab. 5.26 dargestellt sind.

Tab. 5.26 Typen von Green Rust und anderen Fe^{II}/Fe^{III}-Oxoverbindungen

Formel	Bezeichnung
$[Fe^{II}_{1-x}Fe^{III}_x(OH)_2]^{x+} \cdot [x OH^- \cdot pH_2O]^{x-}$ mit $n = 0,33/ 0,5/ 0,66$	GR1(OH ⁻) (Fougerit)
$Fe^{II}_3Fe^{III}(OH)_8Cl \cdot nH_2O$	GR1(Cl ⁻)
$Fe^{II}_4Fe^{III}_2(OH)_{12}CO_3 \cdot 2H_2O$	GR1(CO ₃ ²⁻)
$Fe^{II}_4Fe^{III}_2(OH)_{12}SO_4 \cdot 2H_2O$	GR2(SO ₄ ²⁻)

Fe^{II} kann in GR teilweise ersetzt sein durch Magnesium. So hat das in der Natur gefundene GR1(OH⁻) einen kleinen Anteil Mg. Für diese feste Lösung wurde ein empirisches Modell entwickelt (BOURRIE et al., 2004).

Bei den GR-Verbindungen ist eine hohe Affinität zu Carbonat zu beobachten. Selbst in chloridreichen Lösungen (4 M NaCl) reichen 0,1 mol/l HCO₃ aus, um carbonathaltige GR statt chloridhaltige GR zu erzeugen. Bei der Korrosion von Eisen unter natürlichen Bedingungen werden daher meist GR1(CO₃²⁻) gefunden (REFAIT et al., 1997). Dieses ist ähnlich wie bei den Hydrotalciten, wo auch kleinste Spuren an Carbonat reichen, um Chlorid aus der Zwischenschicht zu verdrängen. Bei höheren pH-Werten (10 – 11) zerfällt GR1(CO₃²⁻) in Siderit, während sich GR2(SO₄²⁻) in Magnetit und Fe(OH)₂ umwandelt (RUBY et al. 2010). Oxidation von GR1(CO₃²⁻) führt zu Ferrihydrit und dann zu Goethit (BENALL et al. 2001)

GR könnten eine große Rolle bei der abiotischen Umwandlung von Ionen wie NO₃, Se(VI) oder Cr(VI) spielen, die sie in ihre Struktur einbauen und reduzieren können (GÉNIN et al. 2001).

Für einige Böden der Bretagne wurde als wahrscheinlich angenommen, dass sie mit GR1(OH⁻) im Gleichgewicht stehen, da sie gegenüber Eisen(III)oxiden übersättigt und gegenüber Fe(II)-Mineralen untersättigt waren (GÉNIN et al. 1998).

GR1(OH⁻) wurde erstmals von ARDEN (1950) gefunden und charakterisiert. Das von ihm gefundene Löslichkeitsprodukt bezieht sich auf eine Lösung nicht eindeutig gekläarter Ionenstärke und sollte nur als Orientierung dienen. Zudem konnten HANSEN et al. (1994) zeigen, dass unter den von Arden gewählten Versuchsbedingungen GR2(SO₄²⁻) entsteht.

Eh/pH-Untersuchungen an natürlichem Bodenmaterial führten OLOWE (1988) (in REFAIT und GÉNIN 1993) wie auch BOURRIÉ et al. (1999) bei 9 °C zur Ableitung von Löslichkeitskonstanten für verschiedene GR1(OH)-Verbindungen durch. Da Entropien für GR-Verbindungen wie auch Enthalpien fehlen, kann eine Umrechnung auf 25 °C derzeit nicht stattfinden.

Nach REFAIT und GENIN (1993) erhält man GR1(Cl⁻) durch Fällung von Fe²⁺ aus FeCl₂-Lösungen mit NaOH als Fe(OH)₂. Je nach Verhältnis wird Chlorid mit eingebaut und durch Oxidation entsteht GR1(Cl⁻). Von diesen Systemen wurde der pH und das Redoxpotential bestimmt und daraus die freie Bildungsenthalpie berechnet. Aus ihren Daten ergibt sich eine Löslichkeitskonstante von

$$\log K = 36,1.$$

Die Löslichkeit von GR1(CO₃²⁻) wurde bislang nur von DRISSI et al. (1995) untersucht, die Ergebnisse aber in verschiedenen weiteren Arbeiten erneut ausgewertet (GÉNIN et al, 1998, BOURRIE et al., 1999, BOURRIÉ et al. 2004). DRISSI et al. Fällten FeSO₄-Lösungen mit NaOH zu Fe(OH)₂ unter Zugabe von NaCO₃. Je nach Verhältnis der Zugabe wird Carbonat mit eingebaut und durch Oxidation entsteht GR1(CO₃²⁻). Nimmt man den Originalwert von DRISSI et al. (1995) für die freie Bildungsenthalpie, so erhält man als Löslichkeitskonstante

$$\log K = 45,96$$

Die abweichenden Werte der anderen Autoren dürften auf abweichenden Enthalpiedaten für die auftretenden Ionen (Fe²⁺, Fe³⁺ usw.) zurückzuführen sein.

REFAIT et al. (1999) stellten $\text{GR}_2(\text{SO}_4^{2-})$ auf analogem Wege her, setzten aber statt Carbonat Sulfat ein. Nach AYALA-LUIS et al. (2008) ist die Löslichkeitskonstante der GR_2 -Verbindungen unabhängig von der Anzahl der Wassermoleküle in der Zwischenschicht. Die vier bisher bestimmten Löslichkeitskonstanten $\log K$ streuen von 30 (AYALA-LUIS et al. 2008) bis $43,18 \pm 0,7$ (HANSEN et al. 1994, Tab. 5.30).

Tab. 5.27 Löslichkeitskonstante für $\text{GR}_1(\text{OH}^-)$ (auch „ferrosic hydroxide“)

log *K	log *K _s	Reaktion	Quelle/Bemerkungen
$\text{Fe}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{Fe}(\text{OH})_3 = \text{Fe}_3(\text{OH})_8$ bzw. $\text{Fe}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{FeOOH}$			
16,4 (9 °C)		$\text{Fe}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{FeOOH} + 8\text{H}^+ \rightleftharpoons 2\text{Fe}^{3+} + \text{Fe}^{2+} + 6\text{H}_2\text{O}$	OLWE (1988) in REFAIT und GÉNIN (1993) Berechnet aus $\Delta G_f = -346,06$ kcal/mol
13,69 (9 °C)		$\text{Fe}_3(\text{OH})_8 + 8\text{H}^+ \rightleftharpoons 2\text{Fe}^{3+} + \text{Fe}^{2+} + 8\text{H}_2\text{O}$	BOURRIÉ et al. (1999) Berechnet aus $\Delta G_f = -1944,3$ kJ/mol (9 °C)
$\text{Fe}(\text{OH})_2 \cdot \text{Fe}(\text{OH})_3 = \text{Fe}_2(\text{OH})_5$			
8,78 (9 °C)		$\text{Fe}_2(\text{OH})_5 + 5\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+} + \text{Fe}^{2+} + 5\text{H}_2\text{O}$	BOURRIÉ et al. (1999) Berechnet aus $\Delta G_f = -1244,1,3$ kJ/mol (9 °C)
$2\text{Fe}(\text{OH})_2 \cdot \text{Fe}(\text{OH})_3 = \text{Fe}_3(\text{OH})_7$			
10,56 (9 °C)		$\text{Fe}_3(\text{OH})_7 + 7\text{H}^+ \rightleftharpoons 2\text{Fe}^{2+} + \text{Fe}^{2+} + 7\text{H}_2\text{O}$	BOURRIÉ et al. (1999) Berechnet aus $\Delta G_f = -1799,7$ kJ/mol (9 °C)

Tab. 5.28 Löslichkeitskonstante für $\text{Fe}(\text{II})_3\text{Fe}(\text{III})(\text{OH})_8\text{Cl}$ $\text{GR}_1(\text{Cl}^-)$

log *K	Medium/Methode	Quelle/Bemerkungen
$36,1 \pm 0,7$	Lösl.	REFAIT und GÉNIN (1993) Berechnet aus $\Delta G_f = -500,9$ kcal/mol

Tab. 5.29 Löslichkeitskonstante für $\text{Fe(II)}_4\text{Fe(III)}_2(\text{OH})_{12}\text{CO}_3$ GR1(CO_3^{2-})

log *K	Reaktionsgleichung	Quelle/Bemerkungen
41,7	$\text{Fe}^{\text{II}}_4\text{Fe}^{\text{III}}_2(\text{OH})_{12}\text{CO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + 13\text{H}^+ \rightleftharpoons 4\text{Fe}^{2+} + 2\text{Fe}^{3+} + \text{HCO}_3^{2-} + 14\text{H}_2\text{O}$	DRISSI et al. (1995) Berechnet aus $\Delta G_f = -966,25$ kcal/mol
42,42	$\text{Fe}^{\text{II}}_4\text{Fe}^{\text{III}}_2(\text{OH})_{12}\text{CO}_3 + 13\text{H}^+ \rightleftharpoons 4\text{Fe}^{2+} + 2\text{Fe}^{3+} + \text{HCO}_3^{2-} + 12\text{H}_2\text{O}$	GÉNIN et al. (1998) berechnet aus $\Delta G_f = -3590$ kJ/mol (ursprüngliche Messung von DRISSI et al., 1995), neu ausgewertet auch von BOURRIÉ et al. (2004)
-42 ± 0,4		Empfohlener Wert

Tab. 5.30 Löslichkeitskonstante für $\text{Fe(II)}_4\text{Fe(III)}_2(\text{OH})_{12}\text{SO}_4$ GR2(SO_4^{2-})

log *K	Phase	Quelle/Bemerkungen
30,0	$\text{Fe(II)}_4\text{Fe(III)}_2(\text{OH})_{12}\text{SO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	AYALA-LUIS et al. (2008) berechnet aus $\Delta G_f = -3819$ kJ/mol
33,95	$\text{Fe(II)}_4\text{Fe(III)}_2(\text{OH})_{12}\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	GÉNIN et al. (1996) berechnet aus $\Delta G = 1014,5$ kcal/mol
35,1 ± 2,1	$\text{Fe(II)}_4\text{Fe(III)}_2(\text{OH})_{12}\text{SO}_4$	REFAIT et al. (1999), berechnet aus $\Delta G_f = -3790$ kJ/mol und der Unsicherheit in BOURRIÉ et al. (1999)
43,18 ± 0,7	$\text{Fe(II)}_4\text{Fe(III)}_2(\text{OH})_{12}\text{SO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	HANSEN et al. (1994) berechnet aus $\Delta G_f = -4380 \pm 4$ kJ/mol
30 – 44		Empfohlene Werte

6 Zusammenfassung und Ausblick

In salinaren Lösungen stößt die Bestimmung des pH-Wertes auf konzeptionelle Schwierigkeiten. Als Einzelionenaktivität lässt sich der pH nicht direkt messen und die für verdünnte Lösungen entwickelten nicht-thermodynamischen Konventionen zu seiner Ableitung lassen sich nicht anwenden. Das Konzept pH ist daher für salinare Lösungen eine wenig brauchbare und schlecht interpretierbare Größe. Es wird daher vorgeschlagen, stattdessen grundsätzlich die Wasserstoffionenkonzentration zu bestimmen. Diese ist wie der pH in verdünnten Lösungen mit einer handelsüblichen pH-Glaselektrode messbar. Die Kalibration der Elektrode erfolgt mit ebenfalls handelsüblichen pH-Puffern. Zusätzlich ist jedoch wegen des konzentrationsabhängigen Diffusionspotentials an der Referenzelektrode eine Korrektur der bei hohen Salzgehalten erhaltenen Messspannung erforderlich. Entsprechende Korrekturfunktionen („ ΔpH “) für einfache wie auch für gemischte Salzlösungen im System der ozeanischen Salze (Na, K, Mg, Ca | Cl, SO_4^- H_2O) wurden im Rahmen dieses Vorhabens systematisch bestimmt. In den meisten Fällen konnte eine sehr gute Übereinstimmung zwischen experimentellen und berechneten Wasserstoffionenkonzentrationen gefunden werden. Bei sulfatischen Lösungen wurden etwas größere Abweichungen gefunden, die mit messtechnischen Effekten, möglicherweise mit einer sulfatspezifischen Änderung des Potentials der Glaselektrode, zusammenhängen. Mit dem entwickelten Modell ist es möglich die Wasserstoffionenkonzentration für beliebige Salzlösungen des ozeanischen Systems zu bestimmen, wenn deren chemische Zusammensetzung bekannt ist. Zur Absicherung sollten jedoch noch einige Testmessungen an weiteren gemischten Lösungen vorgenommen werden.

Ähnlich wie bei der pH-Messung ist auch die Messung des Redoxpotentials in salinaren Lösungen mit Schwierigkeiten behaftet. Zum einen beruht die konventionelle Definition des Redoxpotentials auf Einzelionenaktivitäten und zum anderen führen veränderliche Diffusionspotentiale zu einer Verschiebung der Messspannung und somit zu Fehlinterpretationen. Es wurde daher eine neue thermodynamische Definition des Redoxpotentials entwickelt (R_x), die auch in salinaren Lösungen eine thermodynamische Bedeutung hat. Hierauf aufbauend wurde ein Korrekturterm ΔR_x abgeleitet, der die Differenz zwischen gemessenem und tatsächlichem Redoxpotential ausdrückt. Zur Bestimmung des konzentrationsabhängigen Korrekturterms wurden Titrationsversuche durchgeführt, in denen der Einfluss verschiedener Hintergrundsalze auf das Messsignal einer Pt-Elektrode mit der Bezugselektrode Ag/AgCl (Elektrolyt KCl 3 M) bei festge-

legtem $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ -Verhältnis bestimmt wurde. Mit Hilfe eines bekannten thermodynamischen Modells zur Berechnung von Aktivitätskoeffizienten für Fe^{2+} und Fe^{3+} konnten Korrekturfunktionen für die Salze NaCl , KCl , MgCl_2 , Na_2SO_4 , K_2SO_4 und MgSO_4 entwickelt werden. Diese erlauben bei bekannter Hintergrundsalkonzentration eine Umrechnung des gemessenen Potentials in das eisenspezifische Redoxpotential bei der Ionenstärke Null. Derzeit fehlt für einige Teilsysteme mit Fe(III) noch ein geeignetes thermodynamisches Modell zur Berechnung der Aktivitätskoeffizienten. Sobald dieses vorliegt, kann das entwickelte Verfahren eingesetzt werden, um das eisenspezifische Redoxpotential in beliebigen Lösungen der Salze des ozeanischen Systems zu bestimmen.

Um diesen Wert unabhängig zu überprüfen, wurde ein Verfahren entwickelt, welches die chemische Analyse von Fe^{2+} und Fe^{3+} in salinaren Medien ermöglicht. Dazu wurde die Beeinflussung verschiedener Hintergrundsalze auf bekannte UV-spektroskopische Methoden untersucht. Es konnte gezeigt werden, dass Phenanthrolin ein geeigneter Komplexbildner mit Fe^{2+} in Lösungen von niedriger bis hoher Ionenstärke ist und somit zum quantitativen Nachweis von Fe^{2+} und unter Verwendung eines Reduktionsmittels auch der Gesamteisenmenge verwendet werden kann. Der Fe^{3+} -Nachweis mit Thiocyanat wird gestört durch die Anwesenheit von Sulfationen und ist auch aufgrund seiner pH-Abhängigkeit nicht geeignet.

Mit Hilfe eines UV-Kapillarspektrometers mit einer 5 m Kapillare konnte Fe^{2+} -Konzentrationen bis zu $1 \cdot 10^{-8}$ mol/l mit Phenanthrolin nachgewiesen werden. Die Analyse von Fe^{3+} oder der Gesamteisenkonzentration waren an diesem Gerät nicht erfolgreich. Abweichend von den Erwartungen vor Projektbeginn scheint die Kapillarspektrometrie nicht eine geeignete Methode zur Bestimmung von Ultraspurenkonzentration von Eisen oder gar der Eisenspeziation zu sein. Entsprechend geplante Untersuchungen mussten unterbleiben.

Für Eisen(II) und Eisen(III) wurden auf der Grundlage einer kritischen Literaturlauswertung Konstanten für die Bildung von Hydroxo- und Chlorokomplexen abgeleitet. In natürlichen, wässrigen Systemen wird das Redoxpotential sehr häufig durch eisenhaltige Minerale determiniert. Wegen der geringen Löslichkeit dieser Verbindungen ist die Speziation von Fe(II) und Fe(III) in Lösung von untergeordneter Bedeutung – die Aktivität von Fe^{2+} und Fe^{3+} wird ausschließlich durch die auftretenden Festphasen bestimmt. Eine veränderte Speziation (Hydroxokomplexe, Chlorokomplexe usw.) ändert nicht die Aktivität, wohl aber die Gesamtkonzentration von Eisen in der Lösung. Ein Schwer-

punkt des Vorhabens bestand deshalb darin, die Löslichkeitskonstanten von relevanten eisenhaltigen Phasen, v.a. Hydroxide, Oxide und anderen basischen Verbindungen zusammenzutragen und kritisch zu bewerten. Hierbei musste dem Umstand Rechnung getragen werden, dass zwar praktisch alle diese Phasen sich bei Raumtemperatur schnell bilden, aber ihre Umwandlung in die unter den jeweiligen Bedingungen thermodynamisch stabilen Phasen oder Kristallzustände unter Umständen sehr lange dauert, ggf. Jahre oder Jahrtausende in Anspruch nehmen kann. Zudem bilden sich bei natürlichen Prozessen meist nicht die thermodynamisch stabileren Phasen direkt, sondern zunächst andere metastabile Phasen, deren Bildungskinetik dafür umso höher ist. Ein Beispiel für ein solches Verhalten ist das basische Fe(III)sulfat Schwertmannit, das gegenüber Goethit (α -FeOOH) instabil ist, aber Jahre für die Umwandlung braucht. Es reicht deshalb nicht, die vor allem aus kalorimetrischen Messungen gewonnenen Daten für grobkristalline Phasen heranzuziehen. Für natürliche Bedingungen sind vielmehr alle Phasen und Phasenzustände relevant, die bei der Neubildung oder Umwandlung von Phasen auftreten können. Ein eisenhaltiges Mineral hat dann nicht *eine* Löslichkeitskonstante, die nur mit einer gewissen (kleinen) Unsicherheit bekannt ist, sondern je nach Bildungsbedingung und Geschichte eine Bandbreite von Löslichkeiten, die für dieses spezifische Mineral charakteristisch sind. Typische Beispiele hierfür sind die Eisen(III)hydroxid-Verbindungen (Ferrihydrit, „Fe(OH)₃“) oder auch Goethit. Dies hat gravierende Folgen für die geochemische Modellierung. Die Anwendung fester Löslichkeitskonstanten ist bei Anwesenheit eisenhaltiger Phasen nicht mehr ausreichend, um das System zu beschreiben. Da insbesondere bei Prognosen langfristiger Entwicklungen (z. B. in einem Endlager oder einer Untertagedeponie) die physikalische Charakteristik (Kristallinität, Korngröße) der möglicherweise anzutreffenden Eisenphasen nicht vorausgesagt werden kann, ist jede Rechnung mit festen Größen für Löslichkeitskonstanten willkürlich und im Zweifelsfall falsch. Nur geochemische Rechnungen im Rahmen von Unsicherheitsanalysen, in denen die volle möglich Bandbreite der Löslichkeitskonstanten aller relevanten Phase unabhängig voneinander variiert wird, sind in der Lage eine sinnvolle Voraussage über den zu erwartenden Erwartungsraum, also der chemischen Zusammensetzungen und der chemisch-physikalischen Eigenschaften (Wasserstoffionenkonzentration, Redoxpotential) zu treffen. Da die Bandbreiten der Löslichkeiten von Eisenmineralen mehrere Größenordnungen umfassen, können auch die resultierenden logarithmischen Größen pH und Redoxpotential (bzw. $p\varepsilon$) um mehrere Einheiten schwanken. Eine Verminderung dieser Prognoseunsicherheiten ist nur möglich durch integrierte Langzeitversuche, in denen für bestimmte Szenarien jeweils möglichst alle relevanten chemischen Phasen (Abfälle, Baustoffe, Wirtsgestein,

Verfüllmaterial usw.) anwesend sind und die physikalischen Parameter (Temperatur, Druck, Eigenschaften von Lösungen) realitätsentsprechend eingestellt sind. Solche Versuche sind wichtig, um beurteilen zu können, welche Reaktionswege eingeschlagen und welche Phasen mit welchen kinetischen und thermo-dynamischen Langzeiteigenschaften gebildet werden.

Literatur

- ABU-BAKR, M. S.; SEDAIRA, H.; HASHEM, E. Y. (1994): Complexation equilibria and spectrophotometric determination of iron(III) with 1-amino-4-hydroxyanthraquinone, *Talanta* (41), No. 10, 1669-1674.
- AKSEL'RUD, N. V.; FIALKOV, Ja. A. (1950): Proizvedenie rastvorimosti gidrookisej metallov, *Ukr. Chim. Žurn.* (14), 283-295.
- ALPERS, C. N.; NORDSTROM, D. K.; BALL, J. W. (1989): Solubility of jaorsite solid solutions precipitated from acid mine waters, Iron Mountain, California, USA, *Sci. Géol. Bull.* (42), 281-298.
- ALSHEYAB, M.; JIANG, J. Q.; STANFORD, C. (2010): Electrochemical generation of ferrate (VI): Determination of optimum conditions, *Desalin* (254), 175–178.
- ANASTÁCIO, A. S.; HARRIS, B.; YOO, H.-I.; FABRIS, J. D.; STUCKI, J. W. (2008): Limitations of the ferrozine method for quantitative assay of 2 mineral systems for ferrous and total iron, *Geochim. Cosmochim. Acta* (72), No. 20, 5001-5008.
- ARDEN, T. V. (1950): The solubility products of ferrous and ferric hydroxides, *J. Chem. Soc.*, 882-885.
- ARDEN, T. V. (1951): The hydrolysis of ferric iron in sulphate solution, *J. Chem. Soc.*, 350-366.
- AYALA-LUIS, K. B.; KOCH, C. B.; HANSEN, H. C. B. (2008): The standard gibbs energy of formation of Fe(II)Fe(III) hydroxide sulfate green rust, *Clays Clay Min.* (56), 633-644.
- BABUŠKIN, V. I.; MATVEEV, G. M.; MČEDLOV-PETROSJAN, O. P. (1965): *Thermodynamik der Silikate*, 336.S., Springer-Verlag, Berlin.
- BAES, C. F.; MESMER, R. E. (1976): *The Hydrolysis of Cations*, Wiley Interscience, New York. 489 S.
- BALL, J. W.; NORDSTROM, D. K.; MCCLESKEY, R. B.; BANGTHANH TO, T. (1999): A new method for the direct determination of dissolved Fe(III) concentration in acid mine waters, *Environ. Sci. Technol.* (33,5), 807-813.
- BARON, D.; PALMER, C. D. (1995): Solubility of jarosite at 4-35 °C, *Geochim. Cosmochim. Acta* (60), 185-195.

- BASCIANO, L. C.; PETERSON, R. C. (2008): Crystal chemistry of the natrojarosite-jarosite and natrojarosite-hydronium jarosite solid-solution series: A synthetic study with full Fe site occupancy, *Am. Miner.* (93), 853-862.
- BATES, R. G.; GUGGENHEIM, E. A. (1960): Report on the standardization of pH and related terminology, *Pure Appl. Chem.* (1,1), 163-169.
- BEHAR, B.; STEIN, G. (1969): A spectroscopic study of hydrolysis and dimerization in aqueous ferric solutions, *Israel J. Chem.* (7), 827-830.
- BENALL, O.; ABDELMOULA, M.; REFAIT, P.; GÉNIN, J. - M. R. (2001): Effect of orthophosphate on the oxidation products of Fe(II)-Fe(III) hydroxycarbonate: The transformation of green rust to ferrihydrite, *Geochim. Cosmochim. Acta* (65), 1715-1726.
- BÉNÉZETH, P.; DANDURAND, J. L.; HARRICHOURRY, J. C. (2009): Solubility product of siderite (FeCO₃) as a function of temperature (25-250 °C), *Chem. Geol.* (265), 3-12.
- BERNAL, J.P; DASGUPTA, D. R.; MACKAY, A. L. (1959): The oxides and hydroxides of iron and their structural inter-relationships, *Clay Miner. Bull.* (21), 15-30.
- BERRY, L. G. (1947): Composition and optics of copiapite, *Univ. Toronto Stud. Geol. Ser.* (51), 21-34.
- BIAGIONI, C.; BONACCORSI, E.; ORLANDI, P. (2011): Volaschioite, Fe³⁺₄(SO₄)O₂(OH)₆·2H₂O, a new mineral species from fornovolasco, Apuan alps, Tuscany, Italy, *Can. Min.* (49), 605-614.
- BIBI, I.; SINGH, B.; SILVESTER, E. (2011): Akaganéite (b-FeOOH) precipitation in inland acis sulfate soils of south-western New South Wales (NSW), Australia, *Geochim. Cosmochim. Acta* (75), 6429-6438.
- BIEDERMANN, G. (1964): Some recent results on the hydrolysis equilibria of metal ions, *Proc. Int. Conf. Coord. Chem.* (8), 434-437.
- BIEDERMANN, G. (1975): Ionic media, *Physical and chemical sciences research report - Dahlem-Konferenzen* (1), 339-362
- BIEDERMANN, G.; CHOW, J. T. (1966): Studies on the hydrolysis of metal ions. Part 57. The hydrolysis of the iron(II) ion and the solubility product of Fe(OH)_{2.70}Cl_{0.30} in 0.5 M (Na⁺)Cl⁻ medium, *Acta Chem. Scand.* (20), 1376-1388.

- BIEDERMANN, G.; SILLÉN, L. G. (1953): Studies on the hydrolysis of metal ions. IV. Liquid junction potentials and constancy of activity factors in NaClO₄-HClO₄ ionic medium, *Arkiv Kemi* (5), 425-440.
- BIGHAM, J. M.; SCHWERTMANN, U.; TRAINA, S. J.; WINLAND, R. L.; WOLF, M. (1996): Schwertmannite and the chemical modeling of iron in acid sulfate waters, *Geochim. Cosmochim. Acta* (60), 2111-2121.
- BJERRUM, N. (1907): Studien über Chromichlorid. Erste Mitteilung, *Z. Phys. Chem.* (59), 336-383.
- BLADH, K. W. (1982): The formation of goethite, jarositem and alunite during the weathering of sulfide-bearing felsic rocks, *Econ. Geol.* (77), 176-184.
- BOHNSACK, G. (1987): The solubility of magnetite in water and in aqueous solutions of acid and alkali, *Viulkan-Verlag Essen*.
- BOHNSACK, G. (1988): Löslichkeit und thermodynamische Daten von Eisen(II)-Hydroxid durch analytische Bestimmung des Eisens und Leitfähigkeitmessung im System Eisen-Wasser, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* (92), 797-802.
- BOJKO, V. F. (1955): Issledovanie v oblasti osnovnykh chloridov železa, *Ž. Obšč. Chim.* (25), 1250-1254.
- BOLZAN, J. A.; ARVIA, A. J. (1963): Hydrolytic equilibria of metallic ions. II. The hydrolysis of Fe(II) ion in NaClO₄ solutions, *Electrochim. Acta* (8), 375-385.
- BONNEVIE-SVENDSEN, M. (1958) Beta-Fe₂O₃—eine neue Eisen(III)oxyd-Struktur. *Naturwis.*, 45, 542.
- BONNEVILLE, S.; VAN CAPPELLEN, P.; BEHRENDTS, T. (2004): Microbil reduction of iron(III) oxyhydroxides: effects of mineral solubility and availability, *Chem. Geol.* (212), 255-268.
- BONNEVILLE, S.; BEHRENDTS, T.; VAN CAPPELLEN, P. (2009): Solubility and dissimilatory reduction kinetics of iron(III) oxyhydroxides: A linear free energy relationship, *Geochim. Cosmochim. Acta* (73), 5273-5282.

- BOURRIÉ, G.; TROLARD, F.; GÉNIN, J.-M.; JAFFREZIC, A.; MÀITRE, V.; ABDELMOULA, M. (1999): Iron control by equilibria hydroxy-Green Rusts and solutions in hydromorphic soils, *Geochim. Cosmochim. Acta* (63), 3417-3427.
- BOURRIÉ, G.; TROLARD, F.; REFAIT, P.; FEDER, F. (2004): A Solid-Solution Model for Fe(II)-Fe(III)-Mg(II) green Rusts and Fougerite and Estimation of their Gibbs Free Energies of Formation, *Clays Clay Min.* (52,3), 382-395.
- BRAY, W. C.; HERSHEY, A. V. (1934): The hydrolysis of ferric ion. The standard potential of the ferric-ferrous electrode at 25 °C. The equilibrium $\text{Fe}^{+++} + \text{Cl}^- = \text{FeCl}^{++}$, *J. Am. Chem. Soc.* (56), 1889-1893.
- VAN BREEMEN, N (1973): Soil forming processes in acid sulphate soils, *Acid sulphate soli. Proc.* 13 – 20 Aug. 1972, *Int. Symp. on Acid Sulphate Soils*, Wageningen, Publ. 18, Vol. 1, *Int. Inst. For Land Reclamation and Improvement*, Wageningen, 66 -130.
- BRETTI, C.; FOTI, C.; PORCINO, N.; SAMMARTANO, S. (2006): SIT parameters for 1:1 electrolytes and correlation with Pitzer coefficients, *J. Solution Chem.* (35), 1401-1415.
- BROPHY, G. P.; SHERIDAN, M. F. (1965): Sulfate studies IV: the jarosite - natrojarosite - hydronium jarosite solid solution series, *Am. Miner.* (50), 1595-1607.
- BROWN, J. B. (1970): A chemical study of some synthetic potassium-hydronium jarosites, *Can. Min.*, 696-703.
- BROWN, J. B. (1971): Jarosite-Goethite stabilities at 25 °C, 1 ATM. *Min. Depos.* (6), 245-252.
- BRUNO, J.; STUMM, W.; WERSIN, P.; BRANDBERG, F. (1992a): On the influence of carbonate in mineral dissolution: I. The thermodynamics and kinetics of hematite dissolution in bicarbonate solutions at $T = 25\text{ °C}$, *Geochim. Cosmochim. Acta* (56), 1139-1147.
- BRUNO, J.; WERSIN, P.; STUMM, W. (1992b): On the influence of carbonate in mineral dissolution: II. The solubility of FeCO_3 (s) at 25 °C and 1 atm total pressure, *Geochim. Cosmochim. Acta* (56), 1149-1155.

- BRUNO, J.; DURO, L. (2000): Reply to W.Hummel's comment on and correction to "On the influence of carbonate in mineral dissolution: 1. The thermodynamics and kinetics of hematite dissolution in bicarbonate solutions at T = 25 °C" by J. Bruno, W. Stumm, P. Wersin, and F. Brandberg, *Geochim. Cosmochim. Acta* (64), 2173-2176.
- BYRNE, R. H.; KESTER, D. R. (1976a): Solubility of hydrous ferric oxide and iron speciation in seawater, *Mar. Chem.* (4), 255-274.
- BYRNE, R. H.; KESTER, D. R. (1976b): A potentiometric study of ferric ion complexes in synthetic media and seawater, *Mar. Chem.* (4), 275-287.
- BYRNE, R. H.; KESTER, D. R. (1978): Ultraviolet spectroscopic study of ferric hydroxide complexation, *J. Solution Chem.* (7), 373-383.
- BYRNE, R. H.; KESTER, D. R. (1981): Ultraviolet spectroscopic study of ferric equilibria at high chloride concentrations, *J. Solution Chem.* (10,1), 51-67.
- BYRNE, R. H.; LUO, Y. R. (2000): Direct observations of nonintergral hydrous ferric oxide solubility products: $K_{SO} = [Fe^{3+}][H^+]^{-2.86}$, *Geochim. Cosmochim. Acta* (64), 1873-1877.
- BYRNE, R. H.; YAO, W.; LUO, Y.-R.; WANG, B. (2005): The dependence of Fe(III) hydrolysis on ionic strength in NaCl solutions, *Mar. Chem.* (97), 34-48.
- CHAPMAN, N.; JONES, D. R.; JUNG, R. F. (1983): Process controlling metal ion attenuation in acid mine drainage systems, *Geochim. Cosmochim. Acta* (47), 1957-1973.
- CHEJFEC, V., L.; ROTINJAN, A. L. (1954): Izobarnye potencijali obrazovanja trudno rastvorimih gidratov oksidov i osnovnih soje i pH rastvorov, ravnovesnih s tvrdim fazom, *Žurn. Obsc. Chim.* (24), 930-936.
- CHRISTOV, C. (2004): Pitzer ion-interaction parameters for Fe(II) and Fe(III) in the quinary {Na+K+Mg+Cl+SO₄+H₂O} system at T = 298.5 K, *J. Chem. Thermodyn.* (36), 223-235.
- CHUKHROV, F. V.; ZVAGIN, B. B.; GORSHKOV, A. I.; YERMILOVA, L. P.; KROVUSHKIN, V. V.; RUDNITSKAYA, YE. S.; YAKUBOVSKAYA, N. YU. (1977): Feroxyhyte, a new modification of FeOOH, *Int. Geol. Rev.* (19), 873-890.

- CIAVATTA, L. (1980): The specific interaction theory in evaluating ionic equilibria, *Ann. Chim. (Roma)* (70), 551-567.
- CIAVATTA, L. (1990): The Specific Interaction Theory in Equilibrium Analysis. Some Empirical Rules for Estimating Interaction Coefficients of Metal Ion Complexes, *Ann. Chim. (Roma)* (80), 255-263.
- CIAVATTA, L.; GRIMALDI, M. (1975): On the hydrolysis of the iron(III) ion, Fe^{3+} , in perchlorate media, *J. Inorg. Nucl. Chem.* (37), 163-169.
- CORNELL, R. M.; SCHWERTMANN, U. (1996): The iron oxides, from: VCH Weinheim, 573 S.
- DANIELE, P. G.; RIGANI, C.; SAMMARTANO, S.; ZELANO, V. (1994): Ionic strength dependence of formation constants - XVIII. The hydrolysis of iron(III) in aqueous KNO_3 solutions, *Talanta* (41), 1577-1582.
- DAUPHIN, J.; DAUPHIN, S.; CHATONIER, D.; ANDRAUD, G. (1963a): Produit de solubilité de l'hydroxyde ferreux: 1° Note (5)., *Bull. Soc. Chim. Fr.* (12), 2751-2754.
- DAUPHIN, J.; DAUPHIN, S.; CHATONIER, D.; VIALATTE, M. -T. (1963b): L'hydroxyde ferreux (2e Note): Produit de solubilité relatif à l'ion FeOH^+ , *Bull. Soc. Chim. Fr.* (12), 2754-2755.
- DEN BOEF, G.; OZINGA, W.; VAN ROSSUM, G. J. (1977): The application of iron in photometric titrations, *Anal. Chim. Acta* (92), 387-392.
- DIAKONOV, I. I.; KHODAKOVSKY, I.; SCHOTT, J.; SERGEEVA, E. (1994): Thermodynamic properties of iron oxides and hydroxides. I. Surface and bulk thermodynamic properties of goethite ($\alpha\text{-FeOOH}$) up to 500 K, *Europ. J. Min.* (6), 967-983.
- DIAKONOV, I. I. (1998a): Thermodynamic properties of iron oxides and hydroxides. III. Surface and bulk thermodynamic properties of lepidocrocite ($\gamma\text{-FeOOH}$) to 500 K, *Europ. J. Min.* (10), 31-41.
- DIAKONOV, I. I. (1998b): Thermodynamic properties of iron oxides and hydroxides. II. Estimation of the surface and bulk thermodynamic properties of ordered and disordered maghemite ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$), *Europ. J. Min.* (10), 17-29.

- DIAKONOV, I. I.; SCHOTT, J.; MARTIN, F.; HARRICHOURRY, J. -C.; ESCALIER, J. (1999): Iron(III) solubility and speciation in aqueous solutions. Experimental study and modelling: Part 1. Hematite solubility from 60°C to 300°C in NaOH-NaCl solutions and thermodynamic properties of $\text{Fe}(\text{OH})_4^-(\text{aq})$, *Geochim. Cosmochim. Acta* (63), 2247-2261.
- DOYLE, R. W. (1967): Eh and thermodynamic equilibrium in environments containing dissolved ferrous iron. Ph.D. diss., Yale Univ. Zitiert in Sadiq und Lindsay (1988) sowie Langmuir (1969).
- DRISSI, S. H.; REFAIT, P.; ABDELMOULA, M.; GÉNIN, J. - M. R. (1995): The preparation and thermodynamic properties of Fe(II)-Fe(III) hydroxide-carbonate (green rust 1); pourbaix diagram of iron in carbonate-containing aqueous media, *Corr. Sci.* (37,12), 2025-2041.
- DROUET, C.; NAVROTSKY, A. (2003): Synthesis, characterization, and thermochemistry of K-Na-H₃O jarosites, *Geochim. Cosmochim. Acta* (67,11), 2063-2076.
- EHRENFREUND, M.; LEIBENGUTH, J.-L. (1970a): Étude des équilibres d'hydrolyse des ions de Fe(II) par spectrophotométrie ultra-violette et visible. I. Étude expérimentale, et discussion préliminaire sur la nature des ions présents, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 2494-2498.
- EHRENFREUND, M.; LEIBENGUTH, J.-L. (1970b): Étude des équilibres d'hydrolyse des ions de Fe(II) par spectrophotométrie ultra-violette et visible. II. Étude en milieu $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ - 2M, ou NaClO_4 - 2M, Essai d'interprétation, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 2498.
- FANFANI, L.; NUNZI, A.; ZANAZZI, P. F.; ZANZARI, A. R. (1973): The copiapite problem: the crystal structure of a ferrian copiapite, *Am. Miner.* (58), 314-322.
- FEITKNECHT, W.; SCHINDLER, P. (1963): Löslichkeitskonstanten von Metalloxiden,-hydroxiden und -hydroxidsalzen in wässrigen Lösungen, *Pure Appl. Chem.* (6), 126-199.
- FERNANDEZ-MARTINEZ, A.; TIMON, V.; ROMAN.ROSS, G.; CUELLO, G. J.; DANIELS, J. E.; AYORA, C. (2010): The structure of schwertmannite, a nanocrystalline iron oxyhydroxysulfate, *Am. Miner.* (95), 1312-1322.
- FOX, L. E. (1988): The solubility of colloidal ferric hydroxide and its relevance to iron concentrations in river water, *Geochim. Cosmochim. Acta* (52), 771-777.

- FOUILLAC, C.; CRIAUD, A. (1984): Carbonate and bicarbonate trace metal complexes: Critical reevaluation of stability constants, *Geochem. J.* (18), 297-303.
- GALSTER, H (1990): pH-Messung – Grundlagen, Methoden, Anwendungen, Geräte. VCH, Weinheim. 322 S.
- GAYER, K. H.; WOONTNER, L. (1956): The solubility of ferrous hydroxide and ferric hydroxide in acidic and basic media at 25 °C, *J. Phys. Chem.* (60), 1569-1571.
- GÉNIN, J. - M. R.; BOURRIÉ, G.; TROLARD, F.; ABDELMOULA, M.; JAFFREZIC, A.; REFAIT, P.; MAITRE, V.; HUMBERT, B.; HERBILLON, A. (1998): Thermodynamic equilibria in aqueous suspensions of synthetic and natural Fe(II)-Fe(III) green rusts: occurrences of the mineral in hydromorphic soils, *Environ. Sci. Technol.* (32), 1058-1068.
- GÉNIN, J. - M. R.; REFAIT, P.; BOURRIÉ, G.; ABDELMOULA, M.; TROLARD, F. (2001): Structure and stability of the Fe(II)-Fe(III) green rust "fougerite" mineral and its potential for reducing pollutants in soil solutions, *Appl. Geochem.* (16), 559-570.
- GLEMSER, O.; GWINNER, E. (1939): Über eine neue, ferromagnetischer Modifikation des Eisen(III)-oxyds, *Z. Anorg. Allg. Chem.* (240), 161-166.
- GOTO, K.; TAMURA, H.; ONODERA, M.; NAGAYAMA, M. (1974): Spectrophotometric determination of aluminium with ferron and a quaternary ammonium salt, *Talanta* (21), No. 3, 183-190.
- GREENBERG, J.; TOMSON, M. (1992): Precipitation and dissolution kinetics and equilibria of aqueous ferrous carbonate vs temperature, *Appl. Geochem.* (7), 185-190.
- GROMOV, B. V. (1948): Značenie veličiny pH v sistemach $\text{MeSO}_4 + \text{MeO} + \text{H}_2\text{O}$, *Žurn. Prikl. Chim.* (21), 260-272.
- HANSEN, H. C. B.; BORGGAARD, O. K.; SORENSEN, J. (1994): Evaluation of the free energy formation of Fe(II)-Fe(III) hydroxide-sulphate (green rust) and its reduction of nitrite, *Geochim. Cosmochim. Acta* (58,12), 2599-2608.
- 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.

- HASHEM, E. Y. (2001): Complexation equilibria and spectrophotometric determination of iron(III) with resorcylic acid, *J. AOAC Int.* (84,2), 537-545.
- HASHIMOTO, K.; MISAWA, T. (1973): The Solubility of γ -FeOOH in perchloric acid at 25 °C, *Corr. Sci.* (13), 229-231.
- HEDSTRÖM, B. O. A. (1952): Studies on the hydrolysis of metal ions. VI The hydrolysis of the iron(II) ion, Fe^{2+} , *Arkiv Kemi* (5), 457-468.
- HEDSTRÖM, B. O. A. (1953): The hydrolysis of metal ions. VII. The hydrolysis of the iron(III) ion, Fe^{3+} , *Arkiv Kemi* (6), 1-16.
- HEMINGWAY, B. S.; SEAL, R. S. II; CHOU, I-M. (2002): Thermodynamic data for modeling acid mine drainage problems: compilation and estimation of data for selected soluble iron-sulfate minerals, US Geological Survey Open-File Report 02-161
- HERRERA, L.; RUIZ, P.; AGUILLON, J. C.; FEHRMANN, A. (1989): A new spectrophotometric method for the determination of ferrous iron in the presence of ferric iron, *J. Chem. Tech. Biotech.* (44), 171-181.
- HOLLEMANN, A. F.; WIBERG, E. (1985): *Lehrbuch der anorganischen Chemie* (91.-100. Aufl.), W. De Gruyter, Berlin.
- HSU, P. H. (1967): Determination of iron with thiocyanate, *Soil Sci. Soc. Am. J.* (31), 353-355.
- HSU, P. H.; MARION, G. (1985): The solubility product of goethite, *Soil Science* (140,5), 344-351.
- HUMMEL, W. (2000): Comment on "On the influence of carbonate in mineral dissolution: 1. The thermodynamics and kinetics of hematite dissolution in bicarbonate solutions at T = 25 °C" by J. Bruno, W. Stumm, P. Wersin, and F. Brandberg, *Geochim. Cosmochim. Acta* (64), 2167-2171.
- HUMMEL, W. ; BERNER, U.; CURTI, E.; PEARSON, F. J.; THOENEN, T. (2002) *Nagra/PSI Chemical Thermodynamic Data Base 01/01*. Oldenbourg, München.
- ITO, T.; YUI, N. (1953): On the Hydrolysis Constants of Ferric Iron in Nitrate Solution, *Sci. Rep. Tohoku Univ.* (37), 19-27.

- JENSEN, D. J.; BODDUM, J. K.; TJELL, J. C.; CHRISTENSEN, T. H. (2002): The solubility of rhodochrosite (MnCO_3) and siderite (FeCO_3) in anaerobic aquatic environments, *Aquat. Geochem.* (17), 503-511.
- JERZ, J. K.; RIMSTIDT, J. D. (2003): Efflorescent iron sulfate minerals: paragenesis, relative stability, and environmental impact, *Am. Miner.* (88), 1919-1932.
- JOHNSON, G. K.; BAUMAN Jr., J. E. (1978): Equilibrium constants for the aquated iron(II) cation, *Inorg. Chem.* (17,10), 2774-2779.
- JÖNSSON, J.; PERSSON, P.; SJÖBERG, S. LÖVGREN, L. (2005) Schwertmannite precipitated from acid mine next term drainage: phase transformation, sulphate release and surface properties. *Appl. Geochem.* (20), 179-191.
- KAMPEIS, P.; FRANZREB, M.; NESOVIC, M.; EBERLE, S. H. (2006): Einfluß der Temperatur auf die Bildung von Magnetit als Zusatzstoff für die Magnetseparation, *Acta Hydrochim. Hydrobiol.* (25), 173-178.
- KASHKAY, C. M.; BOROVSKAYA, Y. B.; BABAZADE, M. A. (1975): Determination of ΔG°_{f298} synthetic jarosite and its sulfate analogues, *Geochem. Int.* (12,3), 115-121.
- KAŠKAJ, M. A.; ALIEV, P. M. (1962): Novij mineral kal'ciokopiapit (tusiit) iz gruppy kopiapita i o karakteristike etoj grupy voobšče, *Tr. Azerb. Geogr. Obšč.* (No. 2), 49-76.
- KAWANO, M.; TOMITA, K. (2001) Geochemical modeling of bacterially induced mineralization of schwertmannite and jarosite in sulfuric acid spring water. *Am. Miner.* 86, 1156-1165.
- KHOE, G. H.; BROWN, P. L.; SYLVA, R. N. (1986): The hydrolysis of metal ions. Part 9. Iron(III) in perchlorate, nitrate, and chloride media (1 mol dm^{-3}), *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1901-1906.
- KING, D. W. (1998): Role of carbonate speciation on the oxidation rate of Fe(II) in aquatic systems, *Environ. Sci. Technol.* (32), 2997-3003.
- KNAUSS, K. G.; WOLERY, T. J.; JACKSON, K. J. (1990): A new approach to measuring pH in brines and other concentrated electrolytes, *Geochim. Cosmochim. Acta* (54), 1519-1523.

- KNIGHT, R. J.; SYLVA, R. N. (1975): Spectrophotometric investigation of iron(III) hydrolysis in light and heavy water at 25 °C, *J. Inorg. Nucl. Chem.* (37), 779-783.
- KOCH, O. G.; KOCH-DEDIC, G. A. (1974): *Handbuch der Spurenanalyse, Teil 1*, Springer Verlag, 750 S..
- KONONOVA, G. N.; REDZHEPOV, B. A. (1996): Solubility in the $\text{FeSO}_4\text{-MgSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ and $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3\text{-MgSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ Systems at 25 and 90 °C, *Russ. J. Inorg. Chem.* (41,7), 1173-1177.
- KOREN, R.; PERLMUTTER-HAYMAN, B. (1972): The kinetics of the aquation of Iron(III)chloride. The role of water structure and of the intermediate FeOHCl^+ , *Inorg. Chem.* (11,12), 3055-3059.
- KORTÜM, G. (1972): *Lehrbuch der Elektrochemie*, VCH, Weinheim, 631 S..
- KRAUSE, A. (1925): Die Reaktionen zwischen Ferrisulfat und Alkali, *Z. Anorg. Allg. Chem.* (148), 265-278.
- KUMA, K.; NAKABAYASHI, S.; SUZUKI, Y.; MATSUNAGA, K. (1992): Dissolution rate and solubility of colloidal hydrous ferric oxide in seawater, *Mar. Chem.* (38), 133-143.
- KUMA, K.; SUZUKI, Y.; MATSUNAGA, K. (1993): Solubility and dissolution rate of colloidal $\gamma\text{-FeOOH}$ in seawater, *Water Res.* (27/4), 651-657.
- KUMA, K.; NISHIOKA, J.; MATSUNAGA, K. (1996): Controls on iron(III) hydroxide solubility in seawater: The influence of pH and natural organic chelators, *Limnol. Oceanogr.* (41,3), 396-407.
- KUMA, K.; KATSUMOTO, A.; NISHIOKA, J.; MATSUNAGA, K. (1998): Size-fractionated Iron Concentrations and Fe(III) Hydroxide Solubilities in Various Coastal Waters, *Estuar., Coast. Shelf Sci.* (47), 275-283.
- LAMB, A. B.; JACQUES, A. G. (1938a): The slow hydrolysis of ferric chloride in dilute solution. I. The change in conductance, color and chloride ion concentration, *J. Am. Chem. Soc.* (60), 967-981.
- LAMB, A. B.; JACQUES, A. G. (1938b): The slow hydrolysis of ferric chloride in dilute solution. II. The change in hydrogen ion concentration, *J. Am. Chem. Soc.* (60), 1215-1225.

- LANGMUIR, D. (1969): The Gibbs free energies of substances in the system Fe-O₂-H₂O-CO₂ at 25 °C, U.S. Geol. Survey Prof. Paper (650-B), 180-184.
- LANGMUIR, D.; WHITTEMORE, C. F. (1971): Variations in the stability of precipitated ferric oxyhydroxides, in: Hem, J. D.: Nonequilibrium systems in natural water chemistry, 209-234.
- LAPTEVA, O. N. (1958): Effect of pH on the oxidation-reduction potential of a solution containing ferric and ferrous ions, J. Appl. Chem. USSR (31,7), 1199-1204.
- LEE, T. R.; WILKIN, R. L. (2010): Iron hydroxy carbonate formation in zerovalent iron permeable reactive barriers: characterization and evaluation of phase stability, Journal of Contaminant Hydrology (116), 47-57.
- LENGWEILER, H.; BUSER, W.; FEITKNECHT, W. (1961a): Die Ermittlung der Löslichkeit von Eisen(III)-hydroxiden mit ⁵⁹Fe. I. Fällungs- und Auflösungsversuche, Helv. Chim. Acta (44), 796-805.
- LENGWEILER, H.; BUSER, W.; FEITKNECHT, W. (1961b): Die Ermittlung der Löslichkeit von Eisen(III)-hydroxiden mit ⁵⁹Fe. II. Der Zustand kleinster Mengen Eisen(III)-hydroxid in wässriger Lösung, Helv. Chim. Acta (44), 805-811.
- LEUSSING, D. L.; KOLTHOFF, I. M. (1953): The solubility product of ferrous hydroxide and the ionization of the aquo-ferrous ion, J. Am. Chem. Soc. (75), 2476-2479.
- LINDSAY, W. L. (1979) Chemical equilibria in soils, Wiley, New York, 449 S.
- LIU, X. W.; MILLERO, F. J. (1999): The solubility of iron hydroxide in sodium chloride solutions, Geochim. Cosmochim. Acta (63), 3487-3497.
- LIU, X.; MILLERO, F. J. (2002): The solubility of iron in seawater, Mar. Chem. (77), 43-54.
- LOMBARDO, M. (2010): Fibroferrite: crystallographic, optical and synthesis experiments, Ph. D. Thesis, Queen's University, Kingston, Ontario, Canada.
- LOTENBACH, B.; WINNEFELD, F. (2006): Thermodynamic modelling of the hydration of Portland cement, Cem. Concr. Res. (36), 209-226.
- MAJ, L. A. (1982): Kislotno-osnovnye svojstva i termodinamičeskie charakteristiki δ -modifikacii FeOOH, Latv. PSR Zinatnu Akad. Vest. (3), 292-295.

- MAJUMDAR, A. K.; SAVARIAR, C. P. (1959): Spectrophotometric determination of copper with tiron, *Anal. Chim. Acta* (21), 53-57.
- MAJZLAN, J.; LANG, B. E.; STEVENS, R.; NAVROTSKY, A.; WOODFIELD, B. F.; BOERIO-GOATES, J. (2003a): Thermodynamics of Fe oxides: Part I. entropy at standard temperature and pressure and heat capacity of goethite (α -FeOOH), lepidocrocite (γ -FeOOH), and maghemite (γ -Fe₂O₃), *Am. Miner.* (88), 846-854.
- MAJZLAN, J.; GREVEL, K.-D.; NAVROTSKY, A. (2003b): Thermodynamics of Fe oxides: part II. Enthalpies of formation and relative stability of goethite (α -FeOOH), lepidocrocite (γ -FeOOH), and maghemite (γ -Fe₂O₃), *Am. Miner.* (88), 855-859.
- MAJZLAN, J.; NAVROTSKY, A.; SCHWERTMANN, U. (2004): Thermodynamics of iron oxides: Part III. Enthalpies of formation and stability of ferrihydrite (\sim Fe(OH)₃), schwertmannite (\sim FeO(OH)_{3/4}(SO₄)_{1/8}), and ϵ -Fe₂O₃, *Geochim. Cosmochim. Acta* (68,5), 1049-1059.
- MAJZLAN, J.; NAVROTSKY, A.; MCCLESKEY, R. B.; ALPERS, C. N. (2006): Thermodynamic properties and crystal structure refinement of ferricopiapite, coquimbite, rhombochase, and Fe₂(SO₄)₃(H₂O)₅, *Europ. J. Min.* (18), 175-186.
- MAJZLAN, J.; KOCH, C. B.; NAVROTSKY, A. (2008): Thermodynamic properties of feroxyhyte (δ' -FeOOH), *Clays Clay Min.* (56), 526-530.
- MAKOVSKAYA, G. V.; SPIVAKOVSKII, V. B. (1971): Conditions for the precipitation of iron(III) basic chlorides and hydroxide from chloride solutions, *Russ. J. Inorg. Chem.* (16,1), 18-21.
- MATTOO, B. N. (1960): Characterization of equilibria in ferric-ferrous systems by a new analysis of O. N. Lapteva's experimental data, *J. Appl. Chem. USSR* (33), 1991-1996.
- MESMER, R. E. (1971): Hydrolysis of Iron(2+) in Dilute Chloride at 25 °, *Inorg. Chem.* (10), 857-858.
- METROHM (2009): Informationsbroschüre: Metrosensor-Elektroden. 107 S.
- MILBURN, R. M. (1957): A spectrophotometric study of the hydrolysis of iron(III) ion. III. Heats and entropies of hydrolysis, *J. Am. Chem. Soc.* (79), 537-540.

- MILBURN, R. M.; VOSBURGH, W. C. (1955): A spectrophotometric study of the hydrolysis of Iron(III) ion. II. Polynuclear species, *J. Am. Chem. Soc.* (77), 1352-1355.
- MILIĆ und ĐURĐEVIĆ (1984): Hydrolysis of the iron (II) ion, Fe^{2+} in sodium chloride solution, *Bull. Soc. Chim. Beograd* (49,2), 39-43.
- MILIĆ, N. B.; ĐURĐEVIĆ, P. T. (1985): Hydrolysis of the iron(III) ion in sodium chloride medium, *J. Serb. Chem. Soc.* (50,7), 363-368.
- MILIĆ, N. B.; ĐURĐEVIĆ, P. T.; NIKETIĆ, S. R. (1989): Effect of acetate and EDTA ligands on hydrolysis of the iron(III) ion in sodium chloride medium, *Z. Anorg. Allg. Chem.* (571), 174-180.
- MILLERO, F. J.; YAO, W.; AICHER, J. (1995): The speciation of Fe(II) and Fe(III) in natural waters, *Mar. Chem.* (50), 21-39.
- MILLERO, F. J.; PIERROT, D. (2007): The activity coefficients of Fe(III) hydroxide complexes in NaCl and NaClO_4 solutions, *Geochim. Cosmochim. Acta* (71,20), 4825-4833.
- MOOG, H. C.; HAGEMANN, S. (2004): Thermodynamische Modellierung hochsalinärer Lösungen. GRS-Bericht 195.
- MÖSCHNER, G.; LOTHENBACH, B.; ROSE, J.; ULRICH, A.; FIGI, R.; KRETZSCHMAR, R. (2008): Solubility of Fe-ettringite ($\text{Ca}_6[\text{Fe}(\text{OH})_6]_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 26\text{H}_2\text{O}$), *Geochim. Cosmochim. Acta* (72), 1-18.
- MOROZUMI, T.; POSEY, F. A. (1967): An Application of the Electrochemical pH-stat to Study on the Hydrolysis of Metal Ions, *J. Electrochem. Soc. Japan* (35), 166.
- MULAUDZI, L. V.; VAN STADEN, J. F.; STEFAN, R. I. (2002): On-line determination of iron(II) and iron(III) using a spectrophotometric sequential injection system, *Anal. Chim. Acta* (467,1-2), 35-49.
- MURPHY, P. J.; POSNER, A. M.; QUIRK, J. P. (1976): Characterization of Partially Neutralized Ferric Nitrate Solutions, *J. Coll. Interf. Sci.* (56,2), 270-283.
- NEMER, M. B.; XIONG, Y.; ISMAIL, A. E.; JANG, J.-H. (2011): Solubility of $\text{Fe}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ (pure-iron end-member of hibbingite) in NaCl and Na_2SO_4 brines, *Chem. Geol.* (280), 26-32.

- NORVELL, W. A.; LINDSAY, W. L. (1982): Estimation of the concentration of Fe^{3+} and the $(\text{Fe}^{3+})(\text{OH})_3$ ion product from equilibria of EDTA in soil, *Soil Sci. Soc. Am. J.* (46), 710-715.
- OKA, Y. (1938): *Nihon-kagaku-zasshi*, 971-1013.
- OLIN, A. (1960): Studies on the hydrolysis of metal ions 28. Application of the self-medium method to the hydrolysis of lead(II) perchlorate solution, *Acta Chem. Scand.* (14), 814-822.
- OSTWALD, J. (1985): An occurrence of $\varepsilon\text{-FeOOH}$ in a black shale, *Min. Mag.* (49), 139-140.
- PAL'ČEVSKIJ, V. V.; JAKUBOV, Ch. M. (1963): Spektrofotometričeskoe issledovanie gidroloza rastvorov perchlorata železa (III), *Dokl. Akad. Fanhoi RSS Togikiston* (6,1), 17-21.
- PAL'ČEVSKIJ, V. V. ; WANG, F. T. (1974): Gidroliz trechvalentnogo železa v kislych sulfatnykh rastvorach, *Vest. Leningr. Univ.* (1), 116-119.
- PALMAER, W. (1926) *Die Korrosion der Metalle, Theorie und Versuche. Korros. Metallschutz* (2,3), 57-62
- PERERA, N. W.; HEFTER, G. (2003): Mononuclear Cyano- and Hydroxo-Complexes of Iron (III), *Inorg. Chem.* (42,19), 5917-5923.
- PERRIN, D. D. (1959): The Stability of Iron Complexes. Part IV. Ferric Complexes with Aliphatic Acids, *J. Chem. Soc.*, 1710-1717.
- PLATFORD, R. F. (1964): The Activity product of ferric hydroxide by turbidimetry., *Can. J. Chem.* (42A), 181-183.
- POPOVICI, M.; SAVII, C.; NIŽOANSKÝ, D; ENACHE, C.; IONESCU, C.; RADU, R. (2006) Magnetic $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nanoparticles obtained by sol – gel synthesis. *Mat. Struct.* (13), 79-81.
- POSNJAK, E.; MERWIN, H. E. (1922): The System, $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-SO}_3\text{-H}_2\text{O}$, *J. Am. Chem. Soc.* (44), 1965-1993.
- PTACEK, C. J. (1992): Experimental Determination of Siderite Solubility in High Ionic-Strength Aqueous Solutions, *Diss. Unvi. Waterloo, Canada.*

- PTACEK, C. J.; BLOWES, D. W. (1994): Influence of Siderite on the Pore-Water Chemistry of Inactive Mine-Tailings Impoundments, ACS symposium series (550), 172-189.
- PTACEK, C. J.; READON, E. J. (1992): Solubility of Siderite (FeCO_3) in concentrated NaCl and Na_2SO_4 solutions at 25 °C, from: Kharaka und Maest: Water-Rock Interact., Proc. Int. Symp., 7th, 181-184.
- RAI, D.; FELMY, A. R.; JURACICH, S. P.; RAO, F. (1995): Estimating the hydrogen ion concentration in concentrated NaCl and Na_2SO_4 electrolytes, Sandia report (94-1949).
- RANDALL, M.; FRANDBSEN, M. (1932): Determination of the free energy of ferrous hydroxide from measurements of electromotive force, J. Am. Chem. Soc. (54), 40-46.
- REFAIT, P.; GENIN, J.-M. R. (1993): The oxidation of ferrous hydroxide in chloride containing aqueous media and pourbaix diagrams of green rust one, Corr. Sci. (34,5), 797-819.
- REFAIT, P.; DRISSI, S. H.; PYTKIEWICZ, J.; GÉNIN, J. - M. R. (1997): The anionic species competition in iron aqueous corrosion: Role of various green rust compounds, Corr. Sci. (39,9), 1699-1710.
- REFAIT, Ph.; BON, C.; SIMON, L.; BOURRIÉ, G.; TROLARD, F.; BESSIÈRE, J.; GÉNIN, J. - M. R. (1999): Chemical composition and Gibbs standard free energy of formation of Fe(II)-Fe(III) hydroxysulphate green rust and Fe(II) hydroxide, Clay Min. (34), 499-510.
- REGENSPURG, S.; PFEIFFER, S. (2005): Arsenate and chromate incorporation in schwertmannite, Appl. Geochem. (2005), 1226-1239.
- REITERER, F.; JOHANNES, W.; GAMSJÄGER, H. (1981): Semimicor determination of solubility constants: copper(II) carbonate and iron(II) carbonate, Microchim. Acta (75A), 63-72.
- RÉMAZEILLES, C.; REFAIT, P. (2008): Formation, fast oxidation and thermodynamic data of Fe(II) hydroxychlorides, Corr. Sci. (50), 856-864.
- RÉMAZEILLES, C.; REFAIT, P. (2009): Fe(II) hydroxycarbonate $\text{Fe}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ (chukanovite) as iron corrosion product: Synthesis and study by Fourier Transform Infrared Spectroscopy, Polyhedron (28), 749-756.

- REZEL, D.; GENIN, J.-M. R. (1990): The substitution of chloride ions to OH⁻-ions in the akaganeite beta ferric oxyhydroxide studied by Mössbauer effect, *Hyperf. Interac.* (57), 2067-2076.
- ROPARS, C.; ROUGÉE; MOMENTEAU, M.; LEXA, D. (1968): Résonance magnétique du proton dans des solutions acides de complexes ferriques I. Produits d'hydrolyse, *J. Chim. Phys.* (65), 816-822.
- ROSSMANN, G. R. (1976): Spectroscopic and magnetic studies of ferric iron hydroxy sulfates: the series Fe(OH)SO₄.nH₂O and the jarosites, *Am. Miner.* (61), 398-404.
- RUBY, C.; USMAN, M.; NAILLE, S.; HANNA, K.; CARTERET, C.; MULLET, M.; FRANCOIS, M.; ABDELMOULA, M. (2010): Synthesis and transformation of iron-based layered double hydroxides, *Appl. Clay Sci.* (48), 195-202.
- RUNDE, W. (1993): Zum chemischen Verhalten von drei- und fünfwertigem Americium in salinen NaCl-Lösungen, Dissertation, Technische Universität München. 227 S..
- SADIQ, M.; LINDSAY, W. L. (1988): The solubility product of soil maghemite, *Soil Science* (146,1), 1-5.
- SAGOE-CRENTSIL, K. K.; GLASSER, F. P. (1993): "Green Rust", iron solubility and the role of chloride in the corrosion of steel at high pH, *Cem. Concr. Res.* (23,4), 785-791.
- SAPIESZKO, R. S.; PATEI, R. C.; MATIJEVIC, E. (1977): Ferric Hydrated Oxide Sols. 2. Thermodynamics of Aqueous Hydroxo and Sulfato Ferric Complexes, *J. Phys. Chem.* (81,11), 1061-1068.
- SALVATORE, F.; VASCA, E. (1990): Formation constants of FeOH²⁺, Fe(OH)₂⁺ and Fe₂(OH)₂⁴⁺ at zero ionic strength, *Ann. Chim. (Roma)* (80), 515-521.
- SÁNCHEZ-ESPAÑA, J.; YUSTA, I.; DIEZ-ERCILLA, M. (2011): Schwertmannite and hydrobasaluminite: A re-evaluation of their solubility and control on the iron and aluminium concentration in acidic pit lakes, *Appl. Geochem.* (26), 1752-1774.
- SCHÄFER, H (1949): Chlorierungsgleichgewichte mit Eisenoxychlorid als Bodenkörper, *Z. Anorg. Chem.* (259), 265-277.

- SCHÄFER, H. (1951): Untersuchungen am System $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-FeCl}_3\text{-H}_2\text{O-HCl}$. VII. Über den hydrolytischen Abbau des Eisenoxychlorids unter der Einwirkung von feuchter Luft bei Raumtemperatur, *Z. Anorg. Allg. Chem.* (264), 249-254.
- SCHINDLER, P. (1963): Die Bestimmung der Löslichkeitskonstanten von Metalloxiden und -hydroxiden, *Chimia* (17), 313.
- SCHINDLER, P.; MICHAELIS, W.; FEITKNECHT, W. (1963): Löslichkeitsprodukte von Metalloxiden und -hydroxiden. 8. Mitteilung. Die Löslichkeit gealterter Eisen(III)-hydroxid-Fällungen, *Helv. Chim. Acta* (46), 444-449.
- SCHWERTMANN, U.; CORNELL, R. M. (1991): *Iron oxides in the laboratory*. VCH Weinheim, 137 S..
- SCHWERTMANN, U.; MURAD, E. (1983): Effect of pH on the formation of Goethite and Hematite from Ferrihydrite, *Clays Clay Min.* (31), No. 4, 277-284.
- SCORDARI, F.; VURRO, F.; MENCHETTI, S. (1975): The metavoltine problem: relationships between metavoltine and Maus' salt, *Tschermaks Min. Petr. Mitt.* (22), 88-97.
- SCORDARI, F. (1977): The metavoltine problem: metavoltine from Madeni Zakh and Chuquicamata, and a related artificial compound, *Min. Mag.* (41), 371-374.
- SCODARI, F. (1978): The crystal structure of hohmannite, $\text{Fe}_2(\text{H}_2\text{O})_4[(\text{SO}_4)_2\text{O}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ and its relationship to aramatite, $\text{Fe}_2(\text{H}_2\text{O})_4[(\text{SO}_4)_2\text{O}] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, *Min. Mag.* (42), 144-146.
- SCORDARI, F.; VENTRUTI, G.; GUALTIERI, A. F. (2004): The structure of metahohmannite, $\text{Fe}^{3+}_2[\text{O}(\text{SO}_4)_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, by in situ synchrotron powder diffraction, *Am. Miner.* (89), 365-370.
- VAN SCHUYLENBORGH, J. (1973): Report on topic 1.1.: sesquioxide formation and -transformation, from: Schlichting, E; Schwertmann U.: Pseudogley and gley, 91-102.
- SENIOR, A. T.; GLENNON, J. D. (1987): Use of acetohydroxamic acid in the direct spectrophotometric determination of iron(III) and iron(II) by flow injection analysis, *Anal. Chim. Acta* (196), 333-336.
- SEREBRENNIKOV, V. S. (1977): Redox conditions in the low Caucasus carbonated mineral springs, *Geochem. Intl.* (14), 141-149.

- SIDDALL, T.; VOSBURGH, W. C. (1951): A Spectrophotometric Study of the Hydrolysis of Iron(III) Ion, *J. Am. Chem. Soc.* (73), 4270-4272.
- SILVA, C. A. R.; LIU, X.; MILLERO, F. J. (2002): Solubility of Siderite (FeCO_3) in NaCl Solutions, *J. Solution Chem.* (31,2), 97-108.
- SINGER, P. C.; STUMM, W. (1970): The solubility of ferrous iron in carbonate-bearing waters, *J. Amer. Water Works Assoc.* (62), 198.
- SMITH, H. J. (1918): On equilibrium in the system: ferrous carbonate, carbon dioxide and water, *J. Am. Chem. Soc.* (40), 879-883.
- SOLI, A. L.; BYRNE, R. H. (1996): The hydrolysis and fluoride complexation behavior of Fe(III) at 25 °C and 0,68 molal ionic strength, *J. Solution Chem.* (25), 773-785.
- SPIRO, T. G.; ALLERTON, S. E.; RENNER, J.; TERZIS, A.; BILS, R.; SALTMANN, P. (1966): The Hydrolytic Polymerization of Iron (III), *J. Am. Chem. Soc.* (88,12), 2721-2726.
- STÄHL, K.; NIELSEN, K.; JAIANG, J.; LEBECH, B.; HANSON, J. C.; NORBY, P.; VAN LANSCHOT, J. (2003): On the akagéite crystal structure, phase transformations and possible role in post-excavational corrosion of iron artifacts, *Corr. Sci.* (43), 2563-2575.
- STEFÁNSSON, A. (2007): Iron(III) hydrolysis and solubility at 25 °C, *Environ. Sci. Technol.* (41), 6117-6123.
- STEFÁNSSON, A.; SEWARD, T. M. (2008): A spectrophotometric study of iron(III) hydrolysis in aqueous solutions to 200 °C, *Chem. Geol.* (249), 227-235.
- STIPP S. L. (1990): Speciation in the Fe(II)-Fe(III)- SO_4 - H_2O System at 25 °C and low pH: Sensitivity of an Equilibrium Model to Uncertainties, *Environ. Sci. Technol.* (24), 699-706.
- STORM, Å. R.; LANGMYHR, F. J. (1961): Complex formation of ferric iron with 7-iodo-8-hydroxyquinoline-5-sulphonic acid (Ferron), *Acta Chem. Scand.* (15), 1765-1771.
- SÜSSE, P. (1967) Die Kristallstruktur des Botryogens. *Naturwis.*(54), 139.
- SÜSSE, P. (1968): The crystal structure of amarantite, $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_2\text{O}\cdot 7\text{H}_2\text{O}$, *Z. Krist.* (127), 261-275.

- SÜSSE, P. (1972): Crystal structure and hydrogen bonding of copiapite, *Z. Krist.* (135), 34-55.
- SUN, W.; NESIC, S.; WOOLLAM, R. C. (2009): The effect of temperature and ionic strength on iron carbonate (FeCO₃) solubility limit, *Corr. Sci.* (51), 1273-1276.
- SUNDA, W.; HUNTSMAN, S. (2003): Effect of pH, light, and temperature on Fe-EDTA chelation and Fe hydrolysis, *Mar. Chem.* (84), 35-47. Erratum (2004): *Mar. Chem.* (85), 193.
- SWEETON, F. H.; BAES, C. F. (1970): The solubility of magnetite and the hydrolysis of ferrous ion in aqueous solutions at elevated temperatures, *J. Chem. Thermodyn.* (2), 479-500.
- SYKES, K. W. (1959): The Effect of Perchlorate Association on the Hydrolysis of Ferric Ion, *J. Chem. Soc.*, 2473-2478.
- TARDY, Y.; NAHON, D. (1985): Geochemistry of laterites, stability of α -Goethite, α -Hematite, and Fe³⁺-Kaolinite in bauxites and ferricretes: an approach to the mechanism of concretion formation, *Am. J. Sci.* (285), 865-903.
- TREMAINE, P. R.; LEBLANC, J. C. (1980): The solubility of magnetite and the hydrolysis and oxidation of Fe²⁺ in water to 300 °C, *J. Solution Chem.* (9,6), 415-441.
- TROLARD, F. (1988): Physico-Chimie des Latérites domaines de stabilité des Oxydes et Hydroxydes de Fer et d'Aluminium, (81), 1-115.
- TSAO, M. S. (1952): Thesis, University of California, Berkeley. In: BAES und MESMER (1976).
- VLEK, P. L. G.; BLOM, Th. J. M.; BEEK, J.; LINDSAY, W. L. (1975): Determination of the Solubility Product of Various Iron Hydroxides and Jarosite by the Chelation Method, *Proceedings Madison, Wisc.* (38), 429-432.
- WILSON, A. S.; TAUBE, H. (1952): The Affinities of Chromic Ion and Gallium Ion for Fluoride Ion, *J. Am. Chem. Soc.* (74), 3509-3512.
- YOE, J. H.; HALL, R. T. (1937): A study of 7-iodo-8-hydroxyquinoline-5-sulfonic acid as a reagent for the colorimetric determination of ferric iron, *J. Am. Chem. Soc.* (59,5), 872-879.

- YU, J.-Y.; HEO, B.; CHOI, I.-K.; CHO, J.-P.; CHANG, H.-W. (1999): Apparent solubilities of schwertmannite and ferrihydrite in natural stream waters polluted by mine drainage, *Geochim. Cosmochim. Acta* (63), 3407-3416.
- YU, J.-Y.; PARK, M.; KIM, J. I. (2002): Solubilities of synthetic schwertmannite and ferrihydrite, *Geochem. J.* (36), 119-132.
- ZIEMNIAK, S. E.; JONES, M. E.; COMBS, K. E. S. (1994): Magnetite Solubility and Phase Stability in Alkaline Media at Elevated Temperatures, *Knoll Atom. Pow. Lab.* (4756), 1-58.
- ZOTOV, A. V.; KOTOVA, Z. Ju. (1979): Spektrofotometričeskoe opredlenie pervoj konstanty gidroliza iona Fe^{3+} pri 25-80 °C, *Geochim.*, No. 2, 285-290.
- ZVYAGINTSEV, O. E.; LOPATTO, Yu. S. (1961): Tetranuclear oxohydroxo-complexes of iron(III), *Russ. J. Inorg. Chem.* (6), 439-442.

Abbildungsverzeichnis

Abb. 2.1	ΔpH in Abhängigkeit der NaCl-Konzentration in konstanter 0,001 M HCl unter Verwendung der ROSS-Elektrode	10
Abb. 2.2	Regressionsfunktion von ΔpH in Abhängigkeit der NaCl-Konzentration unter Verwendung der Schliffelektrode und der Keramikstift-Elektrode sowie Angabe der maximalen Unsicherheiten von ΔpH	12
Abb. 2.3	Regressionsfunktion von ΔpH in Abhängigkeit der NaCl-Konzentration unter Verwendung der Schliffelektrode und der ROSS-Elektrode sowie Angabe der maximalen Unsicherheiten von ΔpH	12
Abb. 2.4	ΔpH in Abhängigkeit der Salzkonzentration bei verschiedenen Salzlösungen.....	14
Abb. 2.5	ΔpH in Abhängigkeit von der Salzkonzentration ($0,35 \text{ m} < c < c_{\text{sat}}$) in binären sulfatischen Systemen	15
Abb. 2.6	ΔpH in ternären chloridischen Systemen in Abhängigkeit vom Molenbruch bei konstant 0,001 M HCl	16
Abb. 2.7	ΔpH in Abhängigkeit vom Molenbruch in ternären sulfatischen Systemen bei konstant 0,001 M H_2SO_4	17
Abb. 2.8	ΔpH für NaCl-Lösungen sowie Debye-Hückel-Term (SIT).....	24
Abb. 2.9	ΔpH nach Abzug des Debye-Hückel-Terms	24
Abb. 2.10	ΔpH -SIT in chloridischen Systemen.....	25
Abb. 2.11	ΔpH -SIT in sulfatischen Systemen.....	26
Abb. 2.12	Berechnete ΔpH -Werte für NaCl-, KCl-, MgCl_2 - und CaCl_2 -Lösungen.....	27
Abb. 2.13	Berechnete ΔpH -Werte für Na_2SO_4 -, K_2SO_4 -, MgSO_4 -Lösungen sowie ΔpH -SIT für Na_2SO_4 -Lösungen	29
Abb. 2.14	ΔpH im System KCl- MgCl_2 - H_2O	31
Abb. 2.15	Abweichung zwischen gemessenem und nur mit binären Parametern berechnetem ΔpH im System KCl- MgCl_2 - H_2O mit Ausgleichsgerade.....	32
Abb. 2.16	ΔpH in ternären chloridischen Systemen I	33
Abb. 2.17	ΔpH in ternären sulfatischen Systemen II	34
Abb. 3.1	Versuchsaufbau unter anaeroben Bedingungen für die Titrations der Hintergrundsalzvariationen.	45

Abb. 3.2	Versuchsaufbau unter anaeroben Bedingungen für die Titrations der pH- bzw. $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ -Verhältnis Variationen.	45
Abb. 3.3	Testmessungen mit NaCl als Hintergrundsatz und $c(\text{Fe}_{\text{ges.}}) 10^{-7} \text{ mol/l}$ für unterschiedlich lange Messzeiten.	54
Abb. 3.4	Interpolierte Redoxwerte in Abhängigkeit von der NaCl-Hintergrundsatzkonzentration bei einer Eisengesamtkonzentration von 10^{-4} mol/l und $\text{pC}_H = 2$	56
Abb. 3.5	Beobachteter pH-Wert in Abhängigkeit von der Hintergrundsatzkonzentration NaCl bei einer Eisengesamtkonzentration von 10^{-4} mol/l	58
Abb. 3.6	Beobachtete Redoxmesswerte in Abhängigkeit von der KCl Hintergrundsatzkonzentration bei einer Eisengesamtkonzentration von 10^{-4} mol/l und $\text{pC}_H = 2$	59
Abb. 3.7	Beobachteter pH-Wert in Abhängigkeit von der KCl Hintergrundsatzkonzentration bei einer Eisengesamtkonzentration von 10^{-4} mol/l	59
Abb. 3.8	Beobachtete Redoxwerte in Abhängigkeit von der KCl-Hintergrundsatzkonzentration bei einer Eisengesamtkonzentration von 10^{-4} mol/l und $\text{pC}_H = 2$	60
Abb. 3.9	Beobachtete Redoxmesswerte in Abhängigkeit von der Hintergrundsatzkonzentration von MgCl_2 bei einer Eisengesamtkonzentration von 10^{-4} mol/l und $\text{pC}_H = 2$	62
Abb. 3.10	Beobachteter pH-Wert in Abhängigkeit von der Hintergrundsatzkonzentration von MgCl_2 bei einer Eisengesamtkonzentration von 10^{-4} mol/l	63
Abb. 3.11	Redoxmesswerte in Abhängigkeit von der MgCl_2 -Hintergrundsatzkonzentration bei einer Eisengesamtkonzentration von 10^{-4} mol/l und $\text{pC}_H = 2$	63
Abb. 3.12	Beobachtete Redoxmesswerte in Abhängigkeit von der Hintergrundsatzkonzentration von Na_2SO_4 bei einer Eisengesamtkonzentration von 10^{-4} mol/l und $\text{pC}_H = 2$	65
Abb. 3.13	Beobachteter pH-Wert in Abhängigkeit von der Hintergrundsatzkonzentration von Na_2SO_4 bei einer Eisengesamtkonzentration von 10^{-4} mol/l	66
Abb. 3.14	Beobachtete Redoxmesswerte in Abhängigkeit von der Hintergrundsatzkonzentration von K_2SO_4 bei einer Eisengesamtkonzentration von 10^{-4} mol/l und $\text{pC}_H = 2$	67

Abb. 3.15	Beobachteter pH-Wert in Abhängigkeit von der Hintergrundsalkonzentration von K_2SO_4 bei einer Eisengesamtkonzentration von 10^{-4} mol/l.....	68
Abb. 3.16	Beobachtete Redoxmesswerte in Abhängigkeit von der Hintergrundsalkonzentration von $MgSO_4$ bei einer Eisengesamtkonzentration von 10^{-4} mol/l und $pH = 2$	69
Abb. 3.17	Beobachtete Redoxmesswerte der drei Chloridsalze in Abhängigkeit von der Hintergrundsalkonzentration bei einer Eisengesamtkonzentration von 10^{-4} mol/l und $pH = 2$	70
Abb. 3.18	Redoxmesswerte der drei Sulfatsalze im in Abhängigkeit von der Hintergrundsalkonzentration bei einer Eisengesamtkonzentration von 10^{-04} mol/l und $pH = 2$	71
Abb. 3.19	Beobachtete Redoxmesswerte bei variierendem pH-Wert, einer Hintergrundsalkonzentration von $NaCl = 5,12 - 5,23$ mol/kg und konstanter Eisengesamtkonzentration von 10^{-4} mol/l	72
Abb. 3.20	Redoxmesswerte in Abhängigkeit der Fe^{2+}/Fe^{3+} -Verhältnisse bei einer Eisengesamtkonzentration von $9,9 \cdot 10^{-5}$ bis $3,7 \cdot 10^{-4}$ mol/l und einem pH -Wert von 2.....	73
Abb. 3.21	Experimentell und modelliertes Phasengleichgewicht im System $Fe(III)-Mg-SO_4-H_2O$ bei $25\text{ }^\circ C$	75
Abb. 3.22	Entwicklung der konzentrationsabhängigen Korrekturfunktionen für chloridische Lösungen	76
Abb. 3.23	Entwicklung der konzentrationsabhängigen Korrekturfunktionen für sulfatische Lösungen	77
Abb. 3.24	Vergleich des $Fe(II)$ -Phenanthrolin- und $Fe(III)$ -Phenanthrolin- Komplexes.....	80
Abb. 3.25	Einfluss verschiedener Salze auf den Eisennachweis (Fe_{tot}) mit Phenanthrolin	81
Abb. 3.26	$Fe(III)$ -Thiocyanat-Komplex bei $pH 5$ mit und ohne Zugabe einer Pufferlösung	82
Abb. 3.27	Einfluss von $NaCl$ auf den Eisen(III)-Thiocyanat Komplex bei verschiedenen Thiocyanat-Konzentrationen	83
Abb. 3.28	Einfluss verschiedener Salze auf den Eisen(III)nachweis mit Thiocyanat.....	84
Abb. 3.29	Skizze des Versuchsaufbaus mit dem UV-Kapillarspektrometer	86

Abb. 3.30	UV/VIS-Spektren des Eisennachweises mit Phenanthrolin in NaCl-Lösungen am Kapillarspektrometer	89
Abb. 3.31	Vergleich von Absorptionsdaten des Gesamteisennachweises mit Phenanthrolin an Fe(II)- und Fe(III)-Lösungen mit einer 10 cm Küvette und einer 100 cm Kapillare	91
Abb. 3.32	Standardaddition beim Eisennachweis mit Phenanthrolin an einer 3 m NaCl-Lösung mit $\text{Fe(II)/Fe(III)} = 1$, $\text{Fe}_{\text{ges.}} = 6 \cdot 10^{-6} \text{ g/l}$	92
Abb. 5.1	Bildung und Umwandlung von Eisenoxiden nach BERNAL et al. (1959) a: Zutritt von Luft; c: in basischen Lösungen; h: beim Erhitzen; n: in Stickstoff oder im Vakuum; o: bei Oxidation; r: bei Reduktion; x: im Überschuss	125

Tabellenverzeichnis

Tab. 2.1	Eingesetzte Chemikalien für die pH-Titrationen	8
Tab. 2.2	Parameter der pH-Messreihen inklusiver Regressionsfunktion für ΔpH für NaCl bei Verwendung verschiedener pH-Elektroden	11
Tab. 2.3	Parameter für die Funktion $f(Q)$	28
Tab. 2.4	Parameter für ternäre Wechselwirkungen in ΔpH	32
Tab. 2.5	Gemessene und berechnete ΔpH bei IP-Lösungen	35
Tab. 3.1	Standardredoxpotential der Ag/AgCl-Referenzelektrode gegen Normalwasserstoff gemessen (für Metrohm Metrosensor Elektroden).....	38
Tab. 3.2	Verwendete Chemikalien für die Herstellung der unterschiedlichen Hintergrundsalzlösungen	47
Tab. 3.3	Daten der hergestellten Eisenstammlösungen.....	48
Tab. 3.4	Zutitrierte Volumina der einzelnen Titrationsschritte für die Titrationen mit NaCl, KCl und MgCl_2 als Hintergrundsalz	56
Tab. 3.5	Maximale Differenz der für die jeweiligen NaCl-Konzentrationen interpolierten Redoxwerte.....	57
Tab. 3.6	Maximale Differenz der für die jeweilige KCl-Konzentration interpolierten Redoxwerte unterschiedlicher Messreihen zueinander.....	61
Tab. 3.7	Maximale Differenz der für die jeweilige MgCl_2 -Konzentration interpolierten Redoxwerte unterschiedlicher Messreihen zueinander.....	64
Tab. 3.8	Maximale Differenz der für die jeweilige Na_2SO_4 -Konzentration interpolierten Redoxwerte unterschiedlicher Messreihen zueinander.....	66
Tab. 3.9	Spannweite der interpolierten Redoxwerte für die drei Chloridsalze, sowie minimale und maximale Differenz [mV] der Messreihen zueinander.....	70
Tab. 3.10	Differenzen der interpolierten Redoxwerte bei unterschiedlichen $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ -Verhältnissen	74
Tab. 3.11	Konzentrationsabhängige Korrekturfunktionen zur Ermittlung des Korrekturfaktors ΔR_x	78
Tab. 4.1	SIT-Parameter: Anionen im Medium (alle Daten aus CIAVATTA (1980), soweit nicht anders gekennzeichnet)	98
Tab. 4.2	SIT-Parameter: Kationen im Medium (alle Daten aus CIAVATTA (1980), soweit nicht anders gekennzeichnet).....	98

Tab. 4.3	Früher bestimmte, nicht bezüglich Aktivitäten korrigierte, molale Bildungskonstanten ($\log \beta_{m,n}$) von Eisen(II)hydroxokomplexen bei 25 °C; Bildungsreaktion $m \text{Fe}^{2+} + n \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons [\text{Fe}_m(\text{OH})_n]^{2m-n} + n \text{H}^+$	100
Tab. 4.4	Früher bestimmte, nicht bezüglich Aktivitäten korrigierte, molale Bildungskonstanten ($\log \beta_{m,n}$) von Eisen(II)carbonatokomplexen bei 25 °C. Bildungsreaktion $m \text{Fe}^{2+} + n \text{CO}_3^{2-} \rightleftharpoons [\text{Fe}_m(\text{CO}_3)_n]^{2m-2n}$ bzw. $m \text{Fe}^{2+} + n \text{HCO}_3^- \rightleftharpoons [\text{Fe}_m(\text{HCO}_3)_n]^{2m-n}$	102
Tab. 4.5	Konstanten ($\log \beta$) für die Komplexbildung von Eisen(III)hydroxokomplexen bei 25 °C. Bildungsreaktion $m \text{Fe}^{3+} +$ $n \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons [\text{Fe}_m(\text{OH})_n]^{3m-n} + n \text{H}^+$	108
Tab. 4.6	Konstanten ($\log \beta$) für die Komplexbildung von Eisen(III)hydroxokomplexen bei 25 °C. Bildungsreaktion $m \text{Fe}^{3+} +$ $n \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons [\text{Fe}_m(\text{OH})_n]^{3m-n} + n \text{H}^+$. (Forts. I)	109
Tab. 4.7	Konstanten ($\log \beta$) für die Komplexbildung von Eisen(III)hydroxokomplexen bei 25 °C. Bildungsreaktion $m \text{Fe}^{3+} +$ $n \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons [\text{Fe}_m(\text{OH})_n]^{3m-n} + n \text{H}^+$. (Forts. II).....	110
Tab. 4.8	Konstanten für die Bildung von Eisen(III)chlorohydroxokomplexen bei 25 °C; Bildungsreaktion $m \text{Fe}^{3+} + n \text{Cl}^- + k \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons [\text{Fe}_m\text{Cl}_n(\text{OH})_k]^{3m-n-k}$ $+ k \text{H}^+$	112
Tab. 4.9	Konstanten für die Bildung von von Eisen(III)hydroxo-sulfato- komplexen bei 25 °C; Bildungsreaktion $m \text{Fe}^{3+} + n \text{SO}_4^{2-} + k \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons$ $[\text{Fe}_m(\text{OH})_k(\text{SO}_4)_n]^{3m-2n-k} + k \text{H}^+$	113
Tab. 4.10	Konstanten für die Bildung von Eisen(III)carbonatokomplexen bei 25 °C. Bildungsreaktion $m \text{Fe}^{3+} + n \text{CO}_3^{2-} \rightleftharpoons [\text{Fe}_m(\text{CO}_3)_n]^{3m-2n}$ bzw. $m \text{Fe}^{3+} + n \text{CO}_3^{2-} + k \text{OH}^- \rightleftharpoons [\text{Fe}_m(\text{CO}_3)_n(\text{OH})_k]^{3m-2n-k}$	114
Tab. 5.1	Löslichkeitskonstante für $\text{Fe}(\text{OH})_2 + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	117
Tab. 5.2	Löslichkeitskonstante für FeCO_3 (Siderit) Reaktion $\text{FeCO}_3(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+} +$ CO_3^{2-}	119
Tab. 5.3	Löslichkeitskonstante für $\beta\text{-Fe}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$	121
Tab. 5.4	Löslichkeitskonstanten für basisches Eisensulfat, $\text{Fe}_3(\text{OH})_4\text{SO}_4$	121
Tab. 5.5	Modifikationen von Eisenhydroxiden und -oxiden I	123
Tab. 5.6	Modifikationen von Eisenhydroxiden und -oxiden II	124
Tab. 5.7	Löslichkeitskonstante für Ferrihydrit ausgedrückt als Reaktion $\text{Fe}(\text{OH})_3 + 3\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O}$	127
Tab. 5.8	Löslichkeitskonstante für amorphe Eisen(III)hydroxide ausgedrückt als Reaktion $\text{Fe}(\text{OH})_3 + 3\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O}$	128

Tab. 5.9	Löslichkeitskonstante für α -FeOOH (Goethit)	129
Tab. 5.10	Löslichkeitskonstante für γ -FeOOH (Lepidocrocit)	131
Tab. 5.11	Löslichkeitskonstante für δ -FeOOH und δ' -FeOOH (Feroxyhyte)	132
Tab. 5.12	Löslichkeitskonstante für α -Fe ₂ O ₃ (Hämatit)	133
Tab. 5.13	Löslichkeitskonstante für γ -Fe ₂ O ₃ (Maghemit).....	134
Tab. 5.14	Löslichkeitskonstante für ϵ -Fe ₂ O ₃	134
Tab. 5.15	Löslichkeitskonstante für Calciumferrate.....	135
Tab. 5.16	Löslichkeitskonstante für Fe(OH) _{3-n} Cl _n für die Reaktion $\text{Fe}^{3+} + n \text{H}^+ \rightleftharpoons [\text{Fe}(\text{OH})_n]^{3-n}$	137
Tab. 5.17	In der Literatur beschriebene basische Fe ^{III} -Sulfate	138
Tab. 5.18	Löslichkeitskonstante für Schwertmannit Fe ₈ O ₈ (OH) _{8-2x} (SO ₄) _x ·nH ₂ O	140
Tab. 5.19	Löslichkeitskonstante für KFe ₃ (SO ₄) ₂ (OH) ₆ (Jarosit)	142
Tab. 5.20	Löslichkeitskonstante für NaFe ₃ (SO ₄) ₂ (OH) ₆ (Natrojarosit)	143
Tab. 5.21	Löslichkeitskonstante für H ₃ OFe ₃ (SO ₄) ₂ (OH) ₆ (Hydroniumjarosit)	143
Tab. 5.22	In der Literatur beschriebene Copiapite (nur solche mit Ionen des ozeanischen Systems).....	144
Tab. 5.23	Löslichkeitskonstante für Ca ₆ [Fe(OH) ₆] ₂ (SO ₄) ₃ ·26H ₂ O (Fe-Ettringit)	146
Tab. 5.24	Löslichkeitskonstante für Ca ₄ [Fe(OH) ₆] ₂ (SO ₄)·6H ₂ O (Fe-Monosulfat)	146
Tab. 5.25	Löslichkeitskonstante für Fe ₃ O ₄ (Magnetit). $\frac{1}{3} \text{Fe}_3\text{O}_4 + 2\text{H}^+ + \frac{1}{3} \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+} + \frac{4}{3} \text{H}_2\text{O}$	147
Tab. 5.26	Typen von Green Rust und anderen Fe ^{II} /Fe ^{III} -Oxoverbindungen.....	148
Tab. 5.27	Löslichkeitskonstante für GR1(OH ⁻) (auch „ferrosic hydroxide“).....	150
Tab. 5.28	Löslichkeitskonstante für Fe(II) ₃ Fe(III)(OH) ₈ Cl GR1(Cl).....	150
Tab. 5.29	Löslichkeitskonstante für Fe(II) ₄ Fe(III) ₂ (OH) ₁₂ CO ₃ GR1(CO ₃ ²⁻)	151
Tab. 5.30	Löslichkeitskonstante für Fe(II) ₄ Fe(III) ₂ (OH) ₁₂ SO ₄ GR2(SO ₄ ²⁻).....	151
Tab. A.1	Gemessene und berechnete Werte bei pH-Titration des binären Systems NaCl, 1. Wiederholung, Messreihe 1 (Verdünnungsreihe) mit der Schliffelektrode	197
Tab. A.2	Gemessene und berechnete Werte bei pH-Titration des binären Systems NaCl, 1. Wiederholung, Messreihe 2 (Verdünnungsreihe) mit der Schliffelektrode	198

Tab. A.3	Gemessene und berechnete Werte bei pH-Titration des binären Systems NaCl, 1. Wiederholung, Messreihe 3 (Aufkonzentrierungsreihe) mit der Schliffelektrode.....	198
Tab. A.4	Gemessene und berechnete Werte bei pH-Titration des binären Systems NaCl, 2. Wiederholung, Messreihe 1 (Verdünnungsreihe) mit der Schliffelektrode.....	199
Tab. A.5	Gemessene und berechnete Werte bei pH-Titration des binären Systems NaCl, 2. Wiederholung, Messreihe 2 (Verdünnungsreihe) mit der Schliffelektrode.....	199
Tab. A.6	Gemessene und berechnete Werte bei pH-Titration des binären Systems NaCl, 2. Wiederholung, Messreihe 3 (Aufkonzentrierungsreihe) mit der Schliffelektrode.....	200
Tab. A.7	Gemessene und berechnete Werte bei pH-Titration des binären Systems NaCl, 3. Wiederholung, Messreihe 1 (Verdünnungsreihe) mit der Schliffelektrode.....	200
Tab. A.8	Gemessene und berechnete Werte bei pH-Titration des binären Systems NaCl, 3. Wiederholung, Messreihe 2 (Verdünnungsreihe) mit der Schliffelektrode.....	201
Tab. A.9	Gemessene und berechnete Werte bei pH-Titration des binären Systems NaCl, 3. Wiederholung, Messreihe 3 (Aufkonzentrierungsreihe) mit der Schliffelektrode.....	201
Tab. A.10	Gemessene und berechnete Werte bei pH-Titration des binären Systems NaCl, 4. Wiederholung, Messreihe 1 (Verdünnungsreihe) mit der Schliffelektrode.....	202
Tab. A.11	Gemessene und berechnete Werte bei pH-Titration des binären Systems NaCl, 4. Wiederholung, Messreihe 2 (Verdünnungsreihe) mit der Schliffelektrode.....	202
Tab. A.12	Gemessene und berechnete Werte bei pH-Titration des binären Systems NaCl, 5. Wiederholung, Messreihe 1 (Verdünnungsreihe) mit der Schliffelektrode.....	203
Tab. A.13	Gemessene und berechnete Werte bei pH-Titration des binären Systems NaCl, 5. Wiederholung, Messreihe 2 (Verdünnungsreihe) mit der Schliffelektrode.....	203
Tab. A.14	Gemessene und berechnete Werte bei pH-Titration des binären Systems NaCl, 1. Wiederholung, Messreihe 1 (Verdünnungsreihe) mit der Stiftelektrode.....	204

Tab. A.15	Gemessene und berechnete Werte bei pH-Titration des binären Systems NaCl, 1. Wiederholung, Messreihe 2 (Verdünnungsreihe) mit der Stiftelektrode	204
Tab. A.16	Gemessene und berechnete Werte bei pH-Titration des binären Systems NaCl, 2. Wiederholung, Messreihe 1 (Verdünnungsreihe) mit der Stiftelektrode	205
Tab. A.17	Gemessene und berechnete Werte bei pH-Titration des binären Systems NaCl, 2. Wiederholung, Messreihe 2 (Verdünnungsreihe) mit der Stiftelektrode	205
Tab. A.18	Gemessene und berechnete Werte bei pH-Titration des binären Systems NaCl, 3. Wiederholung, Messreihe 1 (Verdünnungsreihe) mit der Stiftelektrode	206
Tab. A.19	Gemessene und berechnete Werte bei pH-Titration des binären Systems NaCl, 3. Wiederholung, Messreihe 2 (Verdünnungsreihe) mit der Stiftelektrode	206
Tab. A.20	Gemessene und berechnete Werte bei pH-Titration des binären Systems NaCl, 1. Wiederholung, Messreihe 1 (Verdünnungsreihe) mit der Ross-Elektrode	207
Tab. A.21	Gemessene und berechnete Werte bei pH-Titration des binären Systems NaCl, 1. Wiederholung, Messreihe 2 (Verdünnungsreihe) mit der Ross-Elektrode	207
Tab. A.22	Gemessene und berechnete Werte bei pH-Titration des binären Systems NaCl, 2. Wiederholung, Messreihe 1 (Verdünnungsreihe) mit der Ross-Elektrode	208
Tab. A.23	Gemessene und berechnete Werte bei pH-Titration des binären Systems NaCl, 1. Wiederholung, Messreihe 2 (Verdünnungsreihe) mit der Ross-Elektrode	208
Tab. A.24	Gemessene und berechnete Werte bei pH-Titration des binären Systems NaCl, 3. Wiederholung, Messreihe 1 (Verdünnungsreihe) mit der Ross-Elektrode	209
Tab. A.25	Gemessene und berechnete Werte bei pH-Titration des binären Systems NaCl, 3. Wiederholung, Messreihe 2 (Verdünnungsreihe) mit der Ross-Elektrode	209
Tab. A.26	Gemessene und berechnete Werte bei pH-Titration des binären Systems KCl, 1. Wiederholung, Messreihe 1 (Verdünnungsreihe) mit der Ross-Elektrode	210

Tab. A.27	Gemessene und berechnete Werte bei pH-Titration des binären Systems KCl, 1. Wiederholung, Messreihe 2 (Verdünnungsreihe) mit der Ross-Elektrode	210
Tab. A.28	Gemessene und berechnete Werte bei pH-Titration des binären Systems KCl, 2. Wiederholung, Messreihe 1 (Verdünnungsreihe) mit der Ross-Elektrode	211
Tab. A.29	Gemessene und berechnete Werte bei pH-Titration des binären Systems KCl, 2. Wiederholung, Messreihe 2 (Verdünnungsreihe) mit der Ross-Elektrode	211
Tab. A.30	Gemessene und berechnete Werte bei pH-Titration des binären Systems KCl, 3. Wiederholung, Messreihe 1 (Verdünnungsreihe) mit der Ross-Elektrode	212
Tab. A.31	Gemessene und berechnete Werte bei pH-Titration des binären Systems KCl, 3. Wiederholung, Messreihe 2 (Verdünnungsreihe) mit der Ross-Elektrode	212
Tab. A.32	Gemessene und berechnete Werte bei pH-Titration des binären Systems MgCl ₂ , 1. Wiederholung, Messreihe 1 (Verdünnungsreihe) mit der Ross-Elektrode	213
Tab. A.33	Gemessene und berechnete Werte bei pH-Titration des binären Systems MgCl ₂ , 1. Wiederholung, Messreihe 2 (Verdünnungsreihe) mit der Ross-Elektrode	213
Tab. A.34	Gemessene und berechnete Werte bei pH-Titration des binären Systems MgCl ₂ , 2. Wiederholung, Messreihe 1 (Verdünnungsreihe) mit der Ross-Elektrode	214
Tab. A.35	Gemessene und berechnete Werte bei pH-Titration des binären Systems MgCl ₂ , 2. Wiederholung, Messreihe 2 (Verdünnungsreihe) mit der Ross-Elektrode	214
Tab. A.36	Gemessene und berechnete Werte bei pH-Titration des binären Systems MgCl ₂ , 3. Wiederholung, Messreihe 1 (Verdünnungsreihe) mit der Ross-Elektrode	215
Tab. A.37	Gemessene und berechnete Werte bei pH-Titration des binären Systems MgCl ₂ , 3. Wiederholung, Messreihe 2 (Verdünnungsreihe) mit der Ross-Elektrode	215
Tab. A.38	Gemessene und berechnete Werte bei pH-Titration des binären Systems CaCl ₂ , 1. Wiederholung, Messreihe 1 (Verdünnungsreihe) mit der Ross-Elektrode	216

Tab. A.39	Gemessene und berechnete Werte bei pH-Titration des binären Systems CaCl_2 , 1. Wiederholung, Messreihe 2 (Verdünnungsreihe) mit der Ross-Elektrode	216
Tab. A.40	Gemessene und berechnete Werte bei pH-Titration des binären Systems CaCl_2 , 2. Wiederholung, Messreihe 1 (Verdünnungsreihe) mit der Ross-Elektrode	217
Tab. A.41	Gemessene und berechnete Werte bei pH-Titration des binären Systems CaCl_2 , 2. Wiederholung, Messreihe 2 (Verdünnungsreihe) mit der Ross-Elektrode	217
Tab. A.42	Gemessene und berechnete Werte bei pH-Titration des binären Systems CaCl_2 , 3. Wiederholung, Messreihe 1 (Verdünnungsreihe) mit der Ross-Elektrode	218
Tab. A.43	Gemessene und berechnete Werte bei pH-Titration des binären Systems CaCl_2 , 3. Wiederholung, Messreihe 2 (Verdünnungsreihe) mit der Ross-Elektrode	218
Tab. A.44	Gemessene und berechnete Werte bei pH-Titration des binären Systems Na_2SO_4 , 1. Wiederholung, Messreihe 1 (Verdünnungsreihe) mit der Ross-Elektrode	219
Tab. A.45	Gemessene und berechnete Werte bei pH-Titration des binären Systems Na_2SO_4 , 2. Wiederholung, Messreihe 1 (Verdünnungsreihe) mit der Ross-Elektrode	219
Tab. A.46	Gemessene und berechnete Werte bei pH-Titration des binären Systems Na_2SO_4 , 3. Wiederholung, Messreihe 1 (Verdünnungsreihe) mit der Ross-Elektrode	220
Tab. A.47	Gemessene und berechnete Werte bei pH-Titration des binären Systems Na_2SO_4 , 4. Wiederholung, Messreihe 1 (Verdünnungsreihe) mit der Ross-Elektrode	220
Tab. A.48	Gemessene und berechnete Werte bei pH-Titration des binären Systems Na_2SO_4 , 5. Wiederholung, Messreihe 1 (Verdünnungsreihe) mit der Ross-Elektrode	221
Tab. A.49	Gemessene und berechnete Werte bei pH-Titration des binären Systems K_2SO_4 , 1. Wiederholung, Messreihe 1 (Verdünnungsreihe) mit der Ross-Elektrode	221
Tab. A.50	Gemessene und berechnete Werte bei pH-Titration des binären Systems K_2SO_4 , 2. Wiederholung, Messreihe 1 (Verdünnungsreihe) mit der Ross-Elektrode	222

Tab. A.51	Gemessene und berechnete Werte bei pH-Titration des binären Systems K_2SO_4 , 3. Wiederholung, Messreihe 1 (Verdünnungsreihe) mit der Ross-Elektrode	222
Tab. A.52	Gemessene und berechnete Werte bei pH-Titration des binären Systems K_2SO_4 , 5. Wiederholung, Messreihe 1 (Verdünnungsreihe) mit der Ross-Elektrode	223
Tab. A.53	Gemessene und berechnete Werte bei pH-Titration des binären Systems $MgSO_4$, 1. Wiederholung, Messreihe 1 (Verdünnungsreihe) mit der Ross-Elektrode	223
Tab. A.54	Gemessene und berechnete Werte bei pH-Titration des binären Systems $MgSO_4$, 1. Wiederholung, Messreihe 2 (Verdünnungsreihe) mit der Ross-Elektrode	224
Tab. A.55	Gemessene und berechnete Werte bei pH-Titration des binären Systems $MgSO_4$, 2. Wiederholung, Messreihe 1 (Verdünnungsreihe) mit der Ross-Elektrode	224
Tab. A.56	Gemessene und berechnete Werte bei pH-Titration des binären Systems $MgSO_4$, 2. Wiederholung, Messreihe 2 (Verdünnungsreihe) mit der Ross-Elektrode	225
Tab. A.57	Gemessene und berechnete Werte bei pH-Titration des binären Systems $MgSO_4$, 3. Wiederholung, Messreihe 1 (Verdünnungsreihe) mit der Ross-Elektrode	225
Tab. A.58	Gemessene und berechnete Werte bei pH-Titration des binären Systems $MgSO_4$, 3. Wiederholung, Messreihe 2 (Verdünnungsreihe) mit der Ross-Elektrode	226
Tab. A.59	Gemessene und berechnete Werte bei pH-Titration des chloridischen ternären Systems Na-K-Cl, Messreihe 1 mit der Ross-Elektrode	226
Tab. A.60	Gemessene und berechnete Werte bei pH-Titration des chloridischen ternären Systems Na-K-Cl, Messreihe 2 mit der Ross-Elektrode	227
Tab. A.61	Gemessene und berechnete Werte bei pH-Titration des chloridischen ternären Systems Na-Mg-Cl, Messreihe 1 mit der Ross-Elektrode	228
Tab. A.62	Gemessene und berechnete Werte bei pH-Titration des chloridischen ternären Systems Na-Mg-Cl, Messreihe 2 mit der Ross-Elektrode	228
Tab. A.63	Gemessene und berechnete Werte bei pH-Titration des chloridischen ternären Systems Na-Ca-Cl, Messreihe 1 mit der Ross-Elektrode	229
Tab. A.64	Gemessene und berechnete Werte bei pH-Titration des chloridischen ternären Systems Na-Ca-Cl, Messreihe 2 mit der Ross-Elektrode	229

Tab. A.65	Gemessene und berechnete Werte bei pH-Titration des chloridischen ternären Systems K-Mg-Cl, Messreihe 1 mit der Ross-Elektrode.....	230
Tab. A.66	Gemessene und berechnete Werte bei pH-Titration des chloridischen ternären Systems K-Mg-Cl, Messreihe 2 mit der Ross-Elektrode.....	230
Tab. A.67	Gemessene und berechnete Werte bei pH-Titration des chloridischen ternären Systems K-Ca-Cl, Messreihe 1 mit der Ross-Elektrode	231
Tab. A.68	Gemessene und berechnete Werte bei pH-Titration des chloridischen ternären Systems K-Ca-Cl, Messreihe 2 mit der Ross-Elektrode	231
Tab. A.69	Gemessene und berechnete Werte bei pH-Titration des chloridischen ternären Systems Ca-Mg-Cl, Messreihe 1 mit der Ross-Elektrode	232
Tab. A.70	Gemessene und berechnete Werte bei pH-Titration des chloridischen ternären Systems Ca-Mg-Cl, Messreihe 2 mit der Ross-Elektrode	232
Tab. A.71	Gemessene und berechnete Werte bei pH-Titration des sulfatischen ternären Systems Na-K-SO ₄ , Messreihe 1 mit der Ross-Elektrode	233
Tab. A.72	Gemessene und berechnete Werte bei pH-Titration des sulfatischen ternären Systems Na-K-SO ₄ , Messreihe 2 mit der Ross-Elektrode	233
Tab. A.73	Gemessene und berechnete Werte bei pH-Titration des sulfatischen ternären Systems Na-Mg-SO ₄ , Messreihe 1 mit der Ross-Elektrode	234
Tab. A.74	Gemessene und berechnete Werte bei pH-Titration des sulfatischen ternären Systems Na-Mg-SO ₄ , Messreihe 2 mit der Ross-Elektrode	234
Tab. A.75	Gemessene und berechnete Werte bei pH-Titration des sulfatischen ternären Systems K-Mg-SO ₄ , Messreihe 1 mit der Ross-Elektrode.....	235
Tab. A.76	Gemessene und berechnete Werte bei pH-Titration des sulfatischen ternären Systems K-Mg-SO ₄ , Messreihe 2 mit der Ross-Elektrode.....	235
Tab. A.77	Gemessene und berechnete Werte bei pH-Titration der IP21-Lösung mit der Ross-Elektrode	236
Tab. A.78	Gemessene und berechnete Werte bei pH-Titration der IP9-Lösung mit der Ross-Elektrode	236
Tab. A.79	Redoxpotentiale und beobachtete pH-Werte in NaCl-Lösungen mit definierter Eisenkonzentration (1. Messreihe)	237
Tab. A.80	Redoxpotentiale und beobachtete pH-Werte in NaCl-Lösungen mit definierter Eisenkonzentration (2. Messreihe)	237
Tab. A.81	Redoxpotentiale und beobachtete pH-Werte in NaCl-Lösungen mit definierter Eisenkonzentration (3. Messreihe)	238
Tab. A.82:	Redoxpotentiale und beobachtete pH-Werte in NaCl-Lösungen mit definierter Eisenkonzentration (4. Messreihe)	239

Tab. A.83	Redoxpotentiale und beobachtete pH-Werte in NaCl-Lösungen mit definierter Eisenkonzentration (5. Messreihe)	239
Tab. A.84	Redoxpotentiale und beobachtete pH-Werte in NaCl-Lösungen mit definierter Eisenkonzentration (6. Messreihe)	240
Tab. A.85	Redoxpotentiale und beobachtete pH-Werte in NaCl-Lösungen mit definierter Eisenkonzentration (7. Messreihe)	240
Tab. A.86	Redoxpotentiale und beobachtete pH-Werte in KCl-Lösungen mit definierter Eisenkonzentration (1. Messreihe)	241
Tab. A.87	Redoxpotentiale und beobachtete pH-Werte in KCl-Lösungen mit definierter Eisenkonzentration (2. Messreihe)	241
Tab. A.88	Redoxpotentiale und beobachtete pH-Werte in KCl-Lösungen mit definierter Eisenkonzentration (3. Messreihe)	242
Tab. A.89	Redoxpotentiale und beobachtete pH-Werte in KCl-Lösungen mit definierter Eisenkonzentration (4. Messreihe)	242
Tab. A.90	Redoxpotentiale und beobachtete pH-Werte in KCl-Lösungen mit definierter Eisenkonzentration (5. Messreihe)	243
Tab. A.91	Redoxpotentiale und beobachtete pH-Werte in KCl-Lösungen mit definierter Eisenkonzentration (6. Messreihe)	243
Tab. A.92	Redoxpotentiale und beobachtete pH-Werte in MgCl ₂ -Lösungen mit definierter Eisenkonzentration (1. Messreihe)	244
Tab. A.93	Redoxpotentiale und beobachtete pH-Werte in MgCl ₂ -Lösungen mit definierter Eisenkonzentration (2. Messreihe)	245
Tab. A.94	Redoxpotentiale und beobachtete pH-Werte in MgCl ₂ -Lösungen mit definierter Eisenkonzentration (3. Messreihe)	245
Tab. A.95	Redoxpotentiale und beobachtete pH-Werte in MgCl ₂ -Lösungen mit definierter Eisenkonzentration (4. Messreihe)	246
Tab. A.96	Redoxpotentiale und beobachtete pH-Werte in MgCl ₂ -Lösungen mit definierter Eisenkonzentration (5. Messreihe)	246
Tab. A.97	Redoxpotentiale und beobachtete pH-Werte in MgCl ₂ -Lösungen mit definierter Eisenkonzentration (6. Messreihe)	247
Tab. A.98	Redoxpotentiale und beobachtete pH-Werte in Na ₂ SO ₄ -Lösungen mit definierter Eisenkonzentration (1. Messreihe)	247
Tab. A.99	Redoxpotentiale und beobachtete pH-Werte in Na ₂ SO ₄ -Lösungen mit definierter Eisenkonzentration (2. Messreihe)	248
Tab. A.100	Redoxpotentiale und beobachtete pH-Werte in Na ₂ SO ₄ -Lösungen mit definierter Eisenkonzentration (3. Messreihe)	248

Tab. A.101 Redoxpotentiale und beobachtete pH-Werte in Na ₂ SO ₄ -Lösungen mit definierter Eisenkonzentration (4. Messreihe)	249
Tab. A.102 Redoxpotentiale und beobachtete pH-Werte in K ₂ SO ₄ -Lösungen mit definierter Eisenkonzentration (1. Messreihe)	249
Tab. A.103 Redoxpotentiale und beobachtete pH-Werte in K ₂ SO ₄ -Lösungen mit definierter Eisenkonzentration (2. Messreihe)	250
Tab. A.104 Redoxpotentiale und beobachtete pH-Werte in K ₂ SO ₄ -Lösungen mit definierter Eisenkonzentration (3. Messreihe)	250
Tab. A.105 Redoxpotentiale und beobachtete pH-Werte in K ₂ SO ₄ -Lösungen mit definierter Eisenkonzentration (4. Messreihe)	251
Tab. A.106 Redoxpotentiale und beobachtete pH-Werte in K ₂ SO ₄ -Lösungen mit definierter Eisenkonzentration (5. Messreihe)	251
Tab. A.107 Redoxpotentiale und beobachtete pH-Werte in MgSO ₄ -Lösungen mit definierter Eisenkonzentration (1. Messreihe)	252
Tab. A.108 Redoxpotentiale und beobachtete pH-Werte in MgSO ₄ -Lösungen mit definierter Eisenkonzentration (2. Messreihe)	252
Tab. A.109 Redoxpotentiale und beobachtete pH-Werte in MgSO ₄ -Lösungen mit definierter Eisenkonzentration (3. Messreihe)	253
Tab. A.110 Redoxpotentiale und beobachtete pH-Werte in MgSO ₄ -Lösungen mit definierter Eisenkonzentration (4. Messreihe)	253
Tab. A.111 Redoxpotentiale und beobachtete pH-Werte in MgSO ₄ -Lösungen mit definierter Eisenkonzentration (5. Messreihe)	254
Tab. A.112 Redoxpotentiale und beobachtete pH-Werte in MgSO ₄ -Lösungen mit definierter Eisenkonzentration (6. Messreihe)	254
Tab. A.113 Redoxpotentiale und beobachtete pH-Werte bei konstanter NaCl-Konzentration und pH-Variation (1. Messreihe)	255
Tab. A.114 Redoxpotentiale und beobachtete pH-Werte bei konstanter NaCl-Konzentration und pH-Variation (2. Messreihe)	255
Tab. A.115 Redoxpotentiale und beobachtete pH-Werte bei konstanter NaCl-Konzentration und pH-Variation (3. Messreihe)	256
Tab. A.116 Redoxpotentiale bei variierendem Fe ²⁺ /Fe ³⁺ -Verhältnis in NaCl-Lösungen mit definierter Eisenkonzentration (1. Messreihe)	257
Tab. A.117 Redoxpotentiale bei variierendem Fe ²⁺ /Fe ³⁺ -Verhältnis in NaCl-Lösungen mit definierter Eisenkonzentration (2. Messreihe)	258
Tab. A.118 Redoxpotentiale bei variierendem Fe ²⁺ /Fe ³⁺ -Verhältnis in NaCl-Lösungen mit definierter Eisenkonzentration (3. Messreihe)	259

Tab. A.119 Redoxpotentiale bei variierendem $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ -Verhältnis in NaCl- Lösungen mit definierter Eisenkonzentration (4. Messreihe).....	259
Tab. A.120 Redoxpotentiale bei variierendem $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ -Verhältnis in NaCl- Lösungen mit definierter Eisenkonzentration (5. Messreihe).....	260
Tab. A.121 Redoxpotentiale bei variierendem $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ -Verhältnis in NaCl- Lösungen mit definierter Eisenkonzentration (6. Messreihe).....	260

Abkürzungen

Ads.	Adsorptionsmessung
kalk.	Kalkulierte Daten
krit.	Kritische Literaturlauswertung
Leitf.	Leitfähigkeitsuntersuchung
Lösl.	Löslichkeitsuntersuchung
photom.	Photometrische Untersuchung
pot.	Potentiometrische Untersuchung
SIT	Specific Ion Interaction Theory
ThCh	Thermochemische Daten

A Anhang

A.1 Datenzusammenstellung zur experimentellen Bestimmung des pH-Wertes und der H⁺-Konzentration

Tab. A.1 Gemessene und berechnete Werte bei pH-Titration des binären Systems NaCl, 1. Wiederholung, Messreihe 1 (Verdünnungsreihe) mit der Schliffelektrode

Titrationsschritt	c NaCl [mol/kg]	c HCl [mol/kg]	-log c H	Messspannung [mV]	Steilheit [mV/pH]	Absatzkorrektur [mV]	pH _{beo}	ΔpH
Ausgangslsg.	5,8936	0,001139	2,94	286,2	-59,3	407,8	2,05	0,89
1	5,6037	0,001133	2,95	283,1	-59,3	407,8	2,10	0,84
2	5,3547	0,001128	2,95	280,4	-59,3	407,8	2,15	0,80
3	5,1069	0,001122	2,95	277,7	-59,3	407,8	2,19	0,76
4	4,8629	0,001117	2,95	275,0	-59,3	407,8	2,24	0,71
5	4,6207	0,001112	2,95	272,3	-59,3	407,8	2,28	0,67
6	4,3794	0,001107	2,96	269,6	-59,3	407,8	2,33	0,63
7	4,1407	0,001102	2,96	266,9	-59,3	407,8	2,38	0,58
8	3,9047	0,001097	2,96	264,3	-59,3	407,8	2,42	0,54
9	3,6709	0,001092	2,96	261,7	-59,3	407,8	2,46	0,50
10	3,4396	0,001087	2,96	259,1	-59,3	407,8	2,51	0,46
11	3,2100	0,001082	2,97	256,5	-59,3	407,8	2,55	0,41
12	2,9826	0,001077	2,97	254,0	-59,3	407,8	2,59	0,37
13	2,7575	0,001072	2,97	251,6	-59,3	407,8	2,63	0,34
14	2,5342	0,001067	2,97	249,1	-59,3	407,8	2,68	0,30
15	2,3128	0,001063	2,97	246,7	-59,3	407,8	2,72	0,26
16	2,0913	0,001058	2,98	244,3	-59,3	407,8	2,76	0,22
17	1,8741	0,001053	2,98	241,9	-59,3	407,8	2,80	0,18
18	1,6588	0,001049	2,98	239,6	-59,3	407,8	2,84	0,14
19	1,4452	0,001044	2,98	237,3	-59,3	407,8	2,88	0,11
20	1,2335	0,001039	2,98	235,1	-59,29	407,76	2,91	0,071

Tab. A.2 Gemessene und berechnete Werte bei pH-Titration des binären Systems NaCl, 1. Wiederholung, Messreihe 2 (Verdünnungsreihe) mit der Schliffelektrode

Titrationsschritt	c NaCl [mol/kg]	c HCl [mol/kg]	-log c H	Messspannung [mV]	Steilheit [mV/pH]	Absatzkorrektur [mV]	pH _{beo}	ΔpH
Ausgangslsg.	1,3985	0,001052	2,98	237,6	-59,3	409,5	2,90	0,081
1	1,3334	0,001050	2,98	237,0	-59,3	409,5	2,91	0,071
2	1,2271	0,001047	2,98	236,0	-59,3	409,5	2,92	0,056
3	1,1218	0,001044	2,98	235,1	-59,3	409,5	2,94	0,042
4	1,0171	0,001041	2,98	234,2	-59,3	409,5	2,95	0,028
5	0,9130	0,001039	2,98	233,3	-59,3	409,5	2,97	0,014
6	0,8093	0,001036	2,98	232,2	-59,3	409,5	2,99	-0,0035
7	0,7061	0,001033	2,99	231,3	-59,3	409,5	3,00	-0,017
8	0,6036	0,001030	2,99	230,3	-59,3	409,5	3,02	-0,033
9	0,5016	0,001027	2,99	229,4	-59,3	409,5	3,04	-0,047
10	0,4001	0,001024	2,99	228,6	-59,3	409,5	3,05	-0,059
11	0,3496	0,001023	2,99	228,2	-59,3	409,5	3,06	-0,065

Tab. A.3 Gemessene und berechnete Werte bei pH-Titration des binären Systems NaCl, 1. Wiederholung, Messreihe 3 (Aufkonzentrierungsreihe) mit der Schliffelektrode

Titrationsschritt	c NaCl [mol/kg]	c HCl [mol/kg]	-log c H	Messspannung [mV]	Steilheit [mV/pH]	Absatzkorrektur [mV]	pH _{beo}	ΔpH
1	0,003076	0,001012	2,99	227,5	-59,3	409,1	3,06	-0,068
2	0,009326	0,001012	2,99	227,4	-59,3	409,1	3,06	-0,070
3	0,01962	0,001013	2,99	227,2	-59,3	409,1	3,07	-0,073
4	0,03446	0,001013	2,99	226,9	-59,3	409,1	3,07	-0,079
5	0,05355	0,001014	2,99	226,6	-59,3	409,1	3,08	-0,084
6	0,08155	0,001015	2,99	226,5	-59,3	409,1	3,08	-0,086
7	0,1262	0,001017	2,99	226,5	-59,3	409,1	3,08	-0,087
8	0,1836	0,001019	2,99	226,8	-59,3	409,1	3,07	-0,083
9	0,2574	0,001022	2,99	227,1	-59,3	409,1	3,07	-0,079
10	0,3533	0,001026	2,99	227,8	-59,3	409,1	3,06	-0,069
11	0,4592	0,001030	2,99	228,7	-59,3	409,1	3,04	-0,056
12	0,5655	0,001035	2,99	229,5	-59,3	409,1	3,03	-0,044
13	0,6663	0,001039	2,98	230,5	-59,3	409,1	3,01	-0,029
14	0,7693	0,001043	2,98	231,5	-59,3	409,1	3,00	-0,014
15	0,8650	0,001046	2,98	232,4	-59,3	409,1	2,98	0,000043
16	0,9607	0,001050	2,98	233,3	-59,3	409,1	2,97	0,014

Tab. A.4 Gemessene und berechnete Werte bei pH-Titration des binären Systems NaCl, 2. Wiederholung, Messreihe 1 (Verdünnungsreihe) mit der Schliffelektrode

Titrationsschritt	c NaCl [mol/kg]	c HCl [mol/kg]	-log c H	Messspannung [mV]	Steilheit [mV/pH]	Absatzkorrektur [mV]	pH _{beo}	ΔpH
Ausgangslsg.	5,8806	0,001139	2,94	286,2	-59,2	406,3	2,03	0,91
1	5,5915	0,001132	2,95	283,0	-59,2	406,3	2,08	0,86
2	5,3431	0,001127	2,95	280,2	-59,2	406,3	2,13	0,82
3	5,0959	0,001122	2,95	277,3	-59,2	406,3	2,18	0,77
4	4,8525	0,001117	2,95	274,6	-59,2	406,3	2,22	0,73
5	4,6108	0,001112	2,95	271,8	-59,2	406,3	2,27	0,68
6	4,3701	0,001106	2,96	269,1	-59,2	406,3	2,32	0,64
7	4,1320	0,001101	2,96	266,3	-59,2	406,3	2,37	0,59
8	3,8965	0,001096	2,96	263,7	-59,2	406,3	2,41	0,55
9	3,6633	0,001091	2,96	261,0	-59,2	406,3	2,45	0,51
10	3,4325	0,001086	2,96	258,4	-59,2	406,3	2,50	0,47
11	3,2034	0,001081	2,97	255,8	-59,2	406,3	2,54	0,42
12	2,9765	0,001077	2,97	253,4	-59,2	406,3	2,58	0,38
13	2,7518	0,001072	2,97	250,8	-59,2	406,3	2,63	0,34
14	2,5290	0,001067	2,97	248,3	-59,2	406,3	2,67	0,30
15	2,3081	0,001062	2,97	245,9	-59,2	406,3	2,71	0,26
16	2,0888	0,001058	2,98	243,4	-59,2	406,3	2,75	0,22
17	1,8717	0,001053	2,98	241,1	-59,2	406,3	2,79	0,19
18	1,6566	0,001048	2,98	238,7	-59,2	406,3	2,83	0,15
19	1,4432	0,001044	2,98	236,5	-59,2	406,3	2,87	0,11
20	1,2317	0,001039	2,98	234,2	-59,2	406,3	2,91	0,076

Tab. A.5 Gemessene und berechnete Werte bei pH-Titration des binären Systems NaCl, 2. Wiederholung, Messreihe 2 (Verdünnungsreihe) mit der Schliffelektrode

Titrationsschritt	c NaCl [mol/kg]	c HCl [mol/kg]	-log c H	Messspannung [mV]	Steilheit [mV/pH]	Absatzkorrektur [mV]	pH _{beo}	ΔpH
Ausgangslsg.	1,3982	0,001038	2,98	234,9	-59,2	406,3	2,89	0,090
1	1,3339	0,001037	2,98	234,3	-59,2	406,3	2,90	0,080
2	1,2288	0,001035	2,98	233,2	-59,2	406,3	2,92	0,063
3	1,1244	0,001033	2,99	232,1	-59,2	406,3	2,94	0,045
4	1,0205	0,001032	2,99	231,1	-59,2	406,3	2,96	0,029
5	0,9169	0,001030	2,99	230,0	-59,2	406,3	2,98	0,011
6	0,8135	0,001028	2,99	229,0	-59,2	406,3	2,99	-0,0051
7	0,7106	0,001026	2,99	228,0	-59,2	406,3	3,01	-0,021
8	0,6079	0,001024	2,99	227,1	-59,2	406,3	3,03	-0,036
9	0,5057	0,001022	2,99	226,1	-59,2	406,3	3,04	-0,052
10	0,4038	0,001020	2,99	225,4	-59,2	406,3	3,05	-0,063
11	0,3530	0,001019	2,99	225,0	-59,2	406,3	3,06	-0,069

Tab. A.6 Gemessene und berechnete Werte bei pH-Titration des binären Systems NaCl, 2. Wiederholung, Messreihe 3 (Aufkonzentrierungsreihe) mit der Schliffelektrode

Titrationsschritt	c NaCl [mol/kg]	c HCl [mol/kg]	-log c H	Messspannung [mV]	Steilheit [mV/pH]	Absatzkorrektur [mV]	pH _{beo}	ΔpH
1	0,003494	0,001012	2,99	225,0	-59,2	406,8	3,07	-0,075
2	0,009741	0,001012	2,99	224,6	-59,2	406,8	3,08	-0,082
3	0,01935	0,001013	2,99	224,2	-59,2	406,8	3,08	-0,089
4	0,03419	0,001013	2,99	224,0	-59,2	406,8	3,09	-0,092
5	0,05329	0,001014	2,99	223,8	-59,2	406,8	3,09	-0,096
6	0,08130	0,001015	2,99	223,7	-59,2	406,8	3,09	-0,098
7	0,1259	0,001017	2,99	223,6	-59,2	406,8	3,09	-0,10
8	0,1834	0,001019	2,99	223,8	-59,2	406,8	3,09	-0,098
9	0,2572	0,001022	2,99	224,2	-59,2	406,8	3,08	-0,093
10	0,3527	0,001026	2,99	224,8	-59,2	406,8	3,07	-0,084
11	0,4587	0,001030	2,99	225,7	-59,2	406,8	3,06	-0,071
12	0,5651	0,001034	2,99	226,6	-59,2	406,8	3,04	-0,057
13	0,6659	0,001038	2,98	227,5	-59,2	406,8	3,03	-0,044
14	0,7690	0,001042	2,98	228,5	-59,2	406,8	3,01	-0,029
15	0,8647	0,001046	2,98	229,4	-59,2	406,8	3,00	-0,015
16	0,9605	0,001050	2,98	230,4	-59,2	406,8	2,98	0,00033

Tab. A.7 Gemessene und berechnete Werte bei pH-Titration des binären Systems NaCl, 3. Wiederholung, Messreihe 1 (Verdünnungsreihe) mit der Schliffelektrode

Titrationsschritt	c NaCl [mol/kg]	c HCl [mol/kg]	-log c H	Messspannung [mV]	Steilheit [mV/pH]	Absatzkorrektur [mV]	pH _{beo}	ΔpH
Ausgangslsg.	5,8923	0,001139	2,94	287,0	-59,2	406,7	2,02	0,92
1	5,6025	0,001133	2,95	283,8	-59,2	406,7	2,08	0,87
2	5,3536	0,001127	2,95	281,0	-59,2	406,7	2,13	0,82
3	5,1059	0,001122	2,95	278,2	-59,2	406,7	2,17	0,78
4	4,8619	0,001117	2,95	275,5	-59,2	406,7	2,22	0,73
5	4,6198	0,001112	2,95	272,7	-59,2	406,7	2,27	0,69
6	4,3786	0,001107	2,96	270,0	-59,2	406,7	2,31	0,64
7	4,1399	0,001101	2,96	267,3	-59,2	406,7	2,36	0,60
8	3,9040	0,001096	2,96	264,7	-59,2	406,7	2,40	0,56
9	3,6703	0,001091	2,96	262,0	-59,2	406,7	2,45	0,52
10	3,4391	0,001087	2,96	259,4	-59,2	406,7	2,49	0,47
11	3,2095	0,001082	2,97	256,9	-59,2	406,7	2,53	0,43
12	2,9822	0,001077	2,97	254,4	-59,2	406,7	2,58	0,39
13	2,7571	0,001072	2,97	251,9	-59,2	406,7	2,62	0,35
14	2,5338	0,001067	2,97	249,4	-59,2	406,7	2,66	0,31
15	2,3125	0,001062	2,97	247,0	-59,2	406,7	2,70	0,27
16	2,0927	0,001058	2,98	244,6	-59,2	406,7	2,74	0,23
17	1,8752	0,001053	2,98	242,2	-59,2	406,7	2,78	0,20
18	1,6596	0,001049	2,98	239,9	-59,2	406,7	2,82	0,16
19	1,4458	0,001044	2,98	237,6	-59,2	406,7	2,86	0,12
20	1,2339	0,001039	2,98	235,3	-59,2	406,7	2,90	0,085

Tab. A.8 Gemessene und berechnete Werte bei pH-Titration des binären Systems NaCl, 3. Wiederholung, Messreihe 2 (Verdünnungsreihe) mit der Schliffelektrode

Titrationsschritt	c NaCl [mol/kg]	c HCl [mol/kg]	-log c H	Messspannung [mV]	Steilheit [mV/pH]	Absatzkorrektur [mV]	pH _{beo}	ΔpH
Ausgangslsg.	1,3960	0,001039	2,98	237,3	-59,2	407,8	2,88	0,10
1	1,3318	0,001037	2,98	236,4	-59,2	407,8	2,90	0,088
2	1,2268	0,001036	2,98	235,2	-59,2	407,8	2,92	0,068
3	1,1226	0,001034	2,99	234,1	-59,2	407,8	2,94	0,051
4	1,0189	0,001032	2,99	233,0	-59,2	407,8	2,95	0,033
5	0,9154	0,001030	2,99	231,9	-59,2	407,8	2,97	0,015
6	0,8122	0,001028	2,99	230,9	-59,2	407,8	2,99	-0,0011
7	0,7094	0,001026	2,99	229,8	-59,2	407,8	3,01	-0,019
8	0,6069	0,001024	2,99	228,9	-59,2	407,8	3,02	-0,033
9	0,5049	0,001022	2,99	227,9	-59,2	407,8	3,04	-0,049
10	0,4031	0,001020	2,99	227,1	-59,2	407,8	3,05	-0,062
11	0,3524	0,001019	2,99	226,8	-59,2	407,8	3,06	-0,067

Tab. A.9 Gemessene und berechnete Werte bei pH-Titration des binären Systems NaCl, 3. Wiederholung, Messreihe 3 (Aufkonzentrierungsreihe) mit der Schliffelektrode

Titrationsschritt	c NaCl [mol/kg]	c HCl [mol/kg]	-log c H	Messspannung [mV]	Steilheit [mV/pH]	Absatzkorrektur [mV]	pH _{beo}	ΔpH
1	0,003260	0,001012	2,99	208,4	-58,9	388,1	3,05	-0,054
2	0,009276	0,001012	2,99	208,5	-58,9	388,1	3,05	-0,053
3	0,01934	0,001013	2,99	208,4	-58,9	388,1	3,05	-0,054
4	0,03418	0,001013	2,99	208,0	-58,9	388,1	3,06	-0,061
5	0,05349	0,001014	2,99	207,8	-58,9	388,1	3,06	-0,065
6	0,08147	0,001015	2,99	207,7	-58,9	388,1	3,06	-0,067
7	0,1257	0,001016	2,99	207,7	-58,9	388,1	3,06	-0,068
8	0,1829	0,001018	2,99	208,0	-58,9	388,1	3,06	-0,064
9	0,2569	0,001020	2,99	208,5	-58,9	388,1	3,05	-0,056
10	0,3527	0,001023	2,99	209,3	-58,9	388,1	3,03	-0,044
11	0,4585	0,001027	2,99	210,2	-58,9	388,1	3,02	-0,030
12	0,5649	0,001030	2,99	211,3	-58,9	388,1	3,00	-0,013
13	0,6656	0,001033	2,99	212,2	-58,9	388,1	2,98	0,0012
14	0,7686	0,001037	2,98	213,2	-58,9	388,1	2,97	0,017
15	0,8642	0,001040	2,98	214,1	-58,9	388,1	2,95	0,031

Tab. A.10 Gemessene und berechnete Werte bei pH-Titration des binären Systems NaCl, 4. Wiederholung, Messreihe 1 (Verdünnungsreihe) mit der Schlif-felektrode

Titrationsschritt	c NaCl [mol/kg]	c HCl [mol/kg]	-log c H	Messspannung [mV]	Steilheit [mV/pH]	Absatzkorrektur [mV]	pH _{beo}	ΔpH
Ausgangssg.	5,8733	0,001138	2,94	287,8	-59,2	408,0	2,03	0,91
1	5,5848	0,001132	2,95	284,6	-59,2	408,0	2,08	0,86
2	5,3368	0,001126	2,95	281,7	-59,2	408,0	2,13	0,81
3	5,0901	0,001121	2,95	278,8	-59,2	408,0	2,18	0,77
4	4,8471	0,001116	2,95	276,0	-59,2	408,0	2,23	0,72
5	4,6059	0,001111	2,95	273,3	-59,2	408,0	2,28	0,68
6	4,3656	0,001106	2,96	270,5	-59,2	408,0	2,32	0,63
7	4,1278	0,001101	2,96	267,8	-59,2	408,0	2,37	0,59
8	3,8928	0,001096	2,96	265,1	-59,2	408,0	2,41	0,55
9	3,6598	0,001091	2,96	262,4	-59,2	408,0	2,46	0,50
10	3,4294	0,001086	2,96	259,8	-59,2	408,0	2,50	0,46
11	3,2006	0,001081	2,97	257,2	-59,2	408,0	2,55	0,42
12	2,9740	0,001076	2,97	254,7	-59,2	408,0	2,59	0,38
13	2,7496	0,001071	2,97	252,2	-59,2	408,0	2,63	0,34
14	2,5271	0,001067	2,97	249,7	-59,2	408,0	2,67	0,30
15	2,3064	0,001062	2,97	247,3	-59,2	408,0	2,71	0,26
16	2,0873	0,001057	2,98	244,9	-59,2	408,0	2,76	0,22
17	1,8704	0,001053	2,98	242,5	-59,2	408,0	2,80	0,18
18	1,6555	0,001048	2,98	240,2	-59,2	408,0	2,83	0,14
19	1,4423	0,001044	2,98	238,2	-59,2	408,0	2,87	0,11
20	1,2309	0,001039	2,98	236,1	-59,2	408,0	2,90	0,079

Tab. A.11 Gemessene und berechnete Werte bei pH-Titration des binären Systems NaCl, 4. Wiederholung, Messreihe 2 (Verdünnungsreihe) mit der Schlif-felektrode

Titrationsschritt	c NaCl [mol/kg]	c HCl [mol/kg]	-log c H	Messspannung [mV]	Steilheit [mV/pH]	Absatzkorrektur [mV]	pH _{beo}	ΔpH
Ausgangslsg.	1,3985	0,001039	2,98	236,6	-59,3	408,2	2,89	0,090
1	1,3342	0,001037	2,98	235,9	-59,3	408,2	2,91	0,079
2	1,2290	0,001036	2,98	234,8	-59,3	408,2	2,92	0,061
3	1,1246	0,001034	2,99	233,7	-59,3	408,2	2,94	0,043
4	1,0207	0,001032	2,99	232,6	-59,3	408,2	2,96	0,026
5	0,9171	0,001030	2,99	231,6	-59,3	408,2	2,98	0,010
6	0,8137	0,001028	2,99	230,5	-59,3	408,2	3,00	-0,008
7	0,7106	0,001026	2,99	229,6	-59,3	408,2	3,01	-0,023
8	0,6080	0,001024	2,99	228,6	-59,3	408,2	3,03	-0,039
9	0,5058	0,001022	2,99	227,7	-59,3	408,2	3,04	-0,053
10	0,4038	0,001020	2,99	226,8	-59,3	408,2	3,06	-0,067
11	0,3530	0,001019	2,99	226,5	-59,3	408,2	3,06	-0,072

Tab. A.12 Gemessene und berechnete Werte bei pH-Titration des binären Systems NaCl, 5. Wiederholung, Messreihe 1 (Verdünnungsreihe) mit der Schlif-felektrode

Titrationsschritt	c NaCl [mol/kg]	c HCl [mol/kg]	-log c H	Messspannung [mV]	Steilheit [mV/pH]	Absatzkorrektur [mV]	pH _{beo}	ΔpH
Ausgangslsg.	5,8917	0,001139	2,94	287,6	-59,2	408,6	2,04	0,90
1	5,6020	0,001133	2,95	284,5	-59,2	408,6	2,09	0,85
2	5,3531	0,001127	2,95	281,6	-59,2	408,6	2,14	0,80
3	5,1055	0,001122	2,95	278,9	-59,2	408,6	2,19	0,76
4	4,8616	0,001117	2,95	276,2	-59,2	408,6	2,23	0,72
5	4,6195	0,001112	2,95	273,3	-59,2	408,6	2,28	0,67
6	4,3784	0,001106	2,96	270,5	-59,2	408,6	2,33	0,62
7	4,1398	0,001101	2,96	267,7	-59,2	408,6	2,38	0,58
8	3,9039	0,001096	2,96	264,9	-59,2	408,6	2,43	0,53
9	3,6702	0,001091	2,96	262,3	-59,2	408,6	2,47	0,49
10	3,4390	0,001086	2,96	259,7	-59,2	408,6	2,51	0,45
11	3,2095	0,001082	2,97	257,1	-59,2	408,6	2,56	0,41
12	2,9822	0,001077	2,97	254,4	-59,2	408,6	2,60	0,36
13	2,7571	0,001072	2,97	252,0	-59,2	408,6	2,64	0,33
14	2,5338	0,001067	2,97	249,6	-59,2	408,6	2,68	0,29
15	2,3125	0,001062	2,97	247,2	-59,2	408,6	2,72	0,25
16	2,0928	0,001058	2,98	244,7	-59,2	408,6	2,77	0,21
17	1,8753	0,001053	2,98	242,4	-59,2	408,6	2,81	0,17
18	1,6597	0,001048	2,98	240,0	-59,2	408,6	2,85	0,13
19	1,4459	0,001044	2,98	237,8	-59,2	408,6	2,88	0,10
20	1,2340	0,001039	2,98	235,5	-59,2	408,6	2,92	0,061

Tab. A.13 Gemessene und berechnete Werte bei pH-Titration des binären Systems NaCl, 5. Wiederholung, Messreihe 2 (Verdünnungsreihe) mit der Schlif-felektrode

Titrationsschritt	c NaCl [mol/kg]	c HCl [mol/kg]	-log c H	Messspannung [mV]	Steilheit [mV/pH]	Absatzkorrektur [mV]	pH _{beo}	ΔpH
Ausgangslsg.	1,3983	0,001039	2,98	237,6	-59,3	409,0	2,89	0,091
1	1,3340	0,001037	2,98	237,0	-59,3	409,0	2,90	0,082
2	1,2288	0,001036	2,98	235,9	-59,3	409,0	2,92	0,064
3	1,1245	0,001034	2,99	234,9	-59,3	409,0	2,94	0,048
4	1,0205	0,001032	2,99	233,7	-59,3	409,0	2,96	0,028
5	0,9169	0,001030	2,99	232,6	-59,3	409,0	2,98	0,011
6	0,8136	0,001028	2,99	231,6	-59,3	409,0	2,99	-0,006
7	0,7106	0,001026	2,99	230,7	-59,3	409,0	3,01	-0,020
8	0,6079	0,001024	2,99	229,7	-59,3	409,0	3,03	-0,036
9	0,5057	0,001022	2,99	228,7	-59,3	409,0	3,04	-0,052
10	0,4038	0,001020	2,99	227,8	-59,3	409,0	3,06	-0,066
11	0,3530	0,001020	2,99	227,5	-59,3	409,0	3,06	-0,071

Tab. A.14 Gemessene und berechnete Werte bei pH-Titration des binären Systems NaCl, 1. Wiederholung, Messreihe 1 (Verdünnungsreihe) mit der Stiftelektrode

Titrationsschritt	c NaCl [mol/kg]	c HCl [mol/kg]	-log c H	Messspannung [mV]	Steilheit [mV/pH]	Absatzkorrektur [mV]	pH _{beo}	ΔpH
Ausgangslsg.	5,8906	0,001139	2,94	290,8	-58,9	411,5	2,05	0,89
1	5,6010	0,001133	2,95	288,1	-58,9	411,5	2,09	0,85
2	5,3521	0,001127	2,95	285,5	-58,9	411,5	2,14	0,81
3	5,1044	0,001122	2,95	282,7	-58,9	411,5	2,19	0,76
4	4,8606	0,001117	2,95	280,1	-58,9	411,5	2,23	0,72
5	4,6185	0,001112	2,95	277,4	-58,9	411,5	2,28	0,68
6	4,3773	0,001107	2,96	274,8	-58,9	411,5	2,32	0,64
7	4,1388	0,001101	2,96	272,2	-58,9	411,5	2,36	0,59
8	3,9029	0,001096	2,96	269,5	-58,9	411,5	2,41	0,55
9	3,6692	0,001091	2,96	267,0	-58,9	411,5	2,45	0,51
10	3,4381	0,001086	2,96	264,3	-58,9	411,5	2,50	0,47
11	3,2086	0,001082	2,97	261,7	-58,9	411,5	2,54	0,42
12	2,9813	0,001077	2,97	259,2	-58,9	411,5	2,59	0,38
13	2,7562	0,001072	2,97	256,7	-58,9	411,5	2,63	0,34
14	2,5331	0,001067	2,97	254,1	-58,9	411,5	2,67	0,30
15	2,3118	0,001062	2,97	251,7	-58,9	411,5	2,71	0,26
16	2,0921	0,001058	2,98	249,4	-58,9	411,5	2,75	0,22
17	1,8746	0,001053	2,98	246,9	-58,9	411,5	2,79	0,18
18	1,6592	0,001048	2,98	244,7	-58,9	411,5	2,83	0,15
19	1,4454	0,001044	2,98	242,4	-58,9	411,5	2,87	0,11
20	1,2336	0,001039	2,98	240,2	-58,9	411,5	2,91	0,075

Tab. A.15 Gemessene und berechnete Werte bei pH-Titration des binären Systems NaCl, 1. Wiederholung, Messreihe 2 (Verdünnungsreihe) mit der Stiftelektrode

Titrationsschritt	c NaCl [mol/kg]	c HCl [mol/kg]	-log c H	Messspannung [mV]	Steilheit [mV/pH]	Absatzkorrektur [mV]	pH _{beo}	ΔpH
Ausgangslsg.	1,3985	0,001039	2,98	242,1	-58,9	412,1	2,89	0,095
1	1,3342	0,001038	2,98	241,6	-58,9	412,1	2,90	0,087
2	1,2290	0,001036	2,98	240,6	-58,9	412,1	2,91	0,071
3	1,1247	0,001034	2,99	239,6	-58,9	412,1	2,93	0,055
4	1,0207	0,001032	2,99	238,6	-58,9	412,1	2,95	0,039
5	0,9171	0,001030	2,99	237,5	-58,9	412,1	2,97	0,021
6	0,8137	0,001028	2,99	236,5	-58,9	412,1	2,98	0,005
7	0,7107	0,001026	2,99	235,5	-58,9	412,1	3,00	-0,012
8	0,6080	0,001024	2,99	234,5	-58,9	412,1	3,02	-0,028
9	0,5058	0,001022	2,99	233,8	-58,9	412,1	3,03	-0,039
10	0,4039	0,001021	2,99	232,9	-58,9	412,1	3,04	-0,053
11	0,3531	0,001020	2,99	232,6	-58,9	412,1	3,05	-0,058

Tab. A.16 Gemessene und berechnete Werte bei pH-Titration des binären Systems NaCl, 2. Wiederholung, Messreihe 1 (Verdünnungsreihe) mit der Stiftelektrode

Titrationsschritt	c NaCl [mol/kg]	c HCl [mol/kg]	-log c H	Messspannung [mV]	Steilheit [mV/pH]	Absatzkorrektur [mV]	pH _{beo}	ΔpH
Ausgangslsg.	5,8905	0,001139	2,94	287,0	-59,0	407,9	2,05	0,89
1	5,6009	0,001133	2,95	284,0	-59,0	407,9	2,10	0,84
2	5,3521	0,001127	2,95	281,4	-59,0	407,9	2,15	0,80
3	5,1045	0,001122	2,95	278,7	-59,0	407,9	2,19	0,76
4	4,8607	0,001117	2,95	276,0	-59,0	407,9	2,24	0,71
5	4,6186	0,001112	2,95	273,3	-59,0	407,9	2,28	0,67
6	4,3775	0,001106	2,96	270,7	-59,0	407,9	2,33	0,63
7	4,1389	0,001101	2,96	268,1	-59,0	407,9	2,37	0,59
8	3,9031	0,001096	2,96	265,5	-59,0	407,9	2,42	0,54
9	3,6694	0,001091	2,96	262,8	-59,0	407,9	2,46	0,50
10	3,4383	0,001086	2,96	260,3	-59,0	407,9	2,50	0,46
11	3,2088	0,001082	2,97	257,9	-59,0	407,9	2,54	0,42
12	2,9815	0,001077	2,97	255,4	-59,0	407,9	2,59	0,38
13	2,7565	0,001072	2,97	252,6	-59,0	407,9	2,63	0,34
14	2,5333	0,001067	2,97	250,2	-59,0	407,9	2,67	0,30
15	2,3120	0,001062	2,97	247,8	-59,0	407,9	2,72	0,26
16	2,0923	0,001058	2,98	245,4	-59,0	407,9	2,76	0,22
17	1,8749	0,001053	2,98	243,1	-59,0	407,9	2,80	0,18
18	1,6594	0,001048	2,98	240,7	-59,0	407,9	2,84	0,14
19	1,4456	0,001044	2,98	238,5	-59,0	407,9	2,87	0,11
20	1,2337	0,001039	2,98	236,2	-59,0	407,9	2,91	0,071

Tab. A.17 Gemessene und berechnete Werte bei pH-Titration des binären Systems NaCl, 2. Wiederholung, Messreihe 2 (Verdünnungsreihe) mit der Stiftelektrode

Titrationsschritt	c NaCl [mol/kg]	c HCl [mol/kg]	-log c H	Messspannung [mV]	Steilheit [mV/pH]	Absatzkorrektur [mV]	pH _{beo}	ΔpH
Ausgangslsg.	1,3948	0,001039	2,98	238,6	-59,0	408,2	2,88	0,11
1	1,3307	0,001037	2,98	238,2	-59,0	408,2	2,88	0,10
2	1,2258	0,001035	2,98	237,2	-59,0	408,2	2,90	0,085
3	1,1217	0,001034	2,99	236,3	-59,0	408,2	2,91	0,071
4	1,0180	0,001032	2,99	235,3	-59,0	408,2	2,93	0,055
5	0,9147	0,001030	2,99	234,0	-59,0	408,2	2,95	0,033
6	0,8116	0,001028	2,99	233,0	-59,0	408,2	2,97	0,017
7	0,7088	0,001026	2,99	232,0	-59,0	408,2	2,99	0,0010
8	0,6064	0,001024	2,99	231,0	-59,0	408,2	3,00	-0,015
9	0,5045	0,001022	2,99	230,2	-59,0	408,2	3,02	-0,028
10	0,4028	0,001020	2,99	229,3	-59,0	408,2	3,03	-0,042
11	0,3521	0,001019	2,99	229,0	-59,0	408,2	3,04	-0,047

Tab. A.18 Gemessene und berechnete Werte bei pH-Titration des binären Systems NaCl, 3. Wiederholung, Messreihe 1 (Verdünnungsreihe) mit der Stiftelektrode

Titrationsschritt	c NaCl [mol/kg]	c HCl [mol/kg]	-log c H	Messspannung [mV]	Steilheit [mV/pH]	Absatzkorrektur [mV]	pH _{beo}	ΔpH
Ausgangslsg.	5,8912	0,001139	2,94	288,4	-59,2	408,7	2,03	0,91
1	5,6015	0,001133	2,95	285,4	-59,2	408,7	2,08	0,86
2	5,3526	0,001127	2,95	282,9	-59,2	408,7	2,13	0,82
3	5,1049	0,001122	2,95	280,0	-59,2	408,7	2,18	0,77
4	4,8611	0,001117	2,95	277,3	-59,2	408,7	2,22	0,73
5	4,6190	0,001112	2,95	274,7	-59,2	408,7	2,27	0,69
6	4,3778	0,001106	2,96	271,9	-59,2	408,7	2,31	0,64
7	4,1392	0,001101	2,96	269,2	-59,2	408,7	2,36	0,60
8	3,9034	0,001096	2,96	266,6	-59,2	408,7	2,40	0,56
9	3,6697	0,001091	2,96	263,9	-59,2	408,7	2,45	0,51
10	3,4385	0,001086	2,96	261,3	-59,2	408,7	2,49	0,47
11	3,2090	0,001082	2,97	258,8	-59,2	408,7	2,53	0,43
12	2,9817	0,001077	2,97	256,2	-59,2	408,7	2,58	0,39
13	2,7566	0,001072	2,97	253,7	-59,2	408,7	2,62	0,35
14	2,5334	0,001067	2,97	251,2	-59,2	408,7	2,66	0,31
15	2,3121	0,001062	2,97	248,8	-59,2	408,7	2,70	0,27
16	2,0924	0,001058	2,98	246,4	-59,2	408,7	2,74	0,23
17	1,8749	0,001053	2,98	244,0	-59,2	408,7	2,78	0,19
18	1,6594	0,001048	2,98	241,7	-59,2	408,7	2,82	0,16
19	1,4456	0,001044	2,98	239,4	-59,2	408,7	2,86	0,12
20	1,2337	0,001039	2,98	237,2	-59,2	408,7	2,90	0,083

Tab. A.19 Gemessene und berechnete Werte bei pH-Titration des binären Systems NaCl, 3. Wiederholung, Messreihe 2 (Verdünnungsreihe) mit der Stiftelektrode

Titrationsschritt	c NaCl [mol/kg]	c HCl [mol/kg]	-log c H	Messspannung [mV]	Steilheit [mV/pH]	Absatzkorrektur [mV]	pH _{beo}	ΔpH
Ausgangslsg.	1,3948	0,001039	2,98	238,3	-59,0	408,2	2,88	0,10
1	1,3307	0,001037	2,98	238,1	-59,0	408,2	2,88	0,10
2	1,2258	0,001035	2,98	237,2	-59,0	408,2	2,90	0,086
3	1,1217	0,001034	2,99	235,6	-59,0	408,2	2,93	0,060
4	1,0180	0,001032	2,99	234,8	-59,0	408,2	2,94	0,047
5	0,9147	0,001030	2,99	233,9	-59,0	408,2	2,95	0,033
6	0,8116	0,001028	2,99	233,1	-59,0	408,2	2,97	0,020
7	0,7088	0,001026	2,99	231,8	-59,0	408,2	2,99	-0,001
8	0,6064	0,001024	2,99	231,0	-59,0	408,2	3,00	-0,014
9	0,5045	0,001022	2,99	230,0	-59,0	408,2	3,02	-0,030
10	0,4028	0,001020	2,99	229,3	-59,0	408,2	3,03	-0,041
11	0,3521	0,001019	2,99	229,0	-59,0	408,2	3,04	-0,046

Tab. A.20 Gemessene und berechnete Werte bei pH-Titration des binären Systems NaCl, 1. Wiederholung, Messreihe 1 (Verdünnungsreihe) mit der Ross-Elektrode

Titrationsschritt	c NaCl [mol/kg]	c HCl [mol/kg]	-log c H	Messspannung [mV]	Steilheit [mV/pH]	Absatzkorrektur [mV]	pH _{beo}	ΔpH
Ausgangslsg.	5,8929	0,001139	2,94	295,6	-59,1	414,3	2,01	0,94
1	5,6032	0,001133	2,95	292,3	-59,1	414,3	2,06	0,88
2	5,3542	0,001127	2,95	289,5	-59,1	414,3	2,11	0,84
3	5,1065	0,001122	2,95	286,5	-59,1	414,3	2,16	0,79
4	4,8626	0,001117	2,95	283,7	-59,1	414,3	2,21	0,74
5	4,6204	0,001112	2,95	280,8	-59,1	414,3	2,26	0,70
6	4,3792	0,001106	2,96	278,0	-59,1	414,3	2,30	0,65
7	4,1405	0,001101	2,96	275,3	-59,1	414,3	2,35	0,61
8	3,9046	0,001096	2,96	272,5	-59,1	414,3	2,40	0,56
9	3,6709	0,001091	2,96	269,9	-59,1	414,3	2,44	0,52
10	3,4396	0,001086	2,96	267,2	-59,1	414,3	2,49	0,48
11	3,2101	0,001082	2,97	264,6	-59,1	414,3	2,53	0,43
12	2,9827	0,001077	2,97	262,0	-59,1	414,3	2,58	0,39
13	2,7576	0,001072	2,97	259,5	-59,1	414,3	2,62	0,35
14	2,5343	0,001067	2,97	257,1	-59,1	414,3	2,66	0,31
15	2,3129	0,001062	2,97	254,7	-59,1	414,3	2,70	0,27
16	2,0931	0,001058	2,98	252,2	-59,1	414,3	2,74	0,23
17	1,8756	0,001053	2,98	249,9	-59,1	414,3	2,78	0,20
18	1,6600	0,001048	2,98	247,6	-59,1	414,3	2,82	0,16
19	1,4461	0,001044	2,98	245,3	-59,1	414,3	2,86	0,12
20	1,2342	0,001039	2,98	243,0	-59,1	414,3	2,90	0,086

Tab. A.21 Gemessene und berechnete Werte bei pH-Titration des binären Systems NaCl, 1. Wiederholung, Messreihe 2 (Verdünnungsreihe) mit der Ross-Elektrode

Titrationsschritt	c NaCl [mol/kg]	c HCl [mol/kg]	-log c H	Messspannung [mV]	Steilheit [mV/pH]	Absatzkorrektur [mV]	pH _{beo}	ΔpH
Ausgangslsg.	1,3983	0,001039	2,98	245,4	-59,1	414,9	2,87	0,12
1	1,3340	0,001037	2,98	244,7	-59,1	414,9	2,88	0,11
2	1,2288	0,001036	2,98	243,6	-59,1	414,9	2,90	0,088
3	1,1245	0,001034	2,99	242,5	-59,1	414,9	2,92	0,070
4	1,0205	0,001032	2,99	241,4	-59,1	414,9	2,93	0,052
5	0,9169	0,001030	2,99	240,4	-59,1	414,9	2,95	0,036
6	0,8136	0,001028	2,99	239,3	-59,1	414,9	2,97	0,018
7	0,7106	0,001026	2,99	238,3	-59,1	414,9	2,99	0,0021
8	0,6079	0,001024	2,99	237,4	-59,1	414,9	3,00	-0,012
9	0,5057	0,001022	2,99	236,4	-59,1	414,9	3,02	-0,028
10	0,4038	0,001020	2,99	235,6	-59,1	414,9	3,03	-0,041
11	0,3530	0,001020	2,99	235,2	-59,1	414,9	3,04	-0,048

Tab. A.22 Gemessene und berechnete Werte bei pH-Titration des binären Systems NaCl, 2. Wiederholung, Messreihe 1 (Verdünnungsreihe) mit der Ross-Elektrode

Titrationsschritt	c NaCl [mol/kg]	c HCl [mol/kg]	-log c H	Messspannung [mV]	Steilheit [mV/pH]	Absatzkorrektur [mV]	pH _{beo}	ΔpH
Ausgangslsg.	5,8827	0,001139	2,94	286,4	-59,2	408,9	2,07	0,87
1	5,5935	0,001133	2,95	283,1	-59,2	408,9	2,12	0,82
2	5,3450	0,001127	2,95	280,5	-59,2	408,9	2,17	0,78
3	5,0977	0,001122	2,95	277,8	-59,2	408,9	2,21	0,74
4	4,8542	0,001117	2,95	275,0	-59,2	408,9	2,26	0,69
5	4,6125	0,001112	2,95	272,4	-59,2	408,9	2,31	0,65
6	4,3717	0,001106	2,96	270,5	-59,2	408,9	2,34	0,62
7	4,1334	0,001101	2,96	267,8	-59,2	408,9	2,38	0,57
8	3,8979	0,001096	2,96	265,1	-59,2	408,9	2,43	0,53
9	3,6646	0,001091	2,96	262,5	-59,2	408,9	2,47	0,49
10	3,4337	0,001086	2,96	260,0	-59,2	408,9	2,51	0,45
11	3,2046	0,001082	2,97	257,3	-59,2	408,9	2,56	0,41
12	2,9776	0,001077	2,97	254,9	-59,2	408,9	2,60	0,37
13	2,7528	0,001072	2,97	252,4	-59,2	408,9	2,64	0,33
14	2,5299	0,001067	2,97	249,9	-59,2	408,9	2,69	0,29
15	2,3089	0,001062	2,97	247,5	-59,2	408,9	2,73	0,25
16	2,0895	0,001058	2,98	245,2	-59,2	408,9	2,76	0,21
17	1,8724	0,001053	2,98	242,9	-59,2	408,9	2,80	0,17
18	1,6571	0,001048	2,98	240,6	-59,2	408,9	2,84	0,14
19	1,4437	0,001044	2,98	238,4	-59,2	408,9	2,88	0,10
20	1,2321	0,001039	2,98	236,2	-59,2	408,9	2,92	0,07

Tab. A.23 Gemessene und berechnete Werte bei pH-Titration des binären Systems NaCl, 1. Wiederholung, Messreihe 2 (Verdünnungsreihe) mit der Ross-Elektrode

Titrationsschritt	c NaCl [mol/kg]	c HCl [mol/kg]	-log c H	Messspannung [mV]	Steilheit [mV/pH]	Absatzkorrektur [mV]	pH _{beo}	ΔpH
Ausgangslsg.	1,3991	0,001039	2,98	245,5	-59,2	416,2	2,88	0,10
1	1,3347	0,001038	2,98	244,8	-59,2	416,2	2,89	0,089
2	1,2295	0,001036	2,98	243,8	-59,2	416,2	2,91	0,073
3	1,1251	0,001034	2,99	242,7	-59,2	416,2	2,93	0,055
4	1,0211	0,001032	2,99	241,7	-59,2	416,2	2,95	0,039
5	0,9174	0,001030	2,99	240,6	-59,2	416,2	2,97	0,021
6	0,8139	0,001028	2,99	239,7	-59,2	416,2	2,98	0,0068
7	0,7109	0,001026	2,99	238,7	-59,2	416,2	3,00	-0,0093
8	0,6082	0,001024	2,99	237,7	-59,2	416,2	3,01	-0,025
9	0,5059	0,001023	2,99	236,8	-59,2	416,2	3,03	-0,040
10	0,4040	0,001021	2,99	236,1	-59,2	416,2	3,04	-0,051
11	0,3532	0,001020	2,99	235,7	-59,2	416,2	3,05	-0,057

Tab. A.24 Gemessene und berechnete Werte bei pH-Titration des binären Systems NaCl, 3. Wiederholung, Messreihe 1 (Verdünnungsreihe) mit der Ross-Elektrode

Titrationsschritt	c NaCl [mol/kg]	c HCl [mol/kg]	-log c H	Messspannung [mV]	Steilheit [mV/pH]	Absatzkorrektur [mV]	pH _{beo}	ΔpH
Ausgangslsg.	5,8843	0,001139	2,94	287,2	-59,1	407,0	2,02	0,92
1	5,5950	0,001133	2,95	283,9	-59,1	407,0	2,08	0,87
2	5,3464	0,001127	2,95	281,1	-59,1	407,0	2,13	0,82
3	5,0990	0,001122	2,95	278,3	-59,1	407,0	2,18	0,77
4	4,8554	0,001117	2,95	275,5	-59,1	407,0	2,22	0,73
5	4,6136	0,001112	2,95	272,8	-59,1	407,0	2,27	0,69
6	4,3727	0,001107	2,96	270,0	-59,1	407,0	2,32	0,64
7	4,1344	0,001101	2,96	267,4	-59,1	407,0	2,36	0,60
8	3,8988	0,001096	2,96	264,7	-59,1	407,0	2,41	0,55
9	3,6653	0,001091	2,96	262,0	-59,1	407,0	2,45	0,51
10	3,4345	0,001087	2,96	259,4	-59,1	407,0	2,50	0,47
11	3,2052	0,001082	2,97	256,8	-59,1	407,0	2,54	0,43
12	2,9782	0,001077	2,97	254,3	-59,1	407,0	2,58	0,39
13	2,7533	0,001072	2,97	251,7	-59,1	407,0	2,63	0,34
14	2,5304	0,001067	2,97	249,2	-59,1	407,0	2,67	0,30
15	2,3093	0,001062	2,97	246,8	-59,1	407,0	2,71	0,27
16	2,0899	0,001058	2,98	244,3	-59,1	407,0	2,75	0,23
17	1,8727	0,001053	2,98	241,9	-59,1	407,0	2,79	0,19
18	1,6574	0,001049	2,98	239,6	-59,1	407,0	2,83	0,15
19	1,4439	0,001044	2,98	237,3	-59,1	407,0	2,87	0,11
20	1,2323	0,001039	2,98	235,1	-59,1	407,0	2,91	0,077

Tab. A.25 Gemessene und berechnete Werte bei pH-Titration des binären Systems NaCl, 3. Wiederholung, Messreihe 2 (Verdünnungsreihe) mit der Ross-Elektrode

Titrationsschritt	c NaCl [mol/kg]	c HCl [mol/kg]	-log c H	Messspannung [mV]	Steilheit [mV/pH]	Absatzkorrektur [mV]	pH _{beo}	ΔpH
Ausgangslsg.	1,3988	0,001039	2,98	237,1	-59,2	407,5	2,88	0,10
1	1,3345	0,001038	2,98	236,4	-59,2	407,5	2,89	0,093
2	1,2292	0,001036	2,98	235,3	-59,2	407,5	2,91	0,075
3	1,1248	0,001034	2,99	234,3	-59,2	407,5	2,93	0,059
4	1,0003	0,001031	2,99	233,0	-59,2	407,5	2,95	0,038
5	0,9172	0,001030	2,99	232,1	-59,2	407,5	2,96	0,023
6	0,8138	0,001028	2,99	231,1	-59,2	407,5	2,98	0,0071
7	0,7108	0,001026	2,99	230,1	-59,2	407,5	3,00	-0,0090
8	0,6081	0,001024	2,99	229,1	-59,2	407,5	3,01	-0,025
9	0,5059	0,001022	2,99	228,2	-59,2	407,5	3,03	-0,040
10	0,4039	0,001020	2,99	227,4	-59,2	407,5	3,04	-0,052
11	0,3531	0,001020	2,99	227,0	-59,2	407,5	3,05	-0,059

Tab. A.26 Gemessene und berechnete Werte bei pH-Titration des binären Systems KCl, 1. Wiederholung, Messreihe 1 (Verdünnungsreihe) mit der Ross-Elektrode

Titrationsschritt	c KCl [mol/kg]	c HCl [mol/kg]	-log c H	Messspannung [mV]	Steilheit [mV/pH]	Absatzkorrektur [mV]	pH _{beo}	ΔpH
Ausgangslsg.	4,5897	0,001156	2,94	251,9	-59,1	407,5	2,63	0,31
1	4,4401	0,001152	2,94	250,7	-59,1	407,5	2,65	0,29
2	4,3116	0,001148	2,94	249,6	-59,1	407,5	2,67	0,27
3	4,0571	0,001140	2,94	247,8	-59,1	407,5	2,70	0,24
4	3,8055	0,001132	2,95	246,1	-59,1	407,5	2,73	0,22
5	3,5564	0,001124	2,95	244,4	-59,1	407,5	2,76	0,19
6	3,3118	0,001116	2,95	242,6	-59,1	407,5	2,79	0,16
7	3,0703	0,001109	2,96	240,9	-59,1	407,5	2,82	0,14
8	2,8314	0,001101	2,96	239,2	-59,1	407,5	2,84	0,11
9	2,5956	0,001094	2,96	237,5	-59,1	407,5	2,87	0,087
10	2,3636	0,001087	2,96	235,9	-59,1	407,5	2,90	0,063
11	2,1346	0,001080	2,97	234,3	-59,1	407,5	2,93	0,039
12	1,9086	0,001073	2,97	232,8	-59,1	407,5	2,95	0,016
13	1,6854	0,001066	2,97	231,3	-59,1	407,5	2,98	-0,006
14	1,4652	0,001059	2,98	229,8	-59,1	407,5	3,00	-0,029
15	1,2478	0,001052	2,98	228,5	-59,1	407,5	3,03	-0,048
16	1,0333	0,001045	2,98	227,3	-59,1	407,5	3,05	-0,065

Tab. A.27 Gemessene und berechnete Werte bei pH-Titration des binären Systems KCl, 1. Wiederholung, Messreihe 2 (Verdünnungsreihe) mit der Ross-Elektrode

Titrationsschritt	c KCl [mol/kg]	c HCl [mol/kg]	-log c H	Messspannung [mV]	Steilheit [mV/pH]	Absatzkorrektur [mV]	pH _{beo}	ΔpH
Ausgangslsg.	1,3979	0,001053	2,98	228,8	-59,0	406,3	3,01	-0,031
1	1,3522	0,001052	2,98	228,6	-59,0	406,3	3,01	-0,034
2	1,2446	0,001049	2,98	227,9	-59,0	406,3	3,02	-0,045
3	1,1377	0,001046	2,98	227,3	-59,0	406,3	3,03	-0,053
4	1,0312	0,001043	2,98	226,7	-59,0	406,3	3,04	-0,062
5	0,9255	0,001040	2,98	226,1	-59,0	406,3	3,05	-0,071
6	0,8202	0,001037	2,98	225,5	-59,0	406,3	3,06	-0,080
7	0,7156	0,001034	2,99	225,0	-59,0	406,3	3,07	-0,087
8	0,6116	0,001031	2,99	224,5	-59,0	406,3	3,08	-0,095
9	0,5082	0,001028	2,99	224,0	-59,0	406,3	3,09	-0,10
10	0,4054	0,001025	2,99	223,8	-59,0	406,3	3,09	-0,10
11	0,3542	0,001023	2,99	223,7	-59,0	406,3	3,10	-0,10

Tab. A.28 Gemessene und berechnete Werte bei pH-Titration des binären Systems KCl, 2. Wiederholung, Messreihe 1 (Verdünnungsreihe) mit der Ross-Elektrode

Titrationsschritt	c KCl [mol/kg]	c HCl [mol/kg]	-log c H	Messspannung [mV]	Steilheit [mV/pH]	Absatzkorrektur [mV]	pH _{beo}	ΔpH
Ausgangslsg.	4,5926	0,001156	2,94	251,9	-58,9	407,1	2,63	0,30
1	4,4431	0,001151	2,94	250,8	-58,9	407,1	2,65	0,29
2	4,3145	0,001147	2,94	249,9	-58,9	407,1	2,67	0,27
3	4,0599	0,001139	2,94	248,2	-58,9	407,1	2,70	0,25
4	3,8083	0,001131	2,95	246,5	-58,9	407,1	2,73	0,22
5	3,5591	0,001124	2,95	244,7	-58,9	407,1	2,76	0,19
6	3,3144	0,001116	2,95	243,1	-58,9	407,1	2,78	0,17
7	3,0728	0,001109	2,96	241,4	-58,9	407,1	2,81	0,14
8	2,8338	0,001101	2,96	239,8	-58,9	407,1	2,84	0,12
9	2,5987	0,001094	2,96	238,1	-58,9	407,1	2,87	0,093
10	2,3665	0,001087	2,96	236,5	-58,9	407,1	2,90	0,069
11	2,1372	0,001079	2,97	234,9	-58,9	407,1	2,92	0,044
12	1,9109	0,001072	2,97	233,4	-58,9	407,1	2,95	0,022
13	1,6874	0,001065	2,97	231,9	-58,9	407,1	2,97	-0,0008
14	1,4669	0,001059	2,98	230,5	-58,9	407,1	3,00	-0,022
15	1,2493	0,001052	2,98	229,1	-58,9	407,1	3,02	-0,043
16	1,0345	0,001045	2,98	227,8	-58,9	407,1	3,04	-0,062

Tab. A.29 Gemessene und berechnete Werte bei pH-Titration des binären Systems KCl, 2. Wiederholung, Messreihe 2 (Verdünnungsreihe) mit der Ross-Elektrode

Titrationsschritt	c KCl [mol/kg]	c HCl [mol/kg]	-log c H	Messspannung [mV]	Steilheit [mV/pH]	Absatzkorrektur [mV]	pH _{beo}	ΔpH
Ausgangslsg.	1,3988	0,001053	2,98	229,4	-59,0	406,6	3,01	-0,028
1	1,3531	0,001052	2,98	229,0	-59,0	406,6	3,01	-0,034
2	1,2454	0,001049	2,98	228,4	-59,0	406,6	3,02	-0,043
3	1,1384	0,001046	2,98	227,7	-59,0	406,6	3,03	-0,053
4	1,0319	0,001043	2,98	227,1	-59,0	406,6	3,04	-0,062
5	0,9261	0,001039	2,98	226,5	-59,0	406,6	3,05	-0,071
6	0,8207	0,001036	2,98	225,9	-59,0	406,6	3,06	-0,080
7	0,7161	0,001033	2,99	225,4	-59,0	406,6	3,07	-0,087
8	0,6121	0,001030	2,99	224,9	-59,0	406,6	3,08	-0,095
9	0,5085	0,001028	2,99	224,6	-59,0	406,6	3,09	-0,098
10	0,4057	0,001025	2,99	224,2	-59,0	406,6	3,09	-0,10
11	0,3544	0,001023	2,99	224,0	-59,0	406,6	3,10	-0,11

Tab. A.30 Gemessene und berechnete Werte bei pH-Titration des binären Systems KCl, 3. Wiederholung, Messreihe 1 (Verdünnungsreihe) mit der Ross-Elektrode

Titrationsschritt	c KCl [mol/kg]	c HCl [mol/kg]	-log c H	Messspannung [mV]	Steilheit [mV/pH]	Absatzkorrektur [mV]	pH _{scheinbar}	ΔpH
Ausgangslsg.	4,5940	0,001157	2,94	255,8	-59,1	410,8	2,62	0,31
1	4,4444	0,001152	2,94	254,7	-59,1	410,8	2,64	0,30
2	4,3157	0,001148	2,94	253,8	-59,1	410,8	2,66	0,28
3	4,0609	0,001140	2,94	252,0	-59,1	410,8	2,69	0,26
4	3,8091	0,001132	2,95	250,2	-59,1	410,8	2,72	0,23
5	3,5598	0,001124	2,95	248,4	-59,1	410,8	2,75	0,20
6	3,3149	0,001117	2,95	246,6	-59,1	410,8	2,78	0,17
7	3,0732	0,001109	2,96	244,9	-59,1	410,8	2,81	0,15
8	2,8340	0,001102	2,96	243,2	-59,1	410,8	2,84	0,12
9	2,5988	0,001094	2,96	241,5	-59,1	410,8	2,87	0,10
10	2,3665	0,001087	2,96	238,2	-59,1	410,8	2,92	0,043
11	2,1371	0,001080	2,97	236,9	-59,1	410,8	2,94	0,023
12	1,9108	0,001073	2,97	235,5	-59,1	410,8	2,97	0,0026
13	1,6873	0,001066	2,97	234,3	-59,1	410,8	2,99	-0,015
14	1,4668	0,001059	2,98	233,0	-59,1	410,8	3,01	-0,034
15	1,2492	0,001052	2,98	231,7	-59,1	410,8	3,03	-0,053
16	1,0344	0,001045	2,9807	230,5	-59,1	410,8	3,05	-0,071

Tab. A.31 Gemessene und berechnete Werte bei pH-Titration des binären Systems KCl, 3. Wiederholung, Messreihe 2 (Verdünnungsreihe) mit der Ross-Elektrode

Titrationsschritt	c KCl [mol/kg]	c HCl [mol/kg]	-log c H	Messspannung [mV]	Steilheit [mV/pH]	Absatzkorrektur [mV]	pH _{beo}	ΔpH
Ausgangslsg.	1,3986	0,001053	2,98	233,3	-59,0	410,6	3,00	-0,027
1	1,3529	0,001052	2,98	233,1	-59,0	410,6	3,01	-0,030
2	1,2452	0,001049	2,98	232,4	-59,0	410,6	3,02	-0,041
3	1,1383	0,001046	2,98	231,8	-59,0	410,6	3,03	-0,050
4	1,0317	0,001043	2,98	231,3	-59,0	410,6	3,04	-0,057
5	0,9259	0,001040	2,98	230,7	-59,0	410,6	3,05	-0,066
6	0,8206	0,001037	2,98	230,1	-59,0	410,6	3,06	-0,075
7	0,7160	0,001034	2,99	229,6	-59,0	410,6	3,07	-0,082
8	0,6119	0,001031	2,99	229,2	-59,0	410,6	3,07	-0,087
9	0,5084	0,001028	2,99	228,9	-59,0	410,6	3,08	-0,091
10	0,4056	0,001025	2,99	228,5	-59,0	410,6	3,09	-0,097
11	0,3543	0,001023	2,99	228,5	-59,0	410,6	3,09	-0,096

Tab. A.32 Gemessene und berechnete Werte bei pH-Titration des binären Systems MgCl_2 , 1. Wiederholung, Messreihe 1 (Verdünnungsreihe) mit der Ross-Elektrode

Titrationsschritt	c MgCl_2 [mol/kg]	c HCl [mol/kg]	$-\log c \text{ H}$	Messspannung [mV]	Steilheit [mV/pH]	Absatzkorrektur [mV]	pH_{beo}	ΔpH
Ausgangslsg.	5,4827	0,001162	2,93	403,0	-59,1	408,6	0,10	2,84
1	5,2480	0,001155	2,94	394,5	-59,1	408,6	0,24	2,70
2	4,9879	0,001148	2,94	384,9	-59,1	408,6	0,40	2,54
3	4,7312	0,001141	2,94	375,7	-59,1	408,6	0,56	2,38
4	4,4785	0,001135	2,95	366,6	-59,1	408,6	0,71	2,23
5	4,2290	0,001128	2,95	357,9	-59,1	408,6	0,86	2,09
6	3,9824	0,001121	2,95	349,3	-59,1	408,6	1,00	1,95
7	3,7394	0,001115	2,95	341,0	-59,1	408,6	1,15	1,81
8	3,4986	0,001108	2,96	332,8	-59,1	408,6	1,28	1,67
9	3,2611	0,001102	2,96	324,8	-59,1	408,6	1,42	1,54
10	3,0258	0,001095	2,96	316,9	-59,1	408,6	1,55	1,41
11	2,7933	0,001089	2,96	309,3	-59,1	408,6	1,68	1,28
12	2,5641	0,001083	2,97	301,9	-59,1	408,6	1,81	1,16
13	2,3372	0,001077	2,97	294,5	-59,1	408,6	1,93	1,03
14	2,1126	0,001070	2,97	287,4	-59,1	408,6	2,05	0,92
15	1,8907	0,001064	2,97	280,4	-59,1	408,6	2,17	0,80
16	1,6713	0,001058	2,98	273,7	-59,1	408,6	2,29	0,69
17	1,4542	0,001053	2,98	267,1	-59,1	408,6	2,40	0,58
18	1,2396	0,001047	2,98	260,8	-59,1	408,6	2,50	0,48

Tab. A.33 Gemessene und berechnete Werte bei pH-Titration des binären Systems MgCl_2 , 1. Wiederholung, Messreihe 2 (Verdünnungsreihe) mit der Ross-Elektrode

Titrationsschritt	c MgCl_2 [mol/kg]	c HCl [mol/kg]	$-\log c \text{ H}$	Messspannung [mV]	Steilheit [mV/pH]	Absatzkorrektur [mV]	pH_{beo}	ΔpH
Ausgangslsg.	1,4658	0,001043	2,98	268,9	-59,1	410,6	2,40	0,58
1	1,4016	0,001042	2,98	267,0	-59,1	410,6	2,43	0,55
2	1,2910	0,001039	2,98	263,6	-59,1	410,6	2,49	0,50
3	1,1807	0,001037	2,98	260,3	-59,1	410,6	2,54	0,44
4	1,0710	0,001035	2,99	257,1	-59,1	410,6	2,60	0,39
5	0,9618	0,001033	2,99	254,0	-59,1	410,6	2,65	0,34
6	0,8531	0,001031	2,99	250,9	-59,1	410,6	2,70	0,28
7	0,7449	0,001028	2,99	247,8	-59,1	410,6	2,75	0,23
8	0,6371	0,001026	2,99	244,9	-59,1	410,6	2,80	0,19
9	0,5298	0,001024	2,99	242,1	-59,1	410,6	2,85	0,14
10	0,4229	0,001022	2,99	239,2	-59,1	410,6	2,90	0,090
11	0,3697	0,001021	2,99	237,9	-59,1	410,6	2,92	0,069

Tab. A.34 Gemessene und berechnete Werte bei pH-Titration des binären Systems MgCl_2 , 2. Wiederholung, Messreihe 1 (Verdünnungsreihe) mit der Ross-Elektrode

Titrationsschritt	c MgCl_2 [mol/kg]	c HCl [mol/kg]	$-\log c \text{ H}$	Messspannung [mV]	Steilheit [mV/pH]	Absatzkorrektur [mV]	pH_{beo}	ΔpH
Ausgangslsg.	5,4873	0,001162	2,93	406,5	-59,1	410,6	0,069	2,87
1	5,2524	0,001155	2,94	397,7	-59,1	410,6	0,22	2,72
2	4,9921	0,001148	2,94	388,1	-59,1	410,6	0,38	2,56
3	4,7352	0,001141	2,94	378,6	-59,1	410,6	0,54	2,40
4	4,4823	0,001135	2,95	369,4	-59,1	410,6	0,70	2,25
5	4,2325	0,001128	2,95	360,6	-59,1	410,6	0,85	2,10
6	3,9857	0,001121	2,95	351,8	-59,1	410,6	0,99	1,96
7	3,7426	0,001115	2,95	343,4	-59,1	410,6	1,14	1,82
8	3,5015	0,001108	2,96	335,2	-59,1	410,6	1,28	1,68
9	3,2639	0,001102	2,96	327,0	-59,1	410,6	1,41	1,54
10	3,0284	0,001095	2,96	319,1	-59,1	410,6	1,55	1,41
11	2,7957	0,001089	2,96	311,2	-59,1	410,6	1,68	1,28
12	2,5663	0,001083	2,97	303,8	-59,1	410,6	1,81	1,16
13	2,3392	0,001076	2,97	296,3	-59,1	410,6	1,93	1,03
14	2,1144	0,001070	2,97	289,1	-59,1	410,6	2,06	0,91
15	1,8923	0,001064	2,97	282,1	-59,1	410,6	2,17	0,80
16	1,6727	0,001058	2,98	275,3	-59,1	410,6	2,29	0,69
17	1,4554	0,001053	2,98	268,7	-59,1	410,6	2,40	0,58
18	1,2407	0,001047	2,98	262,3	-59,1	410,6	2,51	0,47

Tab. A.35 Gemessene und berechnete Werte bei pH-Titration des binären Systems MgCl_2 , 2. Wiederholung, Messreihe 2 (Verdünnungsreihe) mit der Ross-Elektrode

Titrationsschritt	c MgCl_2 [mol/kg]	c HCl [mol/kg]	$-\log c \text{ H}$	Messspannung [mV]	Steilheit [mV/pH]	Absatzkorrektur [mV]	pH_{beo}	ΔpH
Ausgangslsg.	1,3967	0,001042	2,98	266,7	-59,1	410,6	2,43	0,55
1	1,3356	0,001040	2,98	264,8	-59,1	410,6	2,47	0,52
2	1,2304	0,001038	2,98	261,7	-59,1	410,6	2,52	0,46
3	1,1254	0,001036	2,98	258,7	-59,1	410,6	2,57	0,41
4	1,0209	0,001034	2,99	255,6	-59,1	410,6	2,62	0,36
5	0,9169	0,001032	2,99	252,6	-59,1	410,6	2,67	0,31
6	0,8134	0,001030	2,99	249,7	-59,1	410,6	2,72	0,27
7	0,7103	0,001028	2,99	246,8	-59,1	410,6	2,77	0,22
8	0,6075	0,001025	2,99	243,9	-59,1	410,6	2,82	0,17
9	0,5053	0,001023	2,99	241,1	-59,1	410,6	2,87	0,12
10	0,4034	0,001021	2,99	238,4	-59,1	410,6	2,91	0,08
11	0,3526	0,001020	2,99	237,1	-59,1	410,6	2,94	0,06

Tab. A.36 Gemessene und berechnete Werte bei pH-Titration des binären Systems MgCl_2 , 3. Wiederholung, Messreihe 1 (Verdünnungsreihe) mit der Ross-Elektrode

Titrationsschritt	c MgCl_2 [mol/kg]	c HCl [mol/kg]	$-\log c \text{ H}$	Messspannung [mV]	Steilheit [mV/pH]	Absatzkorrektur [mV]	pH_{beo}	ΔpH
Ausgangslsg.	5,5016	0,001163	2,93	404,6	-59,0	410,1	0,093	2,84
1	5,2658	0,001157	2,94	396,0	-59,0	410,1	0,24	2,70
2	5,0046	0,001150	2,94	386,5	-59,0	410,1	0,40	2,54
3	4,7468	0,001142	2,94	376,9	-59,0	410,1	0,56	2,38
4	4,4931	0,001136	2,94	367,5	-59,0	410,1	0,72	2,22
5	4,2425	0,001129	2,95	358,8	-59,0	410,1	0,87	2,08
6	3,9949	0,001122	2,95	350,2	-59,0	410,1	1,02	1,93
7	3,7510	0,001115	2,95	342,0	-59,0	410,1	1,15	1,80
8	3,5093	0,001109	2,96	334,0	-59,0	410,1	1,29	1,66
9	3,2710	0,001102	2,96	326,0	-59,0	410,1	1,43	1,53
10	3,0348	0,001096	2,96	318,1	-59,0	410,1	1,56	1,40
11	2,8015	0,001089	2,96	310,5	-59,0	410,1	1,69	1,27
12	2,5715	0,001083	2,97	302,9	-59,0	410,1	1,82	1,15
13	2,3439	0,001077	2,97	295,7	-59,0	410,1	1,94	1,03
14	2,1185	0,001071	2,97	288,6	-59,0	410,1	2,06	0,91
15	1,8960	0,001065	2,97	282,3	-59,0	410,1	2,17	0,81
16	1,6758	0,001059	2,98	275,5	-59,0	410,1	2,28	0,69
17	1,4581	0,001053	2,98	268,8	-59,0	410,1	2,40	0,58
18	1,2429	0,001047	2,98	262,4	-59,0	410,1	2,50	0,48

Tab. A.37 Gemessene und berechnete Werte bei pH-Titration des binären Systems MgCl_2 , 3. Wiederholung, Messreihe 2 (Verdünnungsreihe) mit der Ross-Elektrode

Titrationsschritt	c MgCl_2 [mol/kg]	c HCl [mol/kg]	$-\log c \text{ H}$	Messspannung [mV]	Steilheit [mV/pH]	Absatzkorrektur [mV]	pH_{beo}	ΔpH
Ausgangslsg.	1,3964	0,001041	2,98	266,6	-59,0	410,4	2,44	0,54
1	1,3353	0,001040	2,98	264,8	-59,0	410,4	2,47	0,51
2	1,2301	0,001038	2,98	261,7	-59,0	410,4	2,52	0,46
3	1,1251	0,001036	2,98	258,7	-59,0	410,4	2,57	0,41
4	1,0207	0,001034	2,99	255,7	-59,0	410,4	2,62	0,36
5	0,9167	0,001032	2,99	252,8	-59,0	410,4	2,67	0,31
6	0,8133	0,001030	2,99	249,8	-59,0	410,4	2,72	0,26
7	0,7102	0,001027	2,99	247,0	-59,0	410,4	2,77	0,22
8	0,6074	0,001025	2,99	244,2	-59,0	410,4	2,82	0,17
9	0,5052	0,001023	2,99	241,4	-59,0	410,4	2,87	0,12
10	0,4033	0,001021	2,99	238,8	-59,0	410,4	2,91	0,082
11	0,3526	0,001020	2,99	237,5	-59,0	410,4	2,93	0,060

Tab. A.38 Gemessene und berechnete Werte bei pH-Titration des binären Systems CaCl_2 , 1. Wiederholung, Messreihe 1 (Verdünnungsreihe) mit der Ross-Elektrode

Titrationsschritt	c CaCl_2 [mol/kg]	c HCl [mol/kg]	$-\log c \text{ H}$	Messspannung [mV]	Steilheit [mV/pH]	Absatzkorrektur [mV]	pH_{beo}	ΔpH
Ausgangslsg.	6,2054	0,001216	2,92	399,6	-59,1	407,3	0,13	2,78
1	5,9553	0,001207	2,92	393,3	-59,1	407,3	0,24	2,68
2	5,6775	0,001198	2,92	385,8	-59,1	407,3	0,36	2,56
3	5,4045	0,001189	2,92	378,2	-59,1	407,3	0,49	2,43
4	5,1362	0,001181	2,93	370,5	-59,1	407,3	0,62	2,30
5	4,8724	0,001172	2,93	362,7	-59,1	407,3	0,75	2,18
6	4,6117	0,001164	2,93	354,8	-59,1	407,3	0,89	2,05
7	4,3554	0,001155	2,94	347,0	-59,1	407,3	1,02	1,92
8	4,1031	0,001147	2,94	339,3	-59,1	407,3	1,15	1,79
9	3,8539	0,001139	2,94	331,7	-59,1	407,3	1,28	1,66
10	3,6079	0,001131	2,95	324,2	-59,1	407,3	1,41	1,54
11	3,3660	0,001123	2,95	316,8	-59,1	407,3	1,53	1,42
12	3,1269	0,001115	2,95	309,7	-59,1	407,3	1,65	1,30
13	2,8909	0,001107	2,96	302,6	-59,1	407,3	1,77	1,18
14	2,6584	0,001100	2,96	295,7	-59,1	407,3	1,89	1,07
15	2,4292	0,001092	2,96	288,8	-59,1	407,3	2,00	0,96
16	2,2031	0,001085	2,96	282,3	-59,1	407,3	2,11	0,85
17	1,9800	0,001078	2,97	276,0	-59,1	407,3	2,22	0,75
18	1,7597	0,001071	2,97	269,9	-59,1	407,3	2,32	0,65
19	1,5424	0,001063	2,97	263,8	-59,1	407,3	2,43	0,55
20	1,3280	0,001056	2,98	258,0	-59,1	407,3	2,52	0,45
21	1,2218	0,001053	2,98	255,3	-59,1	407,3	2,57	0,41

Tab. A.39 Gemessene und berechnete Werte bei pH-Titration des binären Systems CaCl_2 , 1. Wiederholung, Messreihe 2 (Verdünnungsreihe) mit der Ross-Elektrode

Titrationsschritt	c CaCl_2 [mol/kg]	c HCl [mol/kg]	$-\log c \text{ H}$	Messspannung [mV]	Steilheit [mV/pH]	Absatzkorrektur [mV]	pH_{beo}	ΔpH
Ausgangslsg.	1,3640	0,00105	2,98	262,5	-59,1	410,4	2,50	0,48
1	1,3100	0,00104	2,98	261,0	-59,1	410,4	2,53	0,45
2	1,2065	0,00104	2,98	258,2	-59,1	410,4	2,58	0,41
3	1,1033	0,00104	2,98	255,5	-59,1	410,4	2,62	0,36
4	1,0006	0,00104	2,98	252,7	-59,1	410,4	2,67	0,31
5	0,8985	0,00103	2,99	250,0	-59,1	410,4	2,72	0,27
6	0,7967	0,00103	2,99	247,4	-59,1	410,4	2,76	0,23
7	0,6955	0,00103	2,99	244,8	-59,1	410,4	2,80	0,18
8	0,5947	0,00103	2,99	242,4	-59,1	410,4	2,84	0,14
9	0,4945	0,00102	2,99	239,8	-59,1	410,4	2,89	0,10
10	0,3947	0,00102	2,99	237,3	-59,1	410,4	2,93	0,060
11	0,3449	0,00102	2,99	236,0	-59,1	410,4	2,95	0,039

Tab. A.40 Gemessene und berechnete Werte bei pH-Titration des binären Systems CaCl_2 , 2. Wiederholung, Messreihe 1 (Verdünnungsreihe) mit der Ross-Elektrode

Titrationsschritt	c CaCl_2 [mol/kg]	c HCl [mol/kg]	$-\log c_{\text{H}}$	Messspannung [mV]	Steilheit [mV/pH]	Absatzkorrektur [mV]	pH_{beo}	ΔpH
Ausgangslsg.	6,1737	0,001214	2,92	400,6	-59,1	407,7	0,12	2,80
1	5,9251	0,001206	2,92	394,2	-59,1	407,7	0,23	2,69
2	5,6489	0,001197	2,92	386,9	-59,1	407,7	0,35	2,57
3	5,3776	0,001188	2,93	379,3	-59,1	407,7	0,48	2,44
4	5,1108	0,001180	2,93	371,3	-59,1	407,7	0,62	2,31
5	4,8486	0,001171	2,93	363,8	-59,1	407,7	0,74	2,19
6	4,5893	0,001163	2,93	355,8	-59,1	407,7	0,88	2,06
7	4,3344	0,001154	2,94	348,0	-59,1	407,7	1,01	1,93
8	4,0836	0,001146	2,94	340,3	-59,1	407,7	1,14	1,80
9	3,8357	0,001138	2,94	332,6	-59,1	407,7	1,27	1,67
10	3,5910	0,001130	2,95	325,0	-59,1	407,7	1,40	1,55
11	3,3504	0,001122	2,95	317,6	-59,1	407,7	1,52	1,43
12	3,1125	0,001115	2,95	310,2	-59,1	407,7	1,65	1,30
13	2,8777	0,001107	2,96	303,3	-59,1	407,7	1,77	1,19
14	2,6463	0,001099	2,96	296,3	-59,1	407,7	1,88	1,07
15	2,4183	0,001092	2,96	289,5	-59,1	407,7	2,00	0,96
16	2,1933	0,001085	2,96	282,9	-59,1	407,7	2,11	0,85
17	1,9712	0,001077	2,97	276,4	-59,1	407,7	2,22	0,75
18	1,7520	0,001070	2,97	270,2	-59,1	407,7	2,33	0,64
19	1,5357	0,001063	2,97	264,2	-59,1	407,7	2,43	0,55
20	1,3222	0,001056	2,98	258,3	-59,1	407,7	2,53	0,45
21	1,2165	0,001053	2,98	255,5	-59,1	407,7	2,57	0,40

Tab. A.41 Gemessene und berechnete Werte bei pH-Titration des binären Systems CaCl_2 , 2. Wiederholung, Messreihe 2 (Verdünnungsreihe) mit der Ross-Elektrode

Titrationsschritt	c CaCl_2 [mol/kg]	c HCl [mol/kg]	$-\log c_{\text{H}}$	Messspannung [mV]	Steilheit [mV/pH]	Absatzkorrektur [mV]	pH_{beo}	ΔpH
Ausgangslsg.	1,3649	0,001046	2,98	260,7	-59,1	408,4	2,50	0,48
1	1,3108	0,001044	2,98	259,1	-59,1	408,4	2,53	0,45
2	1,2073	0,001042	2,98	256,4	-59,1	408,4	2,57	0,41
3	1,1040	0,001039	2,98	253,5	-59,1	408,4	2,62	0,36
4	1,0012	0,001037	2,98	250,7	-59,1	408,4	2,67	0,32
5	0,8991	0,001034	2,99	247,9	-59,1	408,4	2,72	0,27
6	0,7972	0,001032	2,99	245,2	-59,1	408,4	2,76	0,22
7	0,6959	0,001030	2,99	242,5	-59,1	408,4	2,81	0,18
8	0,5951	0,001027	2,99	240,0	-59,1	408,4	2,85	0,14
9	0,4948	0,001025	2,99	237,5	-59,1	408,4	2,89	0,10
10	0,3949	0,001022	2,99	235,2	-59,1	408,4	2,93	0,059
11	0,3451	0,001021	2,99	233,9	-59,1	408,4	2,95	0,038

Tab. A.42 Gemessene und berechnete Werte bei pH-Titration des binären Systems CaCl_2 , 3. Wiederholung, Messreihe 1 (Verdünnungsreihe) mit der Ross-Elektrode

Titrationsschritt	c CaCl_2 [mol/kg]	c HCl [mol/kg]	$-\log c \text{ H}$	Messspannung [mV]	Steilheit [mV/pH]	Absatzkorrektur [mV]	pH_{beo}	ΔpH
Ausgangslsg.	6,2353	0,001218	2,91	403,8	-59,0	410,6	0,11	2,80
1	5,9836	0,001209	2,92	397,4	-59,0	410,6	0,22	2,69
2	5,7040	0,001200	2,92	390,0	-59,0	410,6	0,35	2,57
3	5,4294	0,001191	2,92	382,4	-59,0	410,6	0,48	2,45
4	5,1595	0,001182	2,93	374,6	-59,0	410,6	0,61	2,32
5	4,8942	0,001174	2,93	366,7	-59,0	410,6	0,74	2,19
6	4,6320	0,001165	2,93	358,7	-59,0	410,6	0,88	2,05
7	4,3743	0,001157	2,94	350,8	-59,0	410,6	1,01	1,92
8	4,1206	0,001148	2,94	343,1	-59,0	410,6	1,14	1,80
9	3,8701	0,001140	2,94	335,4	-59,0	410,6	1,27	1,67
10	3,6228	0,001132	2,95	327,8	-59,0	410,6	1,40	1,54
11	3,3798	0,001124	2,95	320,4	-59,0	410,6	1,53	1,42
12	3,1395	0,001116	2,95	313,1	-59,0	410,6	1,65	1,30
13	2,9024	0,001108	2,96	306,0	-59,0	410,6	1,77	1,18
14	2,6687	0,001101	2,96	299,1	-59,0	410,6	1,89	1,07
15	2,4385	0,001093	2,96	292,3	-59,0	410,6	2,01	0,96
16	2,2114	0,001086	2,96	285,7	-59,0	410,6	2,12	0,85
17	1,9874	0,001078	2,97	279,3	-59,0	410,6	2,23	0,74
18	1,7661	0,001071	2,97	273,0	-59,0	410,6	2,33	0,64
19	1,5480	0,001064	2,97	267,6	-59,0	410,6	2,42	0,55
20	1,3327	0,001057	2,98	261,6	-59,0	410,6	2,53	0,45
21	1,2261	0,001053	2,98	258,7	-59,0	410,6	2,58	0,40

Tab. A.43 Gemessene und berechnete Werte bei pH-Titration des binären Systems CaCl_2 , 3. Wiederholung, Messreihe 2 (Verdünnungsreihe) mit der Ross-Elektrode

Titrationsschritt	c CaCl_2 [mol/kg]	c HCl [mol/kg]	$-\log c \text{ H}$	Messspannung [mV]	Steilheit [mV/pH]	Absatzkorrektur [mV]	pH_{beo}	ΔpH
Ausgangslsg.	1,3665	0,001046	2,98	261,6	-59,1	409,7	2,51	0,47
1	1,3123	0,001044	2,98	260,1	-59,1	409,7	2,53	0,45
2	1,2087	0,001042	2,98	257,4	-59,1	409,7	2,58	0,40
3	1,1053	0,001039	2,98	254,7	-59,1	409,7	2,63	0,36
4	1,0023	0,001037	2,98	252,0	-59,1	409,7	2,67	0,31
5	0,9001	0,001034	2,99	249,3	-59,1	409,7	2,72	0,27
6	0,7981	0,001032	2,99	246,7	-59,1	409,7	2,76	0,23
7	0,6967	0,001030	2,99	244,1	-59,1	409,7	2,80	0,18
8	0,5958	0,001027	2,99	241,5	-59,1	409,7	2,85	0,14
9	0,4953	0,001025	2,99	239,1	-59,1	409,7	2,89	0,10
10	0,3954	0,001022	2,99	236,7	-59,1	409,7	2,93	0,060
11	0,3455	0,001021	2,99	235,5	-59,1	409,7	2,95	0,040

Tab. A.44 Gemessene und berechnete Werte bei pH-Titration des binären Systems Na_2SO_4 , 1. Wiederholung, Messreihe 1 (Verdünnungsreihe) mit der Ross-Elektrode

Titrationsschritt	c Na_2SO_4 [mol/kg]	c H_2SO_4 [mol/kg]	$-\log c \text{ H}_{\text{dissoz.}}$ (modelliert)	Messspannung [mV]	Steilheit [mV/pH]	Absatzkorrektur [mV]	pH_{beo}	ΔpH
Ausgangslsg.	1,8913	0,001055	3,42	199,7	-58,5	398,5	3,40	0,020
1	1,7835	0,001052	3,40	199,1	-58,5	398,5	3,41	-0,006
2	1,6740	0,001049	3,39	198,9	-58,5	398,5	3,41	-0,025
3	1,5648	0,001046	3,37	198,3	-58,5	398,5	3,42	-0,049
4	1,4566	0,001043	3,36	197,8	-58,5	398,5	3,43	-0,071
5	1,3485	0,001041	3,35	196,7	-58,5	398,5	3,45	-0,10
6	1,2411	0,001038	3,34	196,6	-58,5	398,5	3,45	-0,11
7	1,1347	0,001035	3,33	196,2	-58,5	398,5	3,46	-0,13
8	1,0286	0,001032	3,32	195,8	-58,5	398,5	3,47	-0,15
9	0,9231	0,001029	3,31	195,5	-58,5	398,5	3,47	-0,16
10	0,8184	0,001026	3,30	195,3	-58,5	398,5	3,47	-0,17
11	0,7141	0,001023	3,29	195,3	-58,5	398,5	3,47	-0,18
12	0,6105	0,001021	3,28	195,5	-58,5	398,5	3,47	-0,19
13	0,5073	0,001018	3,27	195,9	-58,5	398,5	3,46	-0,19
14	0,4560	0,001016	3,27	196,4	-58,5	398,5	3,46	-0,19
15	0,4047	0,001015	3,26	196,7	-58,5	398,5	3,45	-0,19
16	0,3537	0,001014	3,25	197,3	-58,5	398,5	3,44	-0,19

Tab. A.45 Gemessene und berechnete Werte bei pH-Titration des binären Systems Na_2SO_4 , 2. Wiederholung, Messreihe 1 (Verdünnungsreihe) mit der Ross-Elektrode

Titrationsschritt	c Na_2SO_4 [mol/kg]	c H_2SO_4 [mol/kg]	$-\log c \text{ H}_{\text{dissoz.}}$ (modelliert)	Messspannung [mV]	Steilheit [mV/pH]	Absatzkorrektur [mV]	pH_{beo}	ΔpH
Ausgangslösung	1,8954	0,001055	3,42	204,5	-58,2	395,0	3,27	0,15
1	1,7874	0,001052	3,40	203,4	-58,2	395,0	3,29	0,11
2	1,6776	0,001049	3,39	202,8	-58,2	395,0	3,30	0,086
3	1,5682	0,001046	3,37	201,9	-58,2	395,0	3,32	0,057
4	1,4597	0,001044	3,36	201,2	-58,2	395,0	3,33	0,031
5	1,3514	0,001041	3,35	200,5	-58,2	395,0	3,34	0,0072
6	1,2437	0,001038	3,34	199,9	-58,2	395,0	3,35	-0,014
7	1,1371	0,001035	3,33	199,2	-58,2	395,0	3,36	-0,037
8	1,0308	0,001032	3,32	198,6	-58,2	395,0	3,37	-0,057
9	0,9250	0,001029	3,31	198,1	-58,2	395,0	3,38	-0,074
10	0,8201	0,001026	3,30	197,7	-58,2	395,0	3,39	-0,090
11	0,7156	0,001023	3,29	197,3	-58,2	395,0	3,40	-0,11
12	0,6117	0,001021	3,28	197,1	-58,2	395,0	3,40	-0,12
13	0,5083	0,001018	3,27	197,2	-58,2	395,0	3,40	-0,13
14	0,4569	0,001016	3,27	197,4	-58,2	395,0	3,40	-0,13
15	0,4056	0,001015	3,26	197,7	-58,2	395,0	3,39	-0,13
16	0,3544	0,001014	3,25	197,6	-58,2	395,0	3,39	-0,14

Tab. A.46 Gemessene und berechnete Werte bei pH-Titration des binären Systems Na_2SO_4 , 3. Wiederholung, Messreihe 1 (Verdünnungsreihe) mit der Ross-Elektrode

Titrationsschritt	c Na_2SO_4 [mol/kg]	c H_2SO_4 [mol/kg]	$-\log c \text{ H}_{\text{dissoz.}}$ (modelliert)	Messspannung [mV]	Steilheit [mV/pH]	Absatzkorrektur [mV]	pH_{beo}	ΔpH
Ausgangslösung	1,8937	0,001055	3,42	199,8	-58,7	399,1	3,39	0,026
1	1,7858	0,001052	3,40	199,1	-58,7	399,1	3,41	-0,0023
2	1,6761	0,001049	3,39	198,4	-58,7	399,1	3,42	-0,030
3	1,5668	0,001046	3,37	197,8	-58,7	399,1	3,43	-0,054
4	1,4584	0,001043	3,36	197,2	-58,7	399,1	3,44	-0,077
5	1,3502	0,001040	3,35	196,7	-58,7	399,1	3,45	-0,10
6	1,2427	0,001038	3,34	196,3	-58,7	399,1	3,45	-0,12
7	1,1361	0,001035	3,33	195,9	-58,7	399,1	3,46	-0,13
8	1,0300	0,001032	3,32	195,5	-58,7	399,1	3,47	-0,15
9	0,9243	0,001029	3,31	195,2	-58,7	399,1	3,47	-0,16
10	0,8194	0,001026	3,30	195,0	-58,7	399,1	3,48	-0,18
11	0,7150	0,001023	3,29	195,1	-58,7	399,1	3,47	-0,18
12	0,6112	0,001020	3,28	195,4	-58,7	399,1	3,47	-0,19
13	0,5079	0,001018	3,27	195,9	-58,7	399,1	3,46	-0,19
14	0,4565	0,001016	3,27	196,3	-58,7	399,1	3,45	-0,19
15	0,4053	0,001015	3,26	196,9	-58,7	399,1	3,44	-0,18
16	0,3541	0,001014	3,25	197,8	-58,7	399,1	3,43	-0,18

Tab. A.47 Gemessene und berechnete Werte bei pH-Titration des binären Systems Na_2SO_4 , 4. Wiederholung, Messreihe 1 (Verdünnungsreihe) mit der Ross-Elektrode

Titrationsschritt	c Na_2SO_4 [mol/kg]	c H_2SO_4 [mol/kg]	$-\log c \text{ H}_{\text{dissoz.}}$ (modelliert)	Messspannung [mV]	Steilheit [mV/pH]	Absatzkorrektur [mV]	pH_{beo}	ΔpH
Ausgangslösung	1,8907	0,001055	3,42	207,0	-59,0	401,3	3,29	0,13
1	1,7830	0,001052	3,40	206,3	-59,0	401,3	3,30	0,10
2	1,6735	0,001050	3,39	205,7	-59,0	401,3	3,31	0,076
3	1,5643	0,001047	3,37	205,0	-59,0	401,3	3,32	0,049
4	1,4560	0,001044	3,36	204,3	-59,0	401,3	3,34	0,025
5	1,3480	0,001041	3,35	203,7	-59,0	401,3	3,35	0,0024
6	1,2406	0,001038	3,34	203,1	-59,0	401,3	3,36	-0,019
7	1,1342	0,001035	3,33	202,6	-59,0	401,3	3,37	-0,038
8	1,0282	0,001032	3,32	202,0	-59,0	401,3	3,38	-0,058
9	0,9227	0,001029	3,31	201,5	-59,0	401,3	3,38	-0,075
10	0,8180	0,001026	3,30	201,3	-59,0	401,3	3,39	-0,087
11	0,7138	0,001023	3,29	200,7	-59,0	401,3	3,40	-0,11
12	0,6102	0,001021	3,28	200,8	-59,0	401,3	3,40	-0,11
13	0,5070	0,001018	3,27	200,5	-59,0	401,3	3,40	-0,13
14	0,4557	0,001016	3,27	200,7	-59,0	401,3	3,40	-0,13
15	0,4045	0,001015	3,26	201,0	-59,0	401,3	3,39	-0,13
16	0,3535	0,001014	3,25	201,5	-59,0	401,3	3,38	-0,13

Tab. A.48 Gemessene und berechnete Werte bei pH-Titration des binären Systems Na_2SO_4 , 5. Wiederholung, Messreihe 1 (Verdünnungsreihe) mit der Ross-Elektrode

Titrationsschritt	c Na_2SO_4 [mol/kg]	c H_2SO_4 [mol/kg]	$-\log c \text{ H}$ dissoz. (modelliert)	Messspannung [mV]	Steilheit [mV/pH]	Absatzkorrektur [mV]	pH_{beo}	ΔpH
Ausgangslösung	1,8955	0,001055	3,42	204,6	-59,0	398,2	3,28	0,14
1	1,7875	0,001052	3,40	203,9	-59,0	398,2	3,29	0,11
2	1,6777	0,001049	3,39	203,1	-59,0	398,2	3,31	0,083
3	1,5683	0,001046	3,37	202,4	-59,0	398,2	3,32	0,056
4	1,4598	0,001043	3,36	201,7	-59,0	398,2	3,33	0,032
5	1,3515	0,001040	3,35	201,0	-59,0	398,2	3,34	0,0073
6	1,2438	0,001037	3,34	200,4	-59,0	398,2	3,35	-0,014
7	1,1371	0,001035	3,33	199,7	-59,0	398,2	3,36	-0,036
8	1,0309	0,001032	3,32	199,1	-59,0	398,2	3,37	-0,056
9	0,9251	0,001029	3,31	198,5	-59,0	398,2	3,38	-0,075
10	0,8201	0,001026	3,30	198,0	-59,0	398,2	3,39	-0,092
11	0,7157	0,001023	3,29	197,7	-59,0	398,2	3,40	-0,11
12	0,6118	0,001020	3,28	197,6	-59,0	398,2	3,40	-0,12
13	0,5084	0,001018	3,27	197,7	-59,0	398,2	3,40	-0,13
14	0,4569	0,001016	3,27	197,8	-59,0	398,2	3,40	-0,13
15	0,4056	0,001015	3,26	198,2	-59,0	398,2	3,39	-0,13
16	0,3544	0,001013	3,25	198,7	-59,0	398,2	3,38	-0,13

Tab. A.49 Gemessene und berechnete Werte bei pH-Titration des binären Systems K_2SO_4 , 1. Wiederholung, Messreihe 1 (Verdünnungsreihe) mit der Ross-Elektrode

Titrationsschritt	c K_2SO_4 [mol/kg]	c H_2SO_4 [mol/kg]	$-\log c \text{ H}$ dissoz. (modelliert)	Messspannung [mV]	Steilheit [mV/pH]	Absatzkorrektur [mV]	pH_{beo}	ΔpH
Ausgangslösung	0,6466	0,001029	3,40	174,6	-57,9	392,0	3,76	-0,36
1	0,6121	0,001028	3,39	175,4	-57,9	392,0	3,74	-0,36
2	0,5868	0,001027	3,38	175,9	-57,9	392,0	3,74	-0,36
3	0,5607	0,001026	3,37	176,5	-57,9	392,0	3,73	-0,36
4	0,5346	0,001025	3,36	177,4	-57,9	392,0	3,71	-0,35
5	0,5087	0,001024	3,35	178,1	-57,9	392,0	3,70	-0,35
6	0,4828	0,001023	3,34	179,0	-57,9	392,0	3,68	-0,34
7	0,4570	0,001022	3,33	179,7	-57,9	392,0	3,67	-0,34
8	0,4312	0,001021	3,32	180,6	-57,9	392,0	3,65	-0,34
9	0,4054	0,001020	3,31	181,6	-57,9	392,0	3,64	-0,33
10	0,3797	0,001019	3,30	182,5	-57,9	392,0	3,62	-0,32
11	0,3540	0,001018	3,29	183,5	-57,9	392,0	3,60	-0,31

Tab. A.50 Gemessene und berechnete Werte bei pH-Titration des binären Systems K_2SO_4 , 2. Wiederholung, Messreihe 1 (Verdünnungsreihe) mit der Ross-Elektrode

Titrationsschritt	c K_2SO_4 [mol/kg]	c H_2SO_4 [mol/kg]	$-\log c H$ dissoz. (modelliert)	Messspannung [mV]	Steilheit [mV/pH]	Absatzkorrektur [mV]	pH _{beo}	ΔpH
Ausgangslösung	0,6466	0,001029	3,40	176,6	-57,9	392,0	3,72	-0,33
1	0,6130	0,001028	3,39	177,4	-57,9	392,0	3,71	-0,32
2	0,5868	0,001027	3,38	177,9	-57,9	392,0	3,70	-0,33
3	0,5607	0,001026	3,37	178,6	-57,9	392,0	3,69	-0,32
4	0,5346	0,001025	3,36	179,1	-57,9	392,0	3,68	-0,32
5	0,5087	0,001024	3,35	179,9	-57,9	392,0	3,67	-0,32
6	0,4828	0,001023	3,34	180,6	-57,9	392,0	3,65	-0,32
7	0,4570	0,001022	3,33	181,4	-57,9	392,0	3,64	-0,31
8	0,4312	0,001021	3,32	182,0	-57,9	392,0	3,63	-0,31
9	0,4054	0,001020	3,31	182,9	-57,9	392,0	3,62	-0,30
10	0,3797	0,001019	3,30	183,8	-57,9	392,0	3,60	-0,30
11	0,3540	0,001018	3,29	184,7	-57,9	392,0	3,58	-0,29

Tab. A.51 Gemessene und berechnete Werte bei pH-Titration des binären Systems K_2SO_4 , 3. Wiederholung, Messreihe 1 (Verdünnungsreihe) mit der Ross-Elektrode

Titrationsschritt	c K_2SO_4 [mol/kg]	c H_2SO_4 [mol/kg]	$-\log c H$ dissoz. (modelliert)	Messspannung [mV]	Steilheit [mV/pH]	Absatzkorrektur [mV]	pH _{beo}	ΔpH
Ausgangslösung	0,6487	0,001029	3,40	180,0	-58,7	398,7	3,73	-0,33
1	0,6150	0,001028	3,39	180,8	-58,7	398,7	3,71	-0,33
2	0,5887	0,001027	3,38	181,4	-58,7	398,7	3,70	-0,33
3	0,5625	0,001026	3,37	182,0	-58,7	398,7	3,69	-0,33
4	0,5363	0,001025	3,36	182,7	-58,7	398,7	3,68	-0,32
5	0,5103	0,001024	3,35	183,4	-58,7	398,7	3,67	-0,32
6	0,4844	0,001023	3,34	184,2	-58,7	398,7	3,66	-0,32
7	0,4584	0,001022	3,33	184,9	-58,7	398,7	3,64	-0,32
8	0,4326	0,001021	3,32	185,7	-58,7	398,7	3,63	-0,31
9	0,4067	0,001020	3,31	186,6	-58,7	398,7	3,62	-0,30
10	0,3809	0,001019	3,30	187,5	-58,7	398,7	3,60	-0,30
11	0,3551	0,001018	3,29	188,4	-58,7	398,7	3,58	-0,29

Tab. A.52 Gemessene und berechnete Werte bei pH-Titration des binären Systems K_2SO_4 , 5. Wiederholung, Messreihe 1 (Verdünnungsreihe) mit der Ross-Elektrode

Titrationsschritt	c K_2SO_4 [mol/kg]	c H_2SO_4 [mol/kg]	$-\log c H_{\text{dissoz.}}$ (modelliert)	Messspannung [mV]	Steilheit [mV/pH]	Absatzkorrektur [mV]	pH _{beo}	ΔpH
Ausgangslösung	0,6485	0,001029	3,40	177,5	-58,9	397,5	3,73	-0,33
1	0,6148	0,001028	3,39	178,2	-58,9	397,5	3,72	-0,33
2	0,5885	0,001027	3,38	178,8	-58,9	397,5	3,71	-0,33
3	0,5623	0,001026	3,37	179,4	-58,9	397,5	3,70	-0,33
4	0,5361	0,001025	3,36	180,1	-58,9	397,5	3,69	-0,33
5	0,5102	0,001024	3,35	180,8	-58,9	397,5	3,68	-0,33
6	0,4842	0,001023	3,34	181,5	-58,9	397,5	3,66	-0,33
7	0,4583	0,001022	3,33	182,3	-58,9	397,5	3,65	-0,32
8	0,4324	0,001021	3,32	183,1	-58,9	397,5	3,64	-0,32
9	0,4066	0,001020	3,31	184,0	-58,9	397,5	3,62	-0,31
10	0,3808	0,001019	3,30	184,9	-58,9	397,5	3,61	-0,30
11	0,3550	0,001018	3,29	185,9	-58,9	397,5	3,59	-0,30

Tab. A.53 Gemessene und berechnete Werte bei pH-Titration des binären Systems $MgSO_4$, 1. Wiederholung, Messreihe 1 (Verdünnungsreihe) mit der Ross-Elektrode

Titrationsschritt	c $MgSO_4$ [mol/kg]	c H_2SO_4 [mol/kg]	$-\log c H_{\text{dissoz.}}$ (modelliert)	Messspannung [mV]	Steilheit [mV/pH]	Absatzkorrektur [mV]	pH _{beo}	ΔpH
Ausgangslösung	2,7255	0,001033	3,27	211,1	-59,0	397,7	3,16	0,11
1	2,5277	0,001031	3,24	208,9	-59,0	397,7	3,20	0,044
2	2,3206	0,001029	3,22	206,9	-59,0	397,7	3,23	-0,013
3	2,1140	0,001027	3,20	205,1	-59,0	397,7	3,26	-0,062
4	2,0112	0,001026	3,20	204,3	-59,0	397,7	3,28	-0,083
5	1,9083	0,001025	3,19	203,4	-59,0	397,7	3,29	-0,11
6	1,8061	0,001023	3,18	202,6	-59,0	397,7	3,31	-0,12
7	1,7038	0,001022	3,18	201,9	-59,0	397,7	3,32	-0,14
8	1,6018	0,001021	3,17	201,1	-59,0	397,7	3,33	-0,16
9	1,5002	0,001020	3,17	200,5	-59,0	397,7	3,34	-0,17
10	1,3987	0,001019	3,17	199,9	-59,0	397,7	3,35	-0,19
11	1,2973	0,001018	3,17	199,4	-59,0	397,7	3,36	-0,20
12	1,1935	0,001017	3,16	199,0	-59,0	397,7	3,37	-0,20
13	1,0930	0,001016	3,16	198,6	-59,0	397,7	3,38	-0,21
14	0,9928	0,001015	3,16	198,4	-59,0	397,7	3,38	-0,22
15	0,8927	0,001014	3,16	198,2	-59,0	397,7	3,38	-0,22
16	0,7929	0,001012	3,16	198,2	-59,0	397,7	3,38	-0,22

Tab. A.54 Gemessene und berechnete Werte bei pH-Titration des binären Systems MgSO₄, 1. Wiederholung, Messreihe 2 (Verdünnungsreihe) mit der Ross-Elektrode

Titrationsschritt	c MgSO ₄ [mol/kg]	c H ₂ SO ₄ [mol/kg]	-log c H _{dissoz.} (modelliert)	Messspannung [mV]	Steilheit [mV/pH]	Absatzkorrektur [mV]	pH _{beo}	ΔpH
Ausgangslösung	1,1810	0,001009	3,17	197,8	-58,9	396,4	3,37	-0,20
1	0,9942	0,001008	3,16	197,3	-58,9	396,4	3,38	-0,21
2	0,8943	0,001008	3,16	197,1	-58,9	396,4	3,38	-0,22
3	0,7946	0,001007	3,16	197,1	-58,9	396,4	3,38	-0,22
4	0,6949	0,001007	3,16	197,3	-58,9	396,4	3,38	-0,22
5	0,5955	0,001006	3,16	197,8	-58,9	396,4	3,37	-0,21
6	0,4961	0,001006	3,15	198,6	-58,9	396,4	3,36	-0,20
7	0,4463	0,001006	3,15	199,1	-58,9	396,4	3,35	-0,20
8	0,3939	0,001006	3,15	199,7	-58,9	396,4	3,34	-0,19
9	0,3449	0,001005	3,14	200,5	-58,9	396,4	3,33	-0,18

Tab. A.55 Gemessene und berechnete Werte bei pH-Titration des binären Systems MgSO₄, 2. Wiederholung, Messreihe 1 (Verdünnungsreihe) mit der Ross-Elektrode

Titrationsschritt	c MgSO ₄ [mol/kg]	c H ₂ SO ₄ [mol/kg]	-log c H _{dissoz.} (modelliert)	Messspannung [mV]	Steilheit [mV/pH]	Absatzkorrektur [mV]	pH _{beo}	ΔpH
Ausgangslösung	2,6611	0,001028	3,26	206,1	-58,2	390,9	3,17	0,090
1	2,4690	0,001026	3,24	204,1	-58,2	390,9	3,21	0,031
2	2,2676	0,001024	3,22	202,1	-58,2	390,9	3,24	-0,024
3	2,0666	0,001022	3,20	200,3	-58,2	390,9	3,27	-0,072
4	1,9666	0,001022	3,19	199,5	-58,2	390,9	3,29	-0,093
5	1,8663	0,001021	3,19	198,7	-58,2	390,9	3,30	-0,11
6	1,7667	0,001020	3,18	198,0	-58,2	390,9	3,31	-0,13
7	1,6670	0,001019	3,18	197,3	-58,2	390,9	3,32	-0,15
8	1,5675	0,001018	3,17	196,6	-58,2	390,9	3,34	-0,16
9	1,4683	0,001017	3,17	196,0	-58,2	390,9	3,35	-0,18
10	1,3693	0,001016	3,17	195,4	-58,2	390,9	3,36	-0,19
11	1,2703	0,001015	3,17	194,9	-58,2	390,9	3,37	-0,20
12	1,1715	0,001014	3,16	194,5	-58,2	390,9	3,37	-0,21
13	1,0729	0,001014	3,16	194,1	-58,2	390,9	3,38	-0,22
14	0,9745	0,001013	3,16	193,9	-58,2	390,9	3,38	-0,22
15	0,8763	0,001012	3,16	193,7	-58,2	390,9	3,39	-0,22
16	0,7783	0,001011	3,16	193,7	-58,2	390,9	3,39	-0,23

Tab. A.56 Gemessene und berechnete Werte bei pH-Titration des binären Systems MgSO₄, 2. Wiederholung, Messreihe 2 (Verdünnungsreihe) mit der Ross-Elektrode

Titrationsschritt	c MgSO ₄ [mol/kg]	c H ₂ SO ₄ [mol/kg]	-log c H _{dissoz.} (modelliert)	Messspannung [mV]	Steilheit [mV/pH]	Absatzkorrektur [mV]	pH _{beo}	ΔpH
Ausgangslösung	1,1735	0,001008	3,17	197,6	-58,7	395,5	3,37	-0,20
1	0,9879	0,001007	3,17	197,0	-58,7	395,5	3,38	-0,21
2	0,8888	0,001007	3,16	196,8	-58,7	395,5	3,38	-0,22
3	0,7897	0,001007	3,16	196,8	-58,7	395,5	3,38	-0,22
4	0,6907	0,001006	3,16	196,9	-58,7	395,5	3,38	-0,22
5	0,5919	0,001006	3,16	197,3	-58,7	395,5	3,37	-0,22
6	0,4931	0,001006	3,15	198,0	-58,7	395,5	3,36	-0,21
7	0,4437	0,001006	3,15	198,5	-58,7	395,5	3,35	-0,20
8	0,3943	0,001005	3,15	199,1	-58,7	395,5	3,34	-0,20
9	0,3449	0,001005	3,14	199,9	-58,7	395,5	3,33	-0,19

Tab. A.57 Gemessene und berechnete Werte bei pH-Titration des binären Systems MgSO₄, 3. Wiederholung, Messreihe 1 (Verdünnungsreihe) mit der Ross-Elektrode

Titrationsschritt	c MgSO ₄ [mol/kg]	c H ₂ SO ₄ [mol/kg]	-log c H _{dissoz.} (modelliert)	Messspannung [mV]	Steilheit [mV/pH]	Absatzkorrektur [mV]	pH _{beo}	ΔpH
Ausgangslösung	2,6547	0,001027	3,26	209,0	-58,8	395,8	3,18	0,086
1	2,4631	0,001026	3,24	206,8	-58,8	395,8	3,21	0,024
2	2,2622	0,001024	3,22	204,6	-58,8	395,8	3,25	-0,034
3	2,0617	0,001022	3,20	202,9	-58,8	395,8	3,28	-0,080
4	1,9619	0,001021	3,19	202,0	-58,8	395,8	3,30	-0,10
5	1,8619	0,001020	3,19	201,1	-58,8	395,8	3,31	-0,12
6	1,7626	0,001020	3,18	200,3	-58,8	395,8	3,32	-0,14
7	1,6632	0,001019	3,18	199,7	-58,8	395,8	3,34	-0,16
8	1,5639	0,001018	3,17	199,0	-58,8	395,8	3,35	-0,17
9	1,4650	0,001017	3,17	198,5	-58,8	395,8	3,36	-0,19
10	1,3662	0,001016	3,17	198,1	-58,8	395,8	3,36	-0,19
11	1,2674	0,001015	3,17	197,6	-58,8	395,8	3,37	-0,20
12	1,1689	0,001014	3,16	197,3	-58,8	395,8	3,38	-0,21
13	1,0705	0,001013	3,16	197,1	-58,8	395,8	3,38	-0,22
14	0,9723	0,001013	3,16	196,9	-58,8	395,8	3,38	-0,22
15	0,8743	0,001012	3,16	196,9	-58,8	395,8	3,38	-0,22
16	0,7766	0,001011	3,16	196,9	-58,8	395,8	3,38	-0,22

Tab. A.58 Gemessene und berechnete Werte bei pH-Titration des binären Systems MgSO_4 , 3. Wiederholung, Messreihe 2 (Verdünnungsreihe) mit der Ross-Elektrode

Titrationsschritt	c MgSO_4 [mol/kg]	c H_2SO_4 [mol/kg]	$-\log c \text{ H}$ dissoz. (modelliert)	Messspannung [mV]	Steilheit [mV/pH]	Absatzkorrektur [mV]	pH_{beo}	ΔpH
Ausgangslösung	1,1735	0,001008	3,17	198,1	-58,8	396,1	3,37	-0,20
1	0,9879	0,001007	3,17	197,6	-58,8	396,1	3,38	-0,21
2	0,8888	0,001007	3,16	197,4	-58,8	396,1	3,38	-0,22
3	0,7654	0,001007	3,16	197,4	-58,8	396,1	3,38	-0,22
4	0,6907	0,001006	3,16	197,6	-58,8	396,1	3,38	-0,22
5	0,5919	0,001006	3,16	197,9	-58,8	396,1	3,37	-0,21
6	0,4931	0,001006	3,15	198,6	-58,8	396,1	3,36	-0,21
7	0,4437	0,001006	3,15	199,2	-58,8	396,1	3,35	-0,20
8	0,3943	0,001005	3,15	199,8	-58,8	396,1	3,34	-0,19
9	0,3449	0,001005	3,14	200,5	-58,8	396,1	3,33	-0,19

Tab. A.59 Gemessene und berechnete Werte bei pH-Titration des chloridischen ternären Systems Na-K-Cl, Messreihe 1 mit der Ross-Elektrode

Titrationsschritt	c NaCl [mol/kg]	c KCl [mol/kg]	c HCl [mol/kg]	$-\log c \text{ H}$	Messspannung [mV]	Steilheit [mV/pH]	Absatzkorrektur [mV]	pH_{beo}	ΔpH
Ausgangslösung	0,0	4,4990	0,001153	2,94	238,6	-58,9	394,0	2,64	0,30
1	0,2842	4,2824	0,001153	2,94	240,4	-58,9	394,0	2,61	0,33
2	0,6151	4,0302	0,001152	2,94	242,4	-58,9	394,0	2,57	0,36
3	0,9515	3,7738	0,001151	2,94	244,4	-58,9	394,0	2,54	0,40
4	1,2477	3,5480	0,001151	2,94	246,2	-58,9	394,0	2,51	0,43
5	1,5916	3,2859	0,001150	2,94	248,3	-58,9	394,0	2,47	0,47
6	1,8882	3,0599	0,001149	2,94	250,2	-58,9	394,0	2,44	0,50
7	2,1466	2,8629	0,001149	2,94	251,8	-58,9	394,0	2,41	0,53
8	2,4263	2,6497	0,001148	2,94	253,5	-58,9	394,0	2,39	0,55
9	2,7115	2,4324	0,001147	2,94	255,3	-58,9	394,0	2,36	0,59
10	3,0261	2,1926	0,001147	2,94	257,4	-58,9	394,0	2,32	0,62
11	3,3417	1,9520	0,001146	2,94	259,4	-58,9	394,0	2,29	0,66

Tab. A.60 Gemessene und berechnete Werte bei pH-Titration des chloridischen ternären Systems Na-K-Cl, Messreihe 2 mit der Ross-Elektrode

Titrationsschritt	c NaCl [mol/kg]	c KCl [mol/kg]	c HCl [mol/kg]	-log c H	Messspannung [mV]	Steilheit [mV/pH]	Ab-satz-korrektur [mV]	pH _{beo}	ΔpH
Ausgangslösung	5,9034	0,0	0,001139	2,94	276,1	-58,9	394,9	2,01	0,93
1	5,6258	0,2115	0,001140	2,94	274,4	-58,9	394,9	2,04	0,90
2	5,3017	0,4585	0,001141	2,94	272,3	-58,9	394,9	2,08	0,86
3	4,9713	0,7103	0,001142	2,94	270,1	-58,9	394,9	2,12	0,83
4	4,6796	0,9326	0,001142	2,94	268,2	-58,9	394,9	2,15	0,79
5	4,3401	1,1913	0,001143	2,94	266,1	-58,9	394,9	2,18	0,76
6	4,0465	1,4150	0,001144	2,94	264,2	-58,9	394,9	2,22	0,72
7	3,7901	1,6104	0,001145	2,94	262,6	-58,9	394,9	2,24	0,70
8	3,4612	1,8611	0,001145	2,94	260,5	-58,9	394,9	2,28	0,66
9	3,1848	2,0717	0,001146	2,94	258,8	-58,9	394,9	2,31	0,63
10	2,8783	2,3053	0,001147	2,94	256,9	-58,9	394,9	2,34	0,60
11	2,5693	2,5408	0,001148	2,94	255,0	-58,9	394,9	2,37	0,57

Tab. A.61 Gemessene und berechnete Werte bei pH-Titration des chloridischen ternären Systems Na-Mg-Cl, Messreihe 1 mit der Ross-Elektrode

Titrationsschritt	c NaCl [mol/kg]	c MgCl ₂ [mol/kg]	c HCl [mol/kg]	-log c H	Messspannung [mV]	Steilheit [mV/pH]	Ab-satz-korrektur [mV]	pH _{beo}	ΔpH
Ausgangslösung	0,0	3,8465	0,001113	2,95	327,8	-59,1	392,4	1,09	1,86
1	0,2014	3,7002	0,001114	2,95	324,9	-59,1	392,4	1,14	1,81
2	0,3881	3,5647	0,001114	2,95	322,4	-59,1	392,4	1,19	1,77
3	0,5405	3,4539	0,001115	2,95	320,3	-59,1	392,4	1,22	1,73
4	0,8373	3,2384	0,001115	2,95	316,5	-59,1	392,4	1,29	1,67
5	1,0992	3,0481	0,001116	2,95	313,1	-59,1	392,4	1,34	1,61
6	1,3755	2,8474	0,001117	2,95	309,7	-59,1	392,4	1,40	1,55
7	1,6428	2,6533	0,001117	2,95	306,4	-59,1	392,4	1,46	1,50
8	1,8759	2,4839	0,001118	2,95	303,6	-59,1	392,4	1,50	1,45
9	2,1286	2,3004	0,001119	2,95	300,6	-59,1	392,4	1,55	1,40
10	2,3866	2,1130	0,001119	2,95	297,6	-59,1	392,4	1,60	1,35
11	2,6715	1,9060	0,001120	2,95	294,3	-59,1	392,4	1,66	1,29
12	2,9578	1,6981	0,001121	2,95	291,1	-59,1	392,4	1,71	1,24

Tab. A.62 Gemessene und berechnete Werte bei pH-Titration des chloridischen ternären Systems Na-Mg-Cl, Messreihe 2 mit der Ross-Elektrode

Titrationsschritt	c NaCl [mol/kg]	c MgCl ₂ [mol/kg]	c HCl [mol/kg]	-log c H	Messspannung [mV]	Steilheit [mV/pH]	Ab-satz-korrektur [mV]	pH _{beo}	ΔpH
Ausgangslösung	5,2941	0,0	0,001125	2,95	266,2	-59,0	392,3	2,14	0,81
1	4,9920	0,2197	0,001124	2,95	269,3	-59,0	392,3	2,09	0,86
2	4,7438	0,4001	0,001124	2,95	271,8	-59,0	392,3	2,04	0,91
3	4,5386	0,5492	0,001123	2,95	274,0	-59,0	392,3	2,01	0,94
4	4,2108	0,7875	0,001123	2,95	277,5	-59,0	392,3	1,95	1,00
5	3,8980	1,0149	0,001122	2,95	280,9	-59,0	392,3	1,89	1,06
6	3,5669	1,2556	0,001122	2,95	284,6	-59,0	392,3	1,83	1,12
7	3,2170	1,5100	0,001121	2,95	288,5	-59,0	392,3	1,76	1,19
8	2,8656	1,7654	0,001120	2,95	292,5	-59,0	392,3	1,69	1,26
9	2,5214	2,0156	0,001120	2,95	296,6	-59,0	392,3	1,62	1,33

Tab. A.63 Gemessene und berechnete Werte bei pH-Titration des chloridischen ternären Systems Na-Ca-Cl, Messreihe 1 mit der Ross-Elektrode

Titrationsschritt	c NaCl [mol/kg]	c CaCl ₂ [mol/kg]	c HCl [mol/kg]	-log c H	Messspannung [mV]	Steilheit [mV/pH]	Ab-satz-korrektur [mV]	pH _{beo}	ΔpH
Ausgangslösung	0,0	3,6008	0,001122	2,95	270,6	-59,1	357,5	1,47	1,48
1	0,2231	3,4643	0,001123	2,95	268,0	-59,1	357,5	1,51	1,44
2	0,3796	3,3685	0,001123	2,95	266,9	-59,1	357,5	1,53	1,42
3	0,5516	3,2633	0,001124	2,95	265,7	-59,1	357,5	1,55	1,40
4	0,8228	3,0974	0,001125	2,95	264,0	-59,1	357,5	1,58	1,37
5	1,1253	2,9124	0,001126	2,95	262,1	-59,1	357,5	1,61	1,33
6	1,3937	2,7482	0,001126	2,95	260,4	-59,1	357,5	1,64	1,31
7	1,6783	2,5740	0,001127	2,95	258,7	-59,1	357,5	1,67	1,28
8	1,9551	2,4047	0,001128	2,95	257,1	-59,1	357,5	1,70	1,25
9	2,2537	2,2220	0,001129	2,95	255,4	-59,1	357,5	1,73	1,22
10	2,5572	2,0364	0,001130	2,95	253,7	-59,1	357,5	1,76	1,19
11	2,8908	1,8323	0,001131	2,95	251,9	-59,1	357,5	1,79	1,16
12	3,2243	1,6283	0,001132	2,95	250,2	-59,1	357,5	1,82	1,13

Tab. A.64 Gemessene und berechnete Werte bei pH-Titration des chloridischen ternären Systems Na-Ca-Cl, Messreihe 2 mit der Ross-Elektrode

Titrationsschritt	c NaCl [mol/kg]	c CaCl ₂ [mol/kg]	c HCl [mol/kg]	-log c H	Messspannung [mV]	Steilheit [mV/pH]	Ab-satz-korrektur [mV]	pH _{beo}	ΔpH
Ausgangslösung	5,8861	0,0	0,001138	2,94	238,0	-59,1	357,0	2,01	0,93
1	5,4962	0,2385	0,001137	2,94	240,0	-59,1	357,0	1,98	0,96
2	5,2479	0,3904	0,001137	2,94	241,2	-59,1	357,0	1,96	0,98
3	4,9780	0,5555	0,001136	2,94	242,2	-59,1	357,0	1,94	1,00
4	4,6214	0,7735	0,001135	2,94	244,4	-59,1	357,0	1,91	1,04
5	4,2033	1,0292	0,001134	2,95	246,7	-59,1	357,0	1,87	1,08
6	3,7917	1,2810	0,001133	2,95	248,9	-59,1	357,0	1,83	1,12
7	3,4029	1,5188	0,001132	2,95	251,1	-59,1	357,0	1,79	1,15
8	3,0459	1,7371	0,001131	2,95	253,1	-59,1	357,0	1,76	1,19
9	2,6928	1,9531	0,001130	2,95	255,2	-59,1	357,0	1,72	1,22
10	2,4643	2,0929	0,001130	2,95	256,5	-59,1	357,0	1,70	1,25

Tab. A.65 Gemessene und berechnete Werte bei pH-Titration des chloridischen ternären Systems K-Mg-Cl, Messreihe 1 mit der Ross-Elektrode

Titrationsschritt	c KCl [mol/kg]	c MgCl ₂ [mol/kg]	c HCl [mol/kg]	-log c H	Messspannung [mV]	Steilheit [mV/pH]	Absatzkorrektur [mV]	pH _{eo}	ΔpH
Ausgangslösung	0,0	3,7794	0,001109	2,96	320,4	-59,0	386,6	1,12	1,83
1	0,2151	3,5700	0,001110	2,95	314,1	-59,0	386,6	1,23	1,73
2	0,3769	3,4124	0,001111	2,95	309,5	-59,0	386,6	1,31	1,65
3	0,5532	3,2407	0,001112	2,95	304,5	-59,0	386,6	1,39	1,56
4	0,8106	2,9901	0,001114	2,95	297,5	-59,0	386,6	1,51	1,44
5	1,0813	2,7264	0,001116	2,95	290,3	-59,0	386,6	1,63	1,32
6	1,3491	2,4655	0,001117	2,95	283,4	-59,0	386,6	1,75	1,20
7	1,6228	2,1990	0,001119	2,95	276,4	-59,0	386,6	1,87	1,09
8	1,9283	1,9015	0,001121	2,95	268,9	-59,0	386,6	1,99	0,96
9	2,2151	1,6222	0,001123	2,95	262,0	-59,0	386,6	2,11	0,84

Tab. A.66 Gemessene und berechnete Werte bei pH-Titration des chloridischen ternären Systems K-Mg-Cl, Messreihe 2 mit der Ross-Elektrode

Titrationsschritt	c KCl [mol/kg]	c MgCl ₂ [mol/kg]	c HCl [mol/kg]	-log c H	Messspannung [mV]	Steilheit [mV/pH]	Absatzkorrektur [mV]	pH _{eo}	ΔpH
Ausgangslösung	3,8926	0,0	0,001133	2,95	228,7	-59,1	387,5	2,69	0,26
1	3,6674	0,2129	0,001132	2,95	232,8	-59,1	387,5	2,62	0,33
2	3,4987	0,3723	0,001131	2,95	236,0	-59,1	387,5	2,56	0,38
3	3,3156	0,5453	0,001129	2,95	239,5	-59,1	387,5	2,50	0,44
4	3,0255	0,8196	0,001127	2,95	245,3	-59,1	387,5	2,41	0,54
5	2,7518	1,0782	0,001126	2,95	251,0	-59,1	387,5	2,31	0,64
6	2,4824	1,3329	0,001124	2,95	256,9	-59,1	387,5	2,21	0,74
7	2,1957	1,6038	0,001122	2,95	263,3	-59,1	387,5	2,10	0,85
8	1,8948	1,8882	0,001120	2,95	270,3	-59,1	387,5	1,98	0,97
9	1,6849	2,0866	0,001118	2,95	275,4	-59,1	387,5	1,90	1,05

Tab. A.67 Gemessene und berechnete Werte bei pH-Titration des chloridischen ternären Systems K-Ca-Cl, Messreihe 1 mit der Ross-Elektrode

Titrationsschritt	c KCl [mol/kg]	c CaCl ₂ [mol/kg]	c HCl [mol/kg]	-log c H	Messspannung [mV]	Steilheit [mV/pH]	Absatzkorrektur [mV]	pH _{eo}	ΔpH
Ausgangslösung	0,0	4,5308	0,001153	2,94	301,0	-59,0	357,0	0,95	1,99
1	0,2013	4,2901	0,001152	2,94	294,3	-59,0	357,0	1,06	1,88
2	0,4133	4,0368	0,001151	2,94	287,6	-59,0	357,0	1,18	1,76
3	0,5879	3,8281	0,001150	2,94	282,2	-59,0	357,0	1,27	1,67
4	0,8652	3,4966	0,001148	2,94	273,8	-59,0	357,0	1,41	1,53
5	1,1272	3,1835	0,001146	2,94	266,0	-59,0	357,0	1,54	1,40
6	1,4240	2,8287	0,001145	2,94	257,3	-59,0	357,0	1,69	1,25
7	1,7206	2,4743	0,001143	2,94	248,8	-59,0	357,0	1,83	1,11
8	1,9736	2,1719	0,001141	2,94	241,7	-59,0	357,0	1,95	0,99
9	2,1715	1,9354	0,001140	2,94	236,0	-59,0	357,0	2,05	0,89

Tab. A.68 Gemessene und berechnete Werte bei pH-Titration des chloridischen ternären Systems K-Ca-Cl, Messreihe 2 mit der Ross-Elektrode

Titrationsschritt	c KCl [mol/kg]	c CaCl ₂ [mol/kg]	c HCl [mol/kg]	-log c H	Messspannung [mV]	Steilheit [mV/pH]	Absatzkorrektur [mV]	pH _{eo}	ΔpH
Ausgangslösung	3,7911	0,0	0,001130	2,95	195,1	-59,0	356,9	2,74	0,21
1	3,6142	0,2114	0,001131	2,95	199,3	-59,0	356,9	2,67	0,28
2	3,4686	0,3854	0,001132	2,95	202,5	-59,0	356,9	2,62	0,33
3	3,3199	0,5631	0,001133	2,95	205,9	-59,0	356,9	2,56	0,39
4	3,1069	0,8177	0,001134	2,95	210,9	-59,0	356,9	2,47	0,47
5	2,8550	1,1187	0,001136	2,94	217,1	-59,0	356,9	2,37	0,58
6	2,6319	1,3853	0,001137	2,94	222,8	-59,0	356,9	2,27	0,67
7	2,3885	1,6762	0,001139	2,94	229,3	-59,0	356,9	2,16	0,78
8	2,1558	1,9542	0,001140	2,94	235,9	-59,0	356,9	2,05	0,89
9	1,9159	2,2410	0,001142	2,94	242,9	-59,0	356,9	1,93	1,01
10	1,7051	2,4929	0,001143	2,94	249,1	-59,0	356,9	1,83	1,12

Tab. A.69 Gemessene und berechnete Werte bei pH-Titration des chloridischen ternären Systems Ca-Mg-Cl, Messreihe 1 mit der Ross-Elektrode

Titrationsschritt	c CaCl ₂ [mol/kg]	c MgCl ₂ [mol/kg]	c HCl [mol/kg]	-log c H	Messspannung [mV]	Steilheit [mV/pH]	Abatzkorrektur [mV]	pH _{beo}	ΔpH
Ausgangslösung	0,0	5,4188	0,001158	2,94	357,1	-59,2	358,2	0,019	2,92
1	0,2266	5,2200	0,001160	2,94	356,7	-59,2	358,2	0,026	2,91
2	0,3859	5,0802	0,001162	2,93	356,4	-59,2	358,2	0,031	2,90
3	0,5613	4,9264	0,001163	2,93	355,8	-59,2	358,2	0,041	2,89
4	0,8603	4,6640	0,001166	2,93	355,2	-59,2	358,2	0,051	2,88
5	1,1487	4,4110	0,001169	2,93	355,3	-59,2	358,2	0,050	2,88
6	1,4248	4,1688	0,001171	2,93	354,0	-59,2	358,2	0,072	2,86
7	1,7033	3,9245	0,001174	2,93	353,7	-59,2	358,2	0,077	2,85
8	1,9918	3,6714	0,001177	2,93	353,4	-59,2	358,2	0,082	2,85
9	2,3040	3,3975	0,001180	2,93	352,9	-59,2	358,2	0,090	2,84

Tab. A.70 Gemessene und berechnete Werte bei pH-Titration des chloridischen ternären Systems Ca-Mg-Cl, Messreihe 2 mit der Ross-Elektrode

Titrationsschritt	c CaCl ₂ [mol/kg]	c MgCl ₂ [mol/kg]	c HCl [mol/kg]	-log c H	Messspannung [mV]	Steilheit [mV/pH]	Abatzkorrektur [mV]	pH _{beo}	ΔpH
Ausgangslösung	6,1728	0,0	0,001215	2,92	347,4	-59,0	355,6	0,14	2,78
1	5,8660	0,2710	0,001213	2,92	344,4	-59,0	355,6	0,19	2,73
2	5,5101	0,5856	0,001210	2,92	344,3	-59,0	355,6	0,19	2,73
3	5,1496	0,9041	0,001207	2,92	344,1	-59,0	355,6	0,19	2,72
4	4,8136	1,2010	0,001204	2,92	344,1	-59,0	355,6	0,19	2,72
5	4,5188	1,4615	0,001201	2,92	344,1	-59,0	355,6	0,19	2,73
6	4,1386	1,7975	0,001198	2,92	344,4	-59,0	355,6	0,19	2,73
7	3,6863	2,1972	0,001194	2,92	344,9	-59,0	355,6	0,18	2,74
8	3,2058	2,6218	0,001190	2,92	345,5	-59,0	355,6	0,17	2,75
9	2,8226	2,9605	0,001187	2,93	346,2	-59,0	355,6	0,16	2,77

Tab. A.71 Gemessene und berechnete Werte bei pH-Titration des sulfatischen ternären Systems Na-K-SO₄, Messreihe 1 mit der Ross-Elektrode

Titrationsschritt	c Na ₂ SO ₄ [mol/kg]	c K ₂ SO ₄ [mol/kg]	c H ₂ SO ₄ [mol/kg]	-log c H _{dissoz.} (modelliert)	Messspannung [mV]	Steilheit [mV/pH]	Absatzkorrektur [mV]	pH _{beo}	ΔpH
Ausgangslösung	0,0	0,6480	0,001029	3,40	150,9	-58,8	371,4	3,75	-0,35
1	0,0880	0,6180	0,001030	3,41	152,5	-58,8	371,4	3,72	-0,32
2	0,1682	0,5906	0,001032	3,41	153,8	-58,8	371,4	3,70	-0,29
3	0,2624	0,5584	0,001033	3,41	155,3	-58,8	371,4	3,68	-0,26
4	0,3591	0,5253	0,001035	3,42	156,9	-58,8	371,4	3,65	-0,23
5	0,4610	0,4905	0,001036	3,42	158,4	-58,8	371,4	3,62	-0,20
6	0,5595	0,4568	0,001037	3,42	159,9	-58,8	371,4	3,60	-0,17
7	0,6454	0,4275	0,001039	3,43	161,1	-58,8	371,4	3,58	-0,15
8	0,7383	0,3957	0,001040	3,43	162,5	-58,8	371,4	3,55	-0,13
9	0,8331	0,3633	0,001042	3,43	163,8	-58,8	371,4	3,53	-0,10
10	0,9258	0,3317	0,001043	3,43	165,1	-58,8	371,4	3,51	-0,08
11	1,0333	0,2949	0,001045	3,43	166,5	-58,8	371,4	3,49	-0,06

Tab. A.72 Gemessene und berechnete Werte bei pH-Titration des sulfatischen ternären Systems Na-K-SO₄, Messreihe 2 mit der Ross-Elektrode

Titrationsschritt	c Na ₂ SO ₄ [mol/kg]	c K ₂ SO ₄ [mol/kg]	c H ₂ SO ₄ [mol/kg]	-log c H _{dissoz.} (modelliert)	Messspannung [mV]	Steilheit [mV/pH]	Absatzkorrektur [mV]	pH _{beo}	ΔpH
Ausgangslösung	1,8965	0,0	0,001055	3,42	176,8	-58,8	371,8	3,32	0,10
1	1,7955	0,03453	0,001054	3,42	175,7	-58,8	371,8	3,33	0,088
2	1,6891	0,07088	0,001053	3,43	174,6	-58,8	371,8	3,35	0,072
3	1,5810	0,1078	0,001051	3,43	173,4	-58,8	371,8	3,37	0,053
4	1,4741	0,1443	0,001050	3,43	172,2	-58,8	371,8	3,39	0,034
5	1,3655	0,1814	0,001049	3,43	171	-58,8	371,8	3,41	0,015
6	1,2589	0,2179	0,001047	3,43	169,7	-58,8	371,8	3,44	-0,0067
7	1,1676	0,2491	0,001046	3,43	168,7	-58,8	371,8	3,45	-0,024
8	1,0888	0,2760	0,001045	3,43	167,7	-58,8	371,8	3,47	-0,041
9	0,9873	0,3107	0,001044	3,43	166,5	-58,8	371,8	3,49	-0,062
10	0,8922	0,3432	0,001043	3,43	165,3	-58,8	371,8	3,51	-0,083
11	0,7964	0,3759	0,001041	3,43	164,1	-58,8	371,8	3,53	-0,10

Tab. A.73 Gemessene und berechnete Werte bei pH-Titration des sulfatischen ternären Systems Na-Mg-SO₄, Messreihe 1 mit der Ross-Elektrode

Titrationsschritt	c Na ₂ SO ₄ [mol/kg]	c MgSO ₄ [mol/kg]	c H ₂ SO ₄ [mol/kg]	-log c H _{dissoz.} (modelliert)	Messspannung [mV]	Steilheit [mV/pH]	Absatzkorrektur [mV]	pH _{beo}	ΔpH
Ausgangslösung	0,0	2,7744	0,0	3,28	178,2	-59,0	370,3	3,25	0,023
1	0,08848	2,6445	0,08848	3,28	179,7	-59,0	370,3	3,23	0,050
2	0,1993	2,4819	0,1993	3,28	180,9	-59,0	370,3	3,21	0,073
3	0,3038	2,3285	0,3038	3,28	181,7	-59,0	370,3	3,19	0,090
4	0,4077	2,1761	0,4077	3,29	182,1	-59,0	370,3	3,19	0,10
5	0,5138	2,0205	0,5138	3,29	182,3	-59,0	370,3	3,18	0,11
6	0,6184	1,8669	0,6184	3,30	182,3	-59,0	370,3	3,18	0,11
7	0,7155	1,7245	0,7155	3,30	182,1	-59,0	370,3	3,19	0,12
8	0,8140	1,5799	0,8140	3,31	181,9	-59,0	370,3	3,19	0,12
9	0,9100	1,4390	0,9100	3,32	181,5	-59,0	370,3	3,20	0,12
10	1,0007	1,3060	1,0007	3,32	181,1	-59,0	370,3	3,20	0,12

Tab. A.74 Gemessene und berechnete Werte bei pH-Titration des sulfatischen ternären Systems Na-Mg-SO₄, Messreihe 2 mit der Ross-Elektrode

Titrationsschritt	c Na ₂ SO ₄ [mol/kg]	c MgSO ₄ [mol/kg]	c H ₂ SO ₄ [mol/kg]	-log c H _{dissoz.} (modelliert)	Messspannung [mV]	Steilheit [mV/pH]	Absatzkorrektur [mV]	pH _{beo}	ΔpH
Ausgangslösung	1,8907	0,0	0,001055	3,42	175,0	-59,0	370,3	3,31	0,11
1	1,7908	0,1466	0,001054	3,41	176,0	-59,0	370,3	3,29	0,12
2	1,6855	0,3011	0,001053	3,39	176,9	-59,0	370,3	3,28	0,12
3	1,5785	0,4581	0,001053	3,38	177,7	-59,0	370,3	3,26	0,12
4	1,4725	0,6137	0,001052	3,37	178,5	-59,0	370,3	3,25	0,12
5	1,3647	0,7719	0,001051	3,36	179,4	-59,0	370,3	3,23	0,12
6	1,2587	0,9274	0,001050	3,35	180,2	-59,0	370,3	3,22	0,13
7	1,1535	1,0817	0,001049	3,34	181,0	-59,0	370,3	3,21	0,13
8	1,0496	1,2342	0,001048	3,33	181,7	-59,0	370,3	3,19	0,13
9	0,9505	1,3795	0,001048	3,32	182,3	-59,0	370,3	3,18	0,13
10	0,8626	1,5085	0,001047	3,31	182,8	-59,0	370,3	3,18	0,14

Tab. A.75 Gemessene und berechnete Werte bei pH-Titration des sulfatischen ternären Systems K-Mg-SO₄, Messreihe 1 mit der Ross-Elektrode

Titrationsschritt	c K ₂ SO ₄ [mol/kg]	c MgSO ₄ [mol/kg]	c H ₂ SO ₄ [mol/kg]	-log c H _{dissoz.} (modelliert)	Messspannung [mV]	Steilheit [mV/pH]	Absatzkorrektur [mV]	pH _{beo}	ΔpH
Ausgangslösung	0,0	2,7192	0,001038	3,27	182,0	-59,0	369,3	3,18	0,090
1	0,03108	2,5889	0,001038	3,27	180,2	-59,0	369,3	3,21	0,062
2	0,06990	2,4261	0,001037	3,27	178,2	-59,0	369,3	3,24	0,031
3	0,1087	2,2635	0,001037	3,28	176,3	-59,0	369,3	3,27	0,0020
4	0,1426	2,1213	0,001036	3,28	174,5	-59,0	369,3	3,30	-0,025
5	0,1760	1,9813	0,001036	3,28	172,5	-59,0	369,3	3,34	-0,055
6	0,2083	1,8459	0,001036	3,29	170,6	-59,0	369,3	3,37	-0,083
7	0,2404	1,7114	0,001035	3,29	168,9	-59,0	369,3	3,40	-0,11
8	0,2703	1,5859	0,001035	3,30	167,4	-59,0	369,3	3,42	-0,13
9	0,3010	1,4575	0,001035	3,30	165,9	-59,0	369,3	3,45	-0,15
10	0,3348	1,3156	0,001034	3,31	164,3	-59,0	369,3	3,48	-0,17
11	0,3689	1,1728	0,001034	3,32	162,7	-59,0	369,3	3,50	-0,19

Tab. A.76 Gemessene und berechnete Werte bei pH-Titration des sulfatischen ternären Systems K-Mg-SO₄, Messreihe 2 mit der Ross-Elektrode

Titrationsschritt	c K ₂ SO ₄ [mol/kg]	c MgSO ₄ [mol/kg]	c H ₂ SO ₄ [mol/kg]	-log c H _{dissoz.} (modelliert)	Messspannung [mV]	Steilheit [mV/pH]	Absatzkorrektur [mV]	pH _{beo}	ΔpH
Ausgangslösung	0,6487	0,0	0,001029	3,40	148,9	-59,0	369,5	3,74	-0,34
1	0,6180	0,1289	0,001029	3,39	150,7	-59,0	369,5	3,71	-0,32
2	0,5770	0,3008	0,001030	3,37	152,9	-59,0	369,5	3,67	-0,30
3	0,5411	0,4513	0,001030	3,36	154,7	-59,0	369,5	3,64	-0,28
4	0,5095	0,5842	0,001030	3,35	156,3	-59,0	369,5	3,62	-0,27
5	0,4760	0,7245	0,001031	3,34	157,9	-59,0	369,5	3,59	-0,25
6	0,4437	0,8602	0,001031	3,33	159,5	-59,0	369,5	3,56	-0,23
7	0,4154	0,9787	0,001031	3,33	160,8	-59,0	369,5	3,54	-0,21
8	0,3848	1,1071	0,001032	3,32	162,3	-59,0	369,5	3,51	-0,19
9	0,3535	1,2383	0,001032	3,31	163,9	-59,0	369,5	3,49	-0,17
10	0,3229	1,3667	0,001032	3,31	165,4	-59,0	369,5	3,46	-0,15
11	0,2874	1,5158	0,001033	3,30	167,3	-59,0	369,5	3,43	-0,13

Tab. A.77 Gemessene und berechnete Werte bei pH-Titration der IP21-Lösung mit der Ross-Elektrode

Titrationsschritt	IP21 [Vol.-%]	c HCl [mol/kg]	$-\log c_{\text{H}}^{\text{dissoz.}}$ (modelliert)	Messspannung [mV]	Steilheit [mV/pH]	Absatzkorrektur [mV]	pH _{beo}	ΔpH
1	99,0	0,011313	0,0053214	363,2	-58,78	371,40	0,140	2,13
2	99,9	0,001143	0,0005265	304,3	-58,78	371,40	1,142	2,14
3	99,9	0,000114	0,0000527	315,6	-58,78	371,40	2,651	1,63
4	49,5	0,010577	0,0077012	298,2	-58,78	371,40	1,245	0,87
5	50,0	0,001068	0,0007716	239,7	-58,78	371,40	2,241	0,87
6	50,0	0,000107	0,0000771	180,4	-58,78	371,40	3,249	0,86

Tab. A.78 Gemessene und berechnete Werte bei pH-Titration der IP9-Lösung mit der Ross-Elektrode

Titrationsschritt	IP9 [Vol.-%]	c HCl [mol/kg]	$-\log c_{\text{H}}^{\text{dissoz.}}$ (modelliert)	Messspannung [mV]	Steilheit [mV/pH]	Absatzkorrektur [mV]	pH _{beo}	ΔpH
1	99,0	0,010943	0,0030703	286,4	-58,78	371,40	1,446	1,07
2	99,9	0,001105	0,0003016	225,3	-58,78	371,40	2,486	1,04
3	99,9	0,000111	0,0000301	119,2	-58,78	371,40	4,291	0,23
4	49,5	0,010412	0,0054923	263,2	-58,78	371,40	1,841	0,42
5	50,0	0,001051	0,0005460	202,7	-58,78	371,40	2,870	0,39
6	50,0	0,000105	0,0000545	129,8	-58,78	371,40	4,110	0,15

A.2 Datenzusammenstellung der beobachteten Redoxpotentiale aus den Titrationsversuchen

Tab. A.79 Redoxpotentiale und beobachtete pH-Werte in NaCl-Lösungen mit definierter Eisenkonzentration (1. Messreihe)

c NaCl [mol/kg]	c Fe _{ges.} [mol/l]	Fe ²⁺ /Fe ³⁺ Verhältnis	pH _{beo}	U _{beo} [mV]
0,1005	0,0001005	0,98602	2,139	517,5
0,6505	0,0001005	0,98602	2,060	504,1
1,0999	0,0001005	0,98602	1,974	499,8
1,4739	0,0001005	0,98602	1,892	498,6
1,7900	0,0001005	0,98602	1,824	497,7
2,0607	0,0001005	0,98602	1,767	497,0
2,2952	0,0001005	0,98602	1,718	496,4
2,5002	0,0001005	0,98602	1,674	496,0
2,6809	0,0001005	0,98602	1,636	495,6
2,8416	0,0001005	0,98602	1,603	495,3
2,9852	0,0001005	0,98602	1,572	495,0
3,1144	0,0001005	0,98602	1,545	494,7

Tab. A.80 Redoxpotentiale und beobachtete pH-Werte in NaCl-Lösungen mit definierter Eisenkonzentration (2. Messreihe)

c NaCl [mol/kg]	c Fe _{ges.} [mol/l]	Fe ²⁺ /Fe ³⁺ Verhältnis	pH _{beo}	U _{beo} [mV]
0,1005	0,0001005	0,98602	2,136	518,5
0,6505	0,0001005	0,98602	2,050	504,6
1,0999	0,0001005	0,98602	1,964	500,8
1,4739	0,0001005	0,98602	1,890	499,0
1,7900	0,0001005	0,98602	1,824	497,9
2,0607	0,0001005	0,98602	1,768	497,2
2,2952	0,0001005	0,98602	1,719	496,6
2,5002	0,0001005	0,98602	1,676	496,1

Tab. A.81 Redoxpotentiale und beobachtete pH-Werte in NaCl-Lösungen mit definierter Eisenkonzentration (3. Messreihe)

c NaCl [mol/kg]	c Feges. [mol/l]	Fe²⁺/Fe³⁺ Verhältnis	pH_{beo}	U_{beo} [mV]
0,1005	0,0001005	0,98602	2,130	513,9
0,2202	0,0001005	0,98602	2,120	511,9
0,3347	0,0001005	0,98602	2,110	509,1
0,4445	0,0001005	0,98602	2,090	507,2
0,5497	0,0001005	0,98602	2,080	505,7
0,6507	0,0001005	0,98602	2,060	504,4
1,1003	0,0001005	0,98602	1,970	504,4
1,4746	0,0001005	0,98602	1,900	500,3
1,7911	0,0001005	0,98602	1,830	498,3
2,0621	0,0001005	0,98602	1,770	496,9
2,2968	0,0001005	0,98602	1,730	496,0
2,5021	0,0001005	0,98602	1,680	495,3
2,6832	0,0001005	0,98602	1,650	494,7
2,8440	0,0001005	0,98602	1,610	494,2
2,9879	0,0001005	0,98602	1,580	493,8
3,1174	0,0001005	0,98602	1,560	493,4
3,2345	0,0001005	0,98602	1,530	493,0

Tab. A.82: Redoxpotentiale und beobachtete pH-Werte in NaCl-Lösungen mit definierter Eisenkonzentration (4. Messreihe)

c NaCl [mol/kg]	c Fe _{ges.} [mol/l]	Fe ²⁺ /Fe ³⁺ Verhältnis	pH _{beo}	U _{beo} [mV]
0,1121	0,0001005	0,98602	2,130	518,0
0,2448	0,0001005	0,98602	2,120	511,8
0,3713	0,0001005	0,98602	2,100	508,2
0,4918	0,0001005	0,98602	2,090	505,7
0,6069	0,0001005	0,98602	2,070	503,9
0,7169	0,0001005	0,98602	2,050	502,4
0,9716	0,0001005	0,98602	2,000	500,0
1,2008	0,0001005	0,98602	1,960	497,6
1,5967	0,0001005	0,98602	1,880	496,4
1,9266	0,0001005	0,98602	1,820	495,1
2,2058	0,0001005	0,98602	1,760	494,1
2,4450	0,0001005	0,98602	1,710	493,4
2,6524	0,0001005	0,98602	1,670	492,8
2,8339	0,0001005	0,98602	1,630	492,3
2,9940	0,0001005	0,98602	1,600	491,9
3,1363	0,0001005	0,98602	1,570	491,5

Tab. A.83 Redoxpotentiale und beobachtete pH-Werte in NaCl-Lösungen mit definierter Eisenkonzentration (5. Messreihe)

c NaCl [mol/kg]	c Fe _{ges.} [mol/l]	Fe ²⁺ /Fe ³⁺ Verhältnis	pH _{beo}	U _{beo} [mV]
5,5557	0,0001005	0,98602	1,040	484,0
4,3659	0,0001005	0,98602	1,280	487,9
3,6021	0,0001005	0,98602	1,450	490,0
3,0703	0,0001005	0,98602	1,560	491,4
2,6788	0,0001005	0,98602	1,640	492,4
2,3785	0,0001005	0,98602	1,700	493,2

Tab. A.84 Redoxpotentiale und beobachtete pH-Werte in NaCl-Lösungen mit definierter Eisenkonzentration (6. Messreihe)

c NaCl [mol/kg]	c Fe _{ges.} [mol/l]	Fe ²⁺ /Fe ³⁺ Verhältnis	pH _{beo}	U _{beo} [mV]
5,5509	0,0001005	0,98602	1,040	486,6
4,8842	0,0001005	0,98602	1,180	488,8
4,3628	0,0001005	0,98602	1,290	490,4
3,9438	0,0001005	0,98602	1,380	491,6
3,5999	0,0001005	0,98602	1,450	492,5
3,3125	0,0001005	0,98602	1,510	493,2
3,0686	0,0001005	0,98602	1,560	493,9
2,8592	0,0001005	0,98602	1,610	494,4
2,6774	0,0001005	0,98602	1,650	494,8

Tab. A.85 Redoxpotentiale und beobachtete pH-Werte in NaCl-Lösungen mit definierter Eisenkonzentration (7. Messreihe)

c NaCl [mol/kg]	c Fe _{ges.} [mol/l]	Fe ²⁺ /Fe ³⁺ Verhältnis	pH _{beo}	U _{beo} [mV]
5,5509	0,0001005	0,98602	1,040	486,5
4,8842	0,0001005	0,98602	1,180	488,7
4,3628	0,0001005	0,98602	1,290	490,3
3,9438	0,0001005	0,98602	1,370	491,5
3,5999	0,0001005	0,98602	1,450	492,4
3,3125	0,0001005	0,98602	1,510	493,1
3,0686	0,0001005	0,98602	1,560	493,7
2,8592	0,0001005	0,98602	1,600	494,2
2,6774	0,0001005	0,98602	1,640	494,7

Tab. A.86 Redoxpotentiale und beobachtete pH-Werte in KCl-Lösungen mit definierter Eisenkonzentration (1. Messreihe)

c KCl [mol/kg]	c Fe _{ges.} [mol/l]	Fe ²⁺ /Fe ³⁺ - Verhältnis	pH _{beo}	U _{beo} [mV]
0,1153	0,0001005	0,98602	2,180	513,2
0,2232	0,0001005	0,98602	2,180	511,0
0,3259	0,0001005	0,98602	2,170	508,3
0,4238	0,0001005	0,98602	2,170	506,5
0,5173	0,0001005	0,98602	2,160	504,6
0,6067	0,0001005	0,98602	2,150	502,8
0,8136	0,0001005	0,98602	2,130	499,8
0,9998	0,0001005	0,98602	2,110	497,6
1,3214	0,0001005	0,98602	2,080	494,6
1,5894	0,0001005	0,98602	2,040	492,5
1,8162	0,0001005	0,98602	2,020	491,0
2,0105	0,0001005	0,98602	1,990	489,7
2,1790	0,0001005	0,98602	1,970	488,7
2,3264	0,0001005	0,98602	1,940	487,9
2,4565	0,0001005	0,98602	1,930	487,1
2,5721	0,0001005	0,98602	1,910	486,5

Tab. A.87 Redoxpotentiale und beobachtete pH-Werte in KCl-Lösungen mit definierter Eisenkonzentration (2. Messreihe)

c KCl [mol/kg]	c Fe _{ges.} [mol/l]	Fe ²⁺ /Fe ³⁺ - Verhältnis	pH _{beo}	U _{beo} [mV]
4,5375	0,0001005	0,98602	1,620	475,4
3,9851	0,0001005	0,98602	1,690	478,3
3,5550	0,0001005	0,98602	1,750	480,5
3,2107	0,0001005	0,98602	1,800	482,3
2,9288	0,0001005	0,98602	1,840	483,8
2,6938	0,0001005	0,98602	1,870	485,1
2,4949	0,0001005	0,98602	1,900	486,1
2,3243	0,0001005	0,98602	1,920	487,1
2,1764	0,0001005	0,98602	1,940	487,9
4,5375	0,0001005	0,98602	1,620	475,4

Tab. A.88 Redoxpotentiale und beobachtete pH-Werte in KCl-Lösungen mit definierter Eisenkonzentration (3. Messreihe)

c KCl [mol/kg]	c Fe _{ges.} [mol/l]	Fe ²⁺ /Fe ³⁺ Verhältnis	pH _{beo}	U _{beo} [mV]
0,1013	0,0001005	0,98602	2,180	510,7
0,1967	0,0001005	0,98602	2,180	509,4
0,2881	0,0001005	0,98602	2,180	507,4
0,3757	0,0001005	0,98602	2,180	506,0
0,4597	0,0001005	0,98602	2,170	505,1
0,5404	0,0001005	0,98602	2,170	503,7
0,7289	0,0001005	0,98602	2,160	502,3
0,9004	0,0001005	0,98602	2,140	499,9
1,2009	0,0001005	0,98602	2,120	497,1
1,4556	0,0001005	0,98602	2,080	494,7
1,6741	0,0001005	0,98602	2,050	493,0
1,8637	0,0001005	0,98602	2,030	491,7
2,0298	0,0001005	0,98602	2,000	490,5
2,1764	0,0001005	0,98602	1,980	489,6
2,3068	0,0001005	0,98602	1,960	488,9
2,4236	0,0001005	0,98602	1,950	488,2

Tab. A.89 Redoxpotentiale und beobachtete pH-Werte in KCl-Lösungen mit definierter Eisenkonzentration (4. Messreihe)

c KCl [mol/kg]	c Fe _{ges.} [mol/l]	Fe ²⁺ /Fe ³⁺ Verhältnis	pH _{beo}	U _{beo} [mV]
4,5375	0,0001005	0,98602	1,620	476,8
3,9851	0,0001005	0,98602	1,700	479,8
3,5550	0,0001005	0,98602	1,770	482,0
3,2107	0,0001005	0,98602	1,820	483,8
2,9288	0,0001005	0,98602	1,860	485,2
2,6938	0,0001005	0,98602	1,890	486,4
2,4949	0,0001005	0,98602	1,920	487,4
2,3243	0,0001005	0,98602	1,940	488,3
2,1764	0,0001005	0,98602	1,960	489,1

Tab. A.90 Redoxpotentiale und beobachtete pH-Werte in KCl-Lösungen mit definierter Eisenkonzentration (5. Messreihe)

c KCl [mol/kg]	c Fe _{ges.} [mol/l]	Fe ²⁺ /Fe ³⁺ Verhältnis	pH _{beo}	U _{beo} [mV]
0,1014	0,0001005	0,98602	2,170	516,6
0,1967	0,0001005	0,98602	2,170	512,1
0,2881	0,0001005	0,98602	2,170	509,1
0,3757	0,0001005	0,98602	2,160	506,6
0,4598	0,0001005	0,98602	2,150	504,4
0,5405	0,0001005	0,98602	2,150	502,8
0,7291	0,0001005	0,98602	2,130	500,1
0,9006	0,0001005	0,98602	2,110	497,9
1,2012	0,0001005	0,98602	2,070	494,8
1,4560	0,0001005	0,98602	2,030	492,7
1,6746	0,0001005	0,98602	2,000	491,1
1,8643	0,0001005	0,98602	1,980	489,9
2,0305	0,0001005	0,98602	1,960	488,9
2,177	0,0001005	0,98602	1,930	488,1
2,308	0,0001005	0,98602	1,920	487,3
2,425	0,0001005	0,98602	1,900	486,7

Tab. A.91 Redoxpotentiale und beobachtete pH-Werte in KCl-Lösungen mit definierter Eisenkonzentration (6. Messreihe)

c KCl [mol/kg]	c Fe _{ges.} [mol/l]	Fe ²⁺ /Fe ³⁺ Verhältnis	pH _{beo}	U _{beo} [mV]
4,541	0,0001005	0,98602	1,610	475,7
3,988	0,0001005	0,98602	1,680	478,6
3,557	0,0001005	0,98602	1,740	480,8
3,212	0,0001005	0,98602	1,780	482,5
2,930	0,0001005	0,98602	1,820	484,0
2,695	0,0001005	0,98602	1,850	485,2
2,496	0,0001005	0,98602	1,880	486,2
2,325	0,0001005	0,98602	1,910	487,2
2,177	0,0001005	0,98602	1,920	488,0

Tab. A.92 Redoxpotentiale und beobachtete pH-Werte in MgCl₂-Lösungen mit definierter Eisenkonzentration (1. Messreihe)

c MgCl₂ [mol/kg]	c Fe_{ges.} [mol/l]	Fe²⁺/Fe³⁺- Verhältnis	pH_{beo}	U_{beo} [mV]
0,1007	0,0001005	0,98602	2,120	515,4
0,2139	0,0001005	0,98602	2,070	509,5
0,3225	0,0001005	0,98602	2,010	506,2
0,4267	0,0001005	0,98602	1,960	504,3
0,5269	0,0001005	0,98602	1,910	502,9
0,6232	0,0001005	0,98602	1,860	502,0
0,8484	0,0001005	0,98602	1,750	500,4
1,0539	0,0001005	0,98602	1,640	499,4
1,4152	0,0001005	0,98602	1,450	498,2
1,7224	0,0001005	0,98602	1,280	497,2
1,9870	0,0001005	0,98602	1,130	496,4
2,2172	0,0001005	0,98602	0,990	495,5
2,4193	0,0001005	0,98602	0,870	494,5
2,5982	0,0001005	0,98602	0,760	493,5
2,7576	0,0001005	0,98602	0,670	492,5
2,9005	0,0001005	0,98602	0,580	491,6

Tab. A.93 Redoxpotentiale und beobachtete pH-Werte in MgCl₂-Lösungen mit definierter Eisenkonzentration (2. Messreihe)

c MgCl ₂ [mol/kg]	c Fe _{ges.} [mol/l]	Fe ²⁺ /Fe ³⁺ Verhältnis	pH _{beo}	U _{beo} [mV]
5,5300	0,0001005	0,98602	-0,990	472,2
4,8353	0,0001005	0,98602	-0,570	476,1
4,2981	0,0001005	0,98602	-0,260	479,8
3,8705	0,0001005	0,98602	0,000	483,6
3,5219	0,0001005	0,98602	0,200	486,7
3,2323	0,0001005	0,98602	0,380	489,1
2,9879	0,0001005	0,98602	0,530	491,0
2,7789	0,0001005	0,98602	0,650	492,4

Tab. A.94 Redoxpotentiale und beobachtete pH-Werte in MgCl₂-Lösungen mit definierter Eisenkonzentration (3. Messreihe)

c MgCl ₂ [mol/kg]	c Fe _{ges.} [mol/l]	Fe ²⁺ /Fe ³⁺ Verhältnis	pH _{beo}	U _{beo} [mV]
0,1008	0,0001005	0,98602	2,120	515,5
0,2141	0,0001005	0,98602	2,070	509,7
0,3228	0,0001005	0,98602	2,030	507,0
0,4271	0,0001005	0,98602	1,980	504,9
0,5274	0,0001005	0,98602	1,930	503,3
0,6238	0,0001005	0,98602	1,880	502,3
0,8493	0,0001005	0,98602	1,770	500,5
1,0550	0,0001005	0,98602	1,660	499,4
1,4166	0,0001005	0,98602	1,470	498,2
1,7242	0,0001005	0,98602	1,300	497,2
1,9891	0,0001005	0,98602	1,150	496,3
2,2196	0,0001005	0,98602	1,020	495,4
2,4220	0,0001005	0,98602	0,900	494,4
2,6011	0,0001005	0,98602	0,790	493,4
2,7607	0,0001005	0,98602	0,700	492,5
2,9039	0,0001005	0,98602	0,610	491,5

Tab. A.95 Redoxpotentiale und beobachtete pH-Werte in MgCl₂-Lösungen mit definierter Eisenkonzentration (4. Messreihe)

c MgCl ₂ [mol/kg]	c Fe _{ges.} [mol/l]	Fe ²⁺ /Fe ³⁺ - Verhältnis	pH _{beo}	U _{beo} [mV]
0,1007	0,0001005	0,98602	2,070	516,9
0,2139	0,0001005	0,98602	2,030	511,8
0,3225	0,0001005	0,98602	1,970	508,0
0,4267	0,0001005	0,98602	1,920	505,8
0,5269	0,0001005	0,98602	1,870	504,2
0,6231	0,0001005	0,98602	1,820	503,1
0,8484	0,0001005	0,98602	1,710	501,4
1,0538	0,0001005	0,98602	1,600	500,4
1,4150	0,0001005	0,98602	1,410	499,0
1,7223	0,0001005	0,98602	1,240	498,0
1,9868	0,0001005	0,98602	1,090	497,1
2,2170	0,0001005	0,98602	0,950	496,1
2,4191	0,0001005	0,98602	0,830	495,1
2,5979	0,0001005	0,98602	0,730	494,1
2,7573	0,0001005	0,98602	0,630	493,1
2,9003	0,0001005	0,98602	0,540	492,2

Tab. A.96 Redoxpotentiale und beobachtete pH-Werte in MgCl₂-Lösungen mit definierter Eisenkonzentration (5. Messreihe)

c MgCl ₂ [mol/kg]	c Fe _{ges.} [mol/l]	Fe ²⁺ /Fe ³⁺ - Verhältnis	pH _{beo}	U _{beo} [mV]
5,5294	0,0001005	0,98602	-1,030	472,4
4,8383	0,0001005	0,98602	-0,600	476,4
4,3038	0,0001005	0,98602	-0,290	480,0
3,8780	0,0001005	0,98602	-0,030	483,9
3,5309	0,0001005	0,98602	0,170	487,1
3,2425	0,0001005	0,98602	0,350	489,5
2,9991	0,0001005	0,98602	0,490	491,4
2,7909	0,0001005	0,98602	0,610	492,9

Tab. A.97 Redoxpotentiale und beobachtete pH-Werte in MgCl_2 -Lösungen mit definierter Eisenkonzentration (6. Messreihe)

c MgCl_2 [mol/kg]	c $\text{Fe}_{\text{ges.}}$ [mol/l]	$\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ Verhältnis	pH_{beo}	U_{beo} [mV]
5,7564	0,0001005	0,98602	-0,970	473,5
5,0280	0,0001005	0,98602	-0,540	477,8
4,4664	0,0001005	0,98602	-0,230	481,5
4,0202	0,0001005	0,98602	0,020	485,2
3,6572	0,0001005	0,98602	0,230	488,1
3,3560	0,0001005	0,98602	0,390	490,4
3,1021	0,0001005	0,98602	0,540	492,2
2,8852	0,0001005	0,98602	0,660	493,5

Tab. A.98 Redoxpotentiale und beobachtete pH-Werte in Na_2SO_4 -Lösungen mit definierter Eisenkonzentration (1. Messreihe)

c Na_2SO_4 [mol/kg]	c $\text{Fe}_{\text{ges.}}$ [mol/l]	$\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ Verhältnis	pH_{beo}	U_{beo} [mV]
0,0988	0,0006567	1,07893	2,589	442,7
0,1368	0,0006564	1,07856	2,640	439,2
0,1731	0,0006561	1,07821	2,676	436,7
0,2078	0,0006558	1,07788	2,706	434,7
0,3605	0,0006546	1,07643	2,773	429,9
0,4853	0,0006535	1,07524	2,832	427,6
0,5893	0,0006527	1,07426	2,852	426,1
0,6773	0,0006520	1,07343	2,822	425,6
0,7526	0,0006514	1,07273	2,826	425,0
0,8179	0,0006508	1,07212	2,829	424,5
0,8750	0,0006504	1,07159	2,830	424,2
0,9254	0,0006500	1,07112	2,830	423,9

Tab. A.99 Redoxpotentiale und beobachtete pH-Werte in Na₂SO₄-Lösungen mit definierter Eisenkonzentration (2. Messreihe)

c Na ₂ SO ₄ [mol/kg]	c Fe _{ges.} [mol/l]	Fe ²⁺ /Fe ³⁺ - Verhältnis	pH _{beo}	U _{beo} [mV]
1,7304	0,0006437	1,06376	2,861	420,2
1,5182	0,0006453	1,06568	2,867	419,2
1,3548	0,0006466	1,06716	2,866	421,3
<i>1,0324</i>	<i>0,0006484</i>	<i>1,06932</i>	<i>2,873</i>	<i>422,5</i>
<i>0,8959</i>	<i>0,0006497</i>	<i>1,07081</i>	<i>2,842</i>	<i>423,7</i>
0,7943	0,0006506	1,07190	2,864	424,5

Messsignale der kursiv dargestellten Datensätze waren instabil

Tab. A.100 Redoxpotentiale und beobachtete pH-Werte in Na₂SO₄-Lösungen mit definierter Eisenkonzentration (3. Messreihe)

c Na ₂ SO ₄ [mol/kg]	c Fe _{ges.} [mol/l]	Fe ²⁺ /Fe ³⁺ - Verhältnis	pH _{beo}	U _{beo} [mV]
0,0997	0,0001020	0,98503	2,542	445,2
0,1414	0,0001019	0,98503	2,608	440,7
0,1812	0,0001017	0,98503	2,656	437,6
0,2192	0,0001016	0,98503	2,683	435,5
0,3865	0,0001009	0,98504	2,772	429,7
0,5234	0,0001004	0,98504	2,812	426,9
0,6376	0,0001000	0,98505	2,833	425,2
0,8173	0,0000993	0,98505	2,854	423,3
0,9521	0,0000988	0,98506	2,863	422,2

Tab. A.101 Redoxpotentiale und beobachtete pH-Werte in Na₂SO₄-Lösungen mit definierter Eisenkonzentration (4. Messreihe)

c Na ₂ SO ₄ [mol/kg]	c Fe _{ges.} [mol/l]	Fe ²⁺ /Fe ³⁺ Verhältnis	pH _{beo}	U _{beo} [mV]
1,8980	0,0000953	0,98509	2,868	418,2
1,7490	0,0000958	0,98509	2,871	418,8
1,6227	0,0000963	0,98508	2,875	419,3
1,5145	0,0000967	0,98508	2,873	419,7
1,4206	0,0000970	0,98508	2,874	420,1
1,3383	0,0000973	0,98507	2,875	420,4
1,2219	0,0000978	0,98507	2,875	421,0
1,0443	0,0000984	0,98506	2,871	422,0
0,9153	0,0000989	0,98506	2,866	422,9
0,8173	0,0000993	0,98505	2,862	423,8

Tab. A.102 Redoxpotentiale und beobachtete pH-Werte in K₂SO₄-Lösungen mit definierter Eisenkonzentration (1. Messreihe)

c K ₂ SO ₄ [mol/kg]	c Fe _{ges.} [mol/l]	Fe ²⁺ /Fe ³⁺ Verhältnis	pH _{beo}	U _{beo} [mV]
0,1003	0,0000992	1,00596	2,601	443,5
0,1134	0,0000994	1,01042	2,615	441,7
0,1260	0,0000996	1,01467	2,641	440,0
0,1379	0,0000997	1,01872	2,664	438,5
0,1903	0,0001005	1,03645	2,741	433,3
0,2329	0,0001011	1,05087	2,795	429,8
0,2982	0,0001021	1,07288	2,860	425,5
0,3458	0,0001028	1,08889	2,901	422,8
0,3821	0,0001034	1,10106	2,929	420,9

Tab. A.103 Redoxpotentiale und beobachtete pH-Werte in K_2SO_4 -Lösungen mit definierter Eisenkonzentration (2. Messreihe)

$c K_2SO_4$ [mol/kg]	$c Fe_{ges.}$ [mol/l]	Fe^{2+}/Fe^{3+} Verhältnis	pH _{beo}	U _{beo} [mV]
0,6503	0,0001072	1,19036	3,085	410,7
0,6059	0,0001066	1,17568	3,064	412,5
0,5682	0,0001061	1,16316	3,045	413,9
0,5357	0,0001056	1,15236	3,029	415,1
0,5074	0,0001052	1,14295	3,013	416,2
0,4826	0,0001048	1,13467	2,999	417,2
0,4474	0,0001043	1,12290	2,978	418,6
0,3933	0,0001035	1,10482	2,942	421,1
0,3538	0,0001029	1,09158	2,913	423,0
0,3237	0,0001025	1,08147	2,889	424,6

Tab. A.104 Redoxpotentiale und beobachtete pH-Werte in K_2SO_4 -Lösungen mit definierter Eisenkonzentration (3. Messreihe)

$c K_2SO_4$ [mol/kg]	$c Fe_{ges.}$ [mol/l]	Fe^{2+}/Fe^{3+} Verhältnis	pH _{beo}	U _{beo} [mV]
0,1000	0,0001017	1,03873	2,591	455,3
0,1131	0,0001016	1,03805	2,614	453,2
0,1256	0,0001016	1,03740	2,638	451,4
0,1376	0,0001015	1,03678	2,658	449,9
0,1899	0,0001014	1,03407	2,736	444,1
0,2325	0,0001012	1,03187	2,786	440,4
0,2679	0,0001054	0,94848	2,822	437,6
0,2978	0,0001010	1,02851	2,849	435,5
0,3454	0,0001009	1,02607	2,889	432,4
0,3817	0,0001007	1,02422	2,915	430,0

Tab. A.105 Redoxpotentiale und beobachtete pH-Werte in K₂SO₄-Lösungen mit definierter Eisenkonzentration (4. Messreihe)

c K ₂ SO ₄ [mol/kg]	c Fe _{ges.} [mol/l]	Fe ²⁺ /Fe ³⁺ Verhältnis	pH _{beo}	U _{beo} [mV]
0,6499	0,000100	1,01067	3,07	416,5
0,5926	0,0001131	0,92354	3,04	417,6
0,5637	0,0001460	0,88590	3,02	418,3
0,5379	0,0001752	0,86490	3,01	418,9
0,5008	0,0001947	0,85151	2,99	419,8
0,4427	0,0001961	0,84222	2,95	421,4
0,3993	0,0002003	0,86462	2,92	422,5
0,3657	0,0002147	0,88802	2,90	423,8

Tab. A.106 Redoxpotentiale und beobachtete pH-Werte in K₂SO₄-Lösungen mit definierter Eisenkonzentration (5. Messreihe)

c K ₂ SO ₄ [mol/kg]	c Fe _{ges.} [mol/l]	Fe ²⁺ /Fe ³⁺ Verhältnis	pH _{beo}	U _{beo} [mV]
0,6444	0,0001005	0,95493	3,070	420,8
0,6006	0,0001006	0,96261	3,049	421,4
0,5633	0,0001006	0,96921	3,029	421,9
0,5312	0,0001006	0,97494	3,012	422,5
0,5032	0,0001006	0,97997	2,995	423,0
0,4787	0,0001006	0,98441	2,981	423,4
0,4438	0,0001007	0,99077	2,958	424,1
0,3904	0,0001007	1,00063	2,922	425,5
0,3514	0,0001007	1,00791	2,893	426,6

Tab. A.107 Redoxpotentiale und beobachtete pH-Werte in MgSO₄-Lösungen mit definierter Eisenkonzentration (1. Messreihe)

c MgSO ₄ [mol/kg]	c Fe _{ges.} [mol/l]	Fe ²⁺ /Fe ³⁺ Verhältnis	pH _{beo}	U _{beo} [mV]
0,0567	0,0001021	0,99847	2,427	456,4
0,0881	0,0001019	1,00104	2,490	451,6
0,1180	0,0001018	1,00350	2,531	448,7
0,1464	0,0001016	1,00586	2,561	446,7
0,2700	0,0001010	1,01632	2,635	441,9
0,3694	0,0001005	1,02499	2,661	440,0
0,5194	0,0000997	1,03851	2,678	438,4
0,6272	0,0000992	1,04858	2,677	437,9
0,7084	0,0000987	1,05637	2,673	437,7

Tab. A.108 Redoxpotentiale und beobachtete pH-Werte in MgSO₄-Lösungen mit definierter Eisenkonzentration (2. Messreihe)

c MgSO ₄ [mol/kg]	c Fe _{ges.} [mol/l]	Fe ²⁺ /Fe ³⁺ Verhältnis	pH _{beo}	U _{beo} [mV]
1,2857	0,0000956	1,11731	2,580	439,4
1,1930	0,0000961	1,10681	2,602	438,9
1,1132	0,0000965	1,09800	2,618	438,5
1,0440	0,0000969	1,09053	2,629	438,3
0,9832	0,0000973	1,08409	2,639	438,1
0,9295	0,0000975	1,07850	2,648	437,9
0,8526	0,0000980	1,07064	2,660	437,8
0,7334	0,0000986	1,05880	2,672	437,7
0,6452	0,0000991	1,05029	2,676	437,8
0,5774	0,0000994	1,04389	2,678	438,1

Tab. A.109 Redoxpotentiale und beobachtete pH-Werte in MgSO₄-Lösungen mit definierter Eisenkonzentration (3. Messreihe)

c MgSO ₄ [mol/kg]	c Fe _{ges.} [mol/l]	Fe ²⁺ /Fe ³⁺ Verhältnis	pH _{beo}	U _{beo} [mV]
0,1159	0,0001006	1,02259	2,462	451,4
0,1764	0,0001005	1,02216	2,527	446,7
0,2341	0,0001004	1,02175	2,565	444,2
0,2890	0,0001003	1,02136	2,592	442,6
0,5293	0,0000998	1,01964	2,644	439,4
0,7242	0,0000995	1,01824	2,651	438,7
1,0211	0,0000989	1,01608	2,634	439,1
1,2366	0,0000985	1,01451	2,610	439,9
1,4002	0,0000982	1,01331	2,584	440,8

Tab. A.110 Redoxpotentiale und beobachtete pH-Werte in MgSO₄-Lösungen mit definierter Eisenkonzentration (4. Messreihe)

c MgSO ₄ [mol/kg]	c Fe _{ges.} [mol/l]	Fe ²⁺ /Fe ³⁺ Verhältnis	pH _{beo}	U _{beo} [mV]
2,5931	0,0000961	1,00435	2,332	450,0
2,3978	0,0000964	1,00584	2,381	448,0
2,2311	0,0000967	1,00710	2,424	446,6
2,0870	0,0000970	1,00819	2,460	445,7
1,9613	0,0000972	1,00913	2,492	444,8
1,8507	0,0000974	1,00996	2,518	444,0
1,6932	0,0000977	1,01114	2,548	442,8
1,4507	0,0000982	1,01293	2,590	441,2
1,2729	0,0000985	1,01424	2,617	440,2
1,1368	0,0000987	1,01524	2,635	439,6

Tab. A.111 Redoxpotentiale und beobachtete pH-Werte in MgSO₄-Lösungen mit definierter Eisenkonzentration (5. Messreihe)

c MgSO₄ [mol/kg]	c Fe_{ges.} [mol/l]	Fe²⁺/Fe³⁺ Verhältnis	pH_{beo}	U_{beo} [mV]
0,1201	0,000098	0,96997	2,477	450,2
0,1793	0,000098	0,97085	2,541	445,6
0,2355	0,000098	0,97168	2,579	443,2
0,2892	0,000098	0,97248	2,604	441,7
0,5237	0,000098	0,97598	2,656	438,6
0,7136	0,000098	0,97884	2,663	438,0
1,0025	0,000098	0,98322	2,646	438,5
1,2119	0,000097	0,98642	2,623	439,4
1,3707	0,000097	0,98885	2,602	440,2

Tab. A.112 Redoxpotentiale und beobachtete pH-Werte in MgSO₄-Lösungen mit definierter Eisenkonzentration (6. Messreihe)

c MgSO₄ [mol/kg]	c Fe_{ges.} [mol/l]	Fe²⁺/Fe³⁺ Verhältnis	pH_{beo}	U_{beo} [mV]
2,5240	0,000097	1,00695	2,341	451,2
2,3357	0,000097	1,00395	2,379	449,6
2,1748	0,000097	1,00140	2,428	447,8
2,0356	0,000097	0,99921	2,47	446,3
1,9142	0,000097	0,99730	2,494	445,5
1,8072	0,000097	0,99562	2,518	444,6
1,6546	0,000097	0,99325	2,551	443,2
1,4197	0,000097	0,98961	2,594	441,4
1,2471	0,000097	0,98696	2,62	440,3
1,1150	0,000098	0,98493	2,638	439,6

Tab. A.113 Redoxpotentiale und beobachtete pH-Werte bei konstanter NaCl-Konzentration und pH-Variation (1. Messreihe)

c NaCl [mol/kg]	p _{cH}	c Fe _{ges.} [mol/l]	Fe ²⁺ /Fe ³⁺ -Verhältnis	pH _{beo}	U _{beo} [mV]
5,1247	3,98	0,0001067	1,11137	3,051	481,5
5,1248	3,07	0,0001067	1,11119	2,278	486,8
5,1250	2,59	0,0001067	1,11077	1,811	487,5
5,1256	2,20	0,0001067	1,10988	1,401	487,6
5,1269	1,80	0,0001066	1,10756	0,998	487,6
5,1290	1,51	0,0001064	1,10391	0,710	487,4
5,1335	1,20	0,0001061	1,09629	0,413	486,5
5,1422	0,90	0,0001054	1,08147	0,134	485,0
5,1600	0,60	0,0001041	1,05143	-0,142	483,4
5,1749	0,50	0,0001025	1,01660	-0,304	480,4
5,1926	0,35	0,0001015	0,99246	-0,384	478,6

Tab. A.114 Redoxpotentiale und beobachtete pH-Werte bei konstanter NaCl-Konzentration und pH-Variation (2. Messreihe)

c NaCl [mol/kg]	p _{cH}	c Fe _{ges.} [mol/l]	Fe ²⁺ /Fe ³⁺ -Verhältnis	pH _{beo}	U _{beo} [mV]
5,1247	3,98	0,0001067	1,11137	3,032	481,7
5,1248	3,07	0,0001067	1,11119	2,276	487,0
5,1250	2,59	0,0001067	1,11077	1,806	487,6
5,1256	2,20	0,0001067	1,10988	1,411	487,7
5,1269	1,80	0,0001066	1,10756	1,007	487,4
5,1290	1,51	0,0001064	1,10391	0,719	487,0
5,1335	1,20	0,0001061	1,09629	0,427	486,0
5,1422	0,90	0,0001054	1,08147	0,154	484,0
5,1600	0,60	0,0001041	1,05143	-0,100	480,2
5,1749	0,50	0,0001025	1,01660	-0,259	476,3
5,1926	0,35	0,0001015	0,99246	-0,370	476,9

Tab. A.115 Redoxpotentiale und beobachtete pH-Werte bei konstanter NaCl-Konzentration und pH-Variation (3. Messreihe)

c NaCl [mol/kg]	p_{cH}	c Fe_{ges.} [mol/l]	Fe²⁺/Fe³⁺- Verhältnis	pH_{beo}	U_{beo} [mV]
5,1779	4,00	0,0001034	1,039531	3,041	480,2
5,1248	3,06	0,0001034	1,039461	2,350	486,3
5,1782	2,58	0,0001034	1,039300	1,820	487,5
5,1786	2,19	0,0001034	1,038957	1,405	487,4
5,1794	1,85	0,0001033	1,038282	1,045	487,1
5,1807	1,58	0,0001032	1,037185	0,765	486,8
5,1832	1,31	0,0001031	1,035092	0,489	486,2
5,1889	0,99	0,0001028	1,030383	0,188	485,0
5,1996	0,70	0,0001021	1,021425	-0,083	482,6
5,2138	0,48	0,0001013	1,009595	-0,272	479,8
5,2231	0,38	0,0001007	1,001882	-0,358	478,3
5,2339	0,29	0,0001001	0,992849	-0,439	476,8

Tab. A.116 Redoxpotentiale bei variierendem $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ -Verhältnis in NaCl-Lösungen mit definierter Eisenkonzentration (1.Messreihe)

c NaCl [mol/kg]	c Feges. [mol/l]	$\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ Verhältnis	pH _{beo}	U _{beo} [mV]
5,6798	0,000099	0,0000	1,092	574,6
5,6796	0,000103	0,0500	1,097	556,6
5,6793	0,000107	0,1000	1,097	543,3
5,6792	0,000109	0,1250	1,096	538,0
5,6791	0,000112	0,1666	1,097	530,7
5,6778	0,000124	0,3332	1,097	514,1
5,6762	0,000135	0,4998	1,097	504,0
5,6736	0,000165	0,9996	1,097	486,6
5,6701	0,000212	1,9992	1,098	469,1
5,6679	0,000248	2,9988	1,099	458,9
5,6664	0,000275	3,9984	1,100	451,7
5,6653	0,000297	4,9981	1,100	446,2
5,6645	0,000315	5,9977	1,100	441,6
5,6638	0,000330	6,9973	1,100	437,8
5,6632	0,000343	7,9969	1,102	434,6
5,6624	0,000363	9,9961	1,102	429,1

Tab. A.117 Redoxpotentiale bei variierendem Fe²⁺/Fe³⁺-Verhältnis in NaCl-Lösungen mit definierter Eisenkonzentration (2. Messreihe)

c NaCl [mol/kg]	c Feges. [mol/l]	Fe ²⁺ /Fe ³⁺ - Verhältnis	pH _{beo}	U _{beo} [mV]
5,6798	0,000099	0,0000	1,114	584,0
5,6796	0,000103	0,0500	1,115	553,8
5,6793	0,000107	0,1000	1,115	541,2
5,6791	0,000112	0,1666	1,115	530,1
5,6778	0,000124	0,3332	1,115	513,7
5,6762	0,000135	0,4998	1,115	503,9
5,6736	0,000165	0,9996	1,113	486,8
5,6701	0,000212	1,9992	1,114	469,7
5,6679	0,000248	2,9988	1,113	459,5
5,6664	0,000275	3,9984	1,113	452,3
5,6653	0,000297	4,9981	1,112	446,8
5,6645	0,000315	5,9977	1,111	442,2
5,6638	0,000330	6,9973	1,110	438,5
5,6632	0,000343	7,9969	1,110	435,2
5,6624	0,000363	9,9961	1,109	429,8
5,6798	0,000099	0,0000	1,114	584,0

Tab. A.118 Redoxpotentiale bei variierendem $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ -Verhältnis in NaCl-Lösungen mit definierter Eisenkonzentration (3. Messreihe)

c NaCl [mol/kg]	c Feges. [mol/l]	$\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ Verhältnis	pH _{beo}	U _{beo} [mV]
5,5963	0,0001016	0,0000	1,036	575,2
5,5968	0,0001055	0,0496	1,039	551,6
5,5974	0,0001094	0,0993	1,040	540,0
5,5977	0,0001114	0,1241	1,041	535,4
5,5981	0,0001145	0,1655	1,042	529,3
5,6015	0,0001267	0,3310	1,043	513,3
5,6058	0,0001382	0,4964	1,043	503,6
5,6127	0,0001687	0,9929	1,042	486,3
5,6218	0,0002166	1,9857	1,040	469,2
5,6276	0,0002525	2,9786	1,039	459,2
5,6316	0,0002805	3,9714	1,039	452,2
5,6346	0,0003028	4,9643	1,038	447,8
5,6368	0,0003211	5,9571	1,038	442,5
5,6386	0,0003364	6,9500	1,037	438,8
5,6400	0,0003493	7,9428	1,037	435,7
5,6422	0,0003699	9,9285	1,036	430,6

Tab. A.119 Redoxpotentiale bei variierendem $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ -Verhältnis in NaCl-Lösungen mit definierter Eisenkonzentration (4. Messreihe)

c NaCl [mol/kg]	c Feges. [mol/l]	$\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ Verhältnis	pH _{beo}	U _{beo} [mV]
5,5963	0,0001016	0,0000	1,034	582,6
5,5968	0,0001055	0,0496	1,035	554,0
5,5981	0,0001145	0,1655	1,036	529,8
5,6058	0,0001382	0,4964	1,037	503,4
5,6218	0,0002166	1,9857	1,035	468,8
5,6316	0,0002805	3,9714	1,034	451,9
5,6386	0,0003364	6,9500	1,033	438,6
5,6422	0,0003699	9,9285	1,032	430,3

Tab. A.120 Redoxpotentiale bei variierendem $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ -Verhältnis in NaCl-Lösungen mit definierter Eisenkonzentration (5. Messreihe)

c NaCl [mol/kg]	c Feges. [mol/l]	$\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ Verhältnis	pH _{beo}	U _{beo} [mV]
0,0101	0,000099	0,0000	2,072	636,5
0,0101	0,000103	0,0511	2,073	603,3
0,0101	0,000109	0,1276	2,073	584,8
0,0101	0,000124	0,3404	2,074	561,5
0,0100	0,000184	1,3615	2,074	527,6
0,0099	0,000251	3,0634	2,074	507,6
0,0099	0,000301	5,1056	2,075	497,0
0,0098	0,000335	7,1478	2,076	487,4
0,0086	0,000369	10,2112	2,077	479,1

Tab. A.121 Redoxpotentiale bei variierendem $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ -Verhältnis in NaCl-Lösungen mit definierter Eisenkonzentration (6. Messreihe)

c NaCl [mol/kg]	c Feges. [mol/l]	$\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ Verhältnis	pH _{beo}	U _{beo} [mV]
0,0101	0,000099	0,0000	2,074	647,5
0,0107	0,000103	0,0511	2,074	610,0
0,0101	0,000109	0,1276	2,075	588,5
0,0101	0,000124	0,3404	2,075	563,8
0,0100	0,000166	1,0211	2,075	535,8
0,0099	0,000251	3,0634	2,075	508,4
0,0099	0,000301	5,1056	2,076	496,0
0,0098	0,000335	7,1478	2,077	488,0
0,0086	0,000369	10,2112	2,078	479,8

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

Schwertnergasse 1
50667 Köln

Telefon +49 221 2068-0

Telefax +49 221 2068-888

Forschungszentrum

85748 Garching b. München

Telefon +49 89 32004-0

Telefax +49 89 32004-300

Kurfürstendamm 200

10719 Berlin

Telefon +49 30 88589-0

Telefax +49 30 88589-111

Theodor-Heuss-Straße 4

38122 Braunschweig

Telefon +49 531 8012-0

Telefax +49 531 8012-200

www.grs.de

ISBN 978-3-939355-35-9