

THEREDA

Thermodynamische Referenz-Datenbasis

Abschlussbericht

Ein Verbundprojekt von:



THEREDA

Thermodynamische Referenz-Datenbasis

Abschlussbericht (dt. Vollversion)

Marcus Altmaier (KIT-INE)
Vinzenz Brendler (HZDR-IRC)
Christiane Bube (KIT-INE)
Volker Neck † (KIT-INE)
Christian Marquardt (KIT-INE)
Helge C. Moog (GRS)
Anke Richter (HZDR-IRC)
Tina Scharge (GRS)
Wolfgang Voigt (TU-BAF)
Stefan Wilhelm (AF Colenco)
Thomas Willms (GRS)
Georgia Wollmann (TU-BAF)

März 2011 (auf CD-ROM)

Anmerkung:

Die diesem Bericht zugrunde liegenden Arbeiten wurden mit Mitteln des Bundesministeriums für Bildung und Forschung (BMBF) (Förderkennzeichen: GRS 02C1426, HZDR 02C1436, TU-BAF 02C1446), des Bundesministeriums für Wirtschaft (BMWi) (KIT 02E10126, HZDR 02E10136, GRS 02E10146, TU-BAF 02E10709) und der Bundesanstalt für Strahlenschutz (BfS) (mit Mitteln des Bundesministeriums für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit (BMU), Auftragsnummer 8584-6) gefördert.

Die Arbeiten wurden von der AF-Colenco AG, der Gesellschaft für Anlagen- und Reaktorsicherheit (GRS) mbH, dem Helmholtz-Zentrum Dresden-Rossendorf (HZDR-IRC) dem Karlsruher Institut für Technologie (KIT-INE) und der Technischen Universität Bergakademie Freiberg (TU-BAF) durchgeführt.

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

Deskriptoren:

Datenbank, Thermodynamische Daten, Geochemische Modellierung

Inhaltsverzeichnis

1	THEREDA – Hintergrund	1
1.1	Anstoß für die Entwicklung von THEREDA.....	1
1.2	Philosophie und Nutzen von THEREDA	5
1.2.1	Avisierte Anwender.....	7
1.2.2	Verfügbarkeit der Datenbasis.....	7
1.3	Projektstruktur und Kontakte.....	9
1.4	Danksagung	9
2	Grundlegende Konventionen und Strukturen	11
2.1	Datentypen	11
2.1.1	Einzelkomponentenbezogene Datensätze.....	12
2.1.2	Reaktionsbezogene Datensätze	12
2.1.3	Parameter für Wechselwirkungsmodelle.....	13
2.2	Hilfsdatensätze und Konventionen.....	14
2.3	Elemente und Phasen	15
2.4	Physikalische und chemische Randbedingungen	17
2.5	Anhang.....	19
3	Richtlinien (Guidelines) zur Datenauswahl	23
3.1	Die NEA-TDB der OECD Nuclear Energy Agency als Basis für THEREDA	23
3.1.1	Guidelines der NEA-TDB.....	23
3.1.2	Systematische Abweichungen von Datensätzen für SIT und Pitzer- Modell.....	28
3.1.3	Unterschiedliche bzw. vereinfachende chemische Speziationsmodelle.....	31
3.2	Richtlinien für Analogie- und Schätzwerte.....	35
3.2.1	Bildungskonstanten für aquatische Komplexe.....	37
3.2.2	Festphasen.....	51
3.2.3	Ion-Wechselwirkungsparameter.....	53

3.3	Weitere von der NEA-TDB abweichende Richtlinien für THEREDA	63
3.3.1	Nomenklatur	63
3.3.2	Löslichkeitsbestimmende metastabile Festphasen	65
3.3.3	Hydratwasserhaltige Festphasen wie $\text{AnO}_2(\text{s, hyd})$	67
3.3.4	Polymere (kolloidale) Hydrolysespezies.....	68
3.3.5	Modellierung in Chloridlösung.....	70
3.4	Redoxreaktionen.....	80
3.4.1	Reaktionsformulierungen.....	80
3.4.2	Primäre und sekundäre Basisspezies	81
3.4.3	Irreversible und kinetisch gehemmte Redoxreaktionen	83
3.5	Temperaturfunktionen und –koeffizienten	84
3.5.1	Thermodynamische Bildungsdaten	84
3.5.2	Thermodynamische Reaktionsdaten.....	85
3.5.3	Wechselwirkungskoeffizienten	88
3.6	Fehlerbetrachtung, Fehlerfortpflanzung	90
4	Qualitätssicherung	95
4.1	Kriterien – Angaben zu Art, Quelle und Qualität der Daten	96
4.1.1	Kategorien	98
4.1.2	Datenklassen.....	99
4.1.3	Datenquelle	112
4.1.4	Qualitätsstufen.....	113
4.2	Fehlerangaben, Gültigkeitsbereiche und andere Anmerkungen.....	118
4.3	Konsistenzprüfungen	120
4.4	Rückverfolgbarkeit und Dokumentation der Datenauswahl	120
4.5	Interne Qualitätssicherung bei der Datenerfassung und –bewertung	121
4.5.1	Richtigkeitsprüfung bei der Eingabe von Einzeldatensätzen	121
4.5.2	Plausibilitätsprüfung der Einzeldatensätze.....	123
4.5.3	Dokumentation der eingegebenen Einzeldaten.....	124
4.5.4	Prüfung Code-spezifischer Parameterdatensätze	124
4.6	Nutzer und Qualitätssicherung.....	125

4.7	Testrechnungen zum Vergleich verschiedener geochemischer Rechencodes.....	125
4.7.1	Programmspezifische Unterschiede.....	126
4.7.1.1	Unterschiede im Umgang mit den Pitzer-Parametern α_1 und α_2	126
4.7.1.2	Unterschiede im Umgang mit Aphi(T)	127
4.7.2	Aufgabenstellung der Testrechnungen	127
4.7.3	Ergebnisse der Testrechnungen	129
4.7.3.1	Variation der Randbedingungen	129
4.7.3.2	Geochemische Rechencodes im Vergleich.....	132
4.7.3.3	Fazit.....	142
4.7.4	Anhang	144
5	Technische Grundlagen der Datenbank.....	149
5.1	Anforderungsanalyse und Umsetzung	149
5.1.1	Kostenanalyse	149
5.1.2	Datenanalyse.....	154
5.1.3	Physische und logische Datenintegrität	157
5.1.4	Benutzerkonten im THEREDA-Projekt.....	161
5.1.5	RDBMS und SQL.....	162
5.1.6	Hosting	164
5.1.7	Zugriff auf die Daten in PostgreSQL	165
5.1.8	Nutzerschnittstelle zum Internet.....	166
5.2	Interne Datenbankstruktur	169
5.2.1	Datentypen und Attribute	171
5.2.2	Tabellen, Beziehungen und Abhängigkeiten	172
5.2.3	Detailliertes Datenmodell für die grundlegenden Daten	173
5.2.4	Detailliertes Datenmodell für chemische Stoffdaten und zugehörige Reaktionsgleichungen	174
5.2.5	Detailliertes Datenmodell für bibliographische Informationen	177
5.2.6	Interne Berechnungen	178
5.2.7	Ein- und Ausgabemöglichkeiten (Client-Konzept)	180
5.2.8	Daten-Backup und -spiegelung.....	181
5.3	Vorbereitung der Integration von Sorptionsdaten.....	183

6	Dateneingabe	187
6.1	Einleitung.....	187
6.2	Eingabe von Daten über eine Excel-basierte Oberfläche	188
6.2.1	Anleitung	189
6.2.2	Datencheck.....	190
6.2.3	Lists	191
6.2.4	Element	192
6.2.5	Phase	192
6.2.6	PCon	193
6.2.7	PConComposition.....	195
6.2.8	Reactions	195
6.2.9	Data_Standard_SIT, Data_Standard_Pitzer	196
6.2.10	Data_Variable_Pitzer	198
6.2.11	Interactions.....	199
6.2.12	Interactions_Standard, Interactions_Variable.....	200
6.2.13	Reference.....	200
6.2.14	ReferenceAuthors.....	201
6.3	Ausblick: Planungen für eine web-basierte Eingabeoberfläche	202
7	Datenausgabe	205
7.1	Grundüberlegungen.....	205
7.2	Generisches Datenformat: JSON.....	206
7.3	Nutzerabfragen über das Internet	207
7.3.1	Exportfilter	207
7.3.2	Interaktive Datenabfragen.....	208
7.3.3	Ablage der THEREDA-Datenbasen	213
7.4	Anhang	214
8	Dokumentation der Datenauswahl	233
8.1	Hexäres System der ozeanischen Salze.....	233
8.1.1	Einleitung.....	233
8.1.2	Theoretischer Hintergrund	236

8.1.3	Ergebnisse.....	237
8.1.4	Ternäre Salz-Wasser Systeme	243
8.1.5	Reziproke Salzsysteme	261
8.1.6	Quinäres System Na^+ , K^+ , Mg^{2+} / Cl^- , SO_4^{2-} // H_2O	266
8.1.7	Hexäres System Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} / Cl^- , SO_4^{2-} // H_2O	270
8.1.8	Basische Systeme	273
8.1.9	Systeme mit HCl und H_2SO_4	290
8.2	Carbonat.....	301
8.3	Cs, Rb, Sr (im Auftrag des BfS)	302
8.3.1	Thermodynamisches Modell für Cäsium	302
8.3.2	Thermodynamisches Modell für Rubidium	347
8.3.3	Thermodynamisches Modell für Strontium.....	377
8.4	Silizium und Aluminium.....	401
8.4.1	Einleitung.....	401
8.4.2	Thermodynamisches Modell für Aluminium.....	406
8.4.3	Thermodynamisches Modell für Silizium.....	502
8.4.4	Gesamtzusammenfassung und -Ausblick zu Si,Al	538
8.5	As	540
8.5.1	Thermodynamisches Modell für Arsenat.....	540
8.5.2	Thermodynamische Daten der NEA.....	561
8.5.3	Anhang	565
8.6	Cd, Cr, Co, Cu, Ni, Hg und Zn sowie I und Se (im Auftrag des BfS).....	573
8.7	Endlagerrelevante Zementphasen und deren Korrosionsprodukte (im Auftrag des BfS)	575
8.7.1	Einleitung.....	575
8.7.2	Ziel und Vorgehensweise.....	576
8.7.3	Betrachtetes chemisches System und Abgrenzung	577
8.7.4	Zementnomenklatur.....	578
8.7.5	Zement – ein kurzer Überblick	580
8.7.6	Thermodynamische Modelle für Zementsysteme.....	583
8.7.7	Identifikation der relevanten Festphasen	590
8.7.8	Thermodynamische Daten.....	609

8.7.9	Feste Lösungen und Ionenaustausch	645
8.7.10	Datenlücken und offene Fragen.....	651
8.7.11	Ausblick	655
8.8	Thermodynamische Daten für Ra und seine Verbindungen	657
8.8.1	Thermodynamische Bildungsdaten	658
8.8.2	Thermodynamische Reaktionsdaten.....	660
8.9	Thorium	662
8.9.1	Wässrige und feste Thorium-Hydroxo-Verbindungen.....	663
8.9.2	Ternäre wässrige Thorium-Hydroxo-Carbonato-Komplexe	664
8.9.3	SIT-Wechselwirkungsparameter	665
8.9.4	Pitzer-Wechselwirkungsparameter	665
8.10	Uran.....	667
8.10.1	In THEREDA umgeformte Reaktionsgleichungen aus [GUI/FAN2003].....	668
8.10.2	Sekundäre Uran-Festphasen.....	675
8.11	Transurane	677
8.11.1	Neptunium	680
8.11.2	Plutonium	683
8.11.3	Americium.....	686
8.11.4	Curium.....	694
8.11.5	SIT-Wechselwirkungsparameter	697
8.11.6	Pitzer-Wechselwirkungsparameter	699
8.12	Technetium.....	709
8.12.1	Wässrige Tc-Ionen der einzelnen Oxidationsstufen	710
8.12.2	Die Hydrolyse-Spezies von Tc(IV)	711
8.12.3	Chloro-Komplexe und feste Tc-Chloride des Tc(IV).....	712
8.12.4	SIT-Parameter für wässrige Tc-Spezies	712
8.12.5	Pitzer-Parameter für wässrige Tc-Spezies.....	713
8.13	Sm und Pa (Im Auftrag des BfS).....	713
8.13.1	Samarium	713
8.13.2	Protactinium.....	722
9	Ausblick	733

10	Literatur	735
10.1	Literatur zu Kapitel 1	735
10.2	Literatur zu Kapitel 2	735
10.3	Literatur zu Kapitel 3	736
10.4	Literatur zu Kapitel 4	746
10.5	Literatur zu Kapitel 5	749
10.6	Literatur zu Kapitel 7	750
10.7	Literatur zu Kapitel 8	751
10.7.1	Literatur zu Kapitel 8.1	751
10.7.2	Literatur zu Kapitel 8.3	759
10.7.3	Literatur zu Kapitel 8.4	776
10.7.4	Literatur zu Kapitel 8.5	811
10.7.5	Literatur zu Kapitel 8.6	815
10.7.6	Literatur zu Kapitel 8.7	816
10.7.7	Literatur zu Kapitel 8.8	828
10.8	Literatur zu den Kapiteln 8.9 bis 8.13	829
	Tabellenverzeichnis	839
	Abbildungsverzeichnis	853

1 THEREDA – Hintergrund

1.1 Anstoß für die Entwicklung von THEREDA

Radioaktive Abfälle, chemotoxische Stoffe und die Altlasten des Uranerzbergbaus stellen eine Gefahr für Mensch und Umwelt dar. Sie müssen deshalb über sehr lange Zeiträume von der Biosphäre ferngehalten werden. Für radioaktive Abfälle ist eine Endlagerung in tiefen geologischen Formationen geplant. Chemotoxische Stoffe werden schon heute in Untertagedeponien eingebracht. Ein Endlagerstandort ist prinzipiell so zu wählen und auszulegen, dass bei einem bestimmungsgemäßen Betrieb die Schadstoffe in der Deponie über geologische Zeiträume hinweg isoliert werden. Bei einem nicht-bestimmungsgemäßen Betriebsverlauf, wie er etwa bei einem nicht vorhersehbaren Zutritt von wässrigen Lösungen gegeben sein könnte, werden möglicherweise toxische Stoffe aus dem Endlager freigesetzt. Mithilfe gezielter geotechnischer Maßnahmen – etwa durch Zugabe von Versatzmaterialien – ist es möglich, das geochemische Milieu im Nahfeld eines Endlagers so zu beeinflussen bzw. zu stabilisieren, dass die Freisetzung gelöster Kontaminanten minimiert wird.

Die Bewertung der Langzeitsicherheit eines Endlagers erfordert eine Analyse, wie das Gesamtsystem Endlager in unterschiedlichen Szenarien reagieren wird. Um das chemische Verhalten von Schadstoffen wie Actiniden und langlebigen Spaltprodukten in wässriger Lösung charakterisieren zu können, ist im Wesentlichen die Kenntnis von drei unterschiedlichen Größen erforderlich:

1. Löslichkeitskonstanten der im betrachteten System relevanten löslichkeitsbestimmenden Festphasen
2. Gleichgewichtskonstanten zur Beschreibung der verschiedenen in Lösung ablaufenden homogenen Reaktionen (Protolyse, Komplexbildung etc.). Durch die Ausbildung stabiler Komplexe mit Liganden, wie OH^- , CO_3^{2-} , NO_3^- oder SO_4^{2-} , kann die Löslichkeit eines Schadstoffes um Größenordnungen erhöht werden
3. Wechselwirkungsparameter für die Berechnung der Aktivitätskoeffizienten: Eine Bewertung des Einflusses von Ion-Ion-Wechselwirkungen auf die unterschiedlichen Gleichgewichtszustände in Lösung ist bei höheren Ionenstärken zwingend notwendig.

Die zur Beschreibung wässriger Lösungen erforderlichen thermodynamischen Daten sind in vielen Fällen aus vorhandenen experimentellen Daten genau abgeleitet worden. Für andere Systeme fehlen jedoch adäquate experimentelle Untersuchungen, so dass diese nur unzureichend modelliert werden können, weil es zu Lücken und Unsicherheiten in den thermodynamischen Datenbasen kommt. Aufgrund der Vielzahl zu berücksichtigender Prozesse und ggf. auch Parameter für unterschiedliche Ion-Ion-Wechselwirkungen enthält eine thermodynamische Datenbasis schon im einfachen Fall der Beschränkung auf 25 °C eine große Zahl von Daten. Um die Qualität der aufgenommenen Daten zu kontrollieren und die unabdingbare interne Konsistenz der thermodynamischen Daten zu gewährleisten, sind erhebliche Anstrengungen notwendig. Sollen darüber hinaus auch der Einfluss von höheren Temperaturen und Drücken, die Bildung von Mischphasen oder die Sorption an Fest-Flüssig-Grenzflächen berücksichtigt werden, wird die thermodynamische Datenbasis noch komplexer.

Teil des Sicherheitsnachweises für ein Endlager sind Berechnungen der maximal zu erwartenden Lösungskonzentration von Kontaminanten. Der Grund hierfür ist, dass ein eventueller Austrag in die Biosphäre hauptsächlich über den Lösungspfad erfolgt. Für diese Berechnungen müssen prinzipiell alle Prozesse berücksichtigt werden, die zur Mobilisierung oder Immobilisierung aller Kontaminanten führen können. Die hierfür notwendigen thermodynamischen Modellrechnungen sind nur so genau und belastbar, wie die ihnen zugrunde liegenden Daten. Verlässliche thermodynamische Daten innerhalb einer konsistenten und umfassenden Datenbasis stellen somit einen wichtigen Baustein für eine Sicherheitsanalyse dar. THEREDA stellt sich dieser Herausforderung mit dem Anspruch, als eine Referenzdatenbasis dienen zu können.

In Deutschland werden an eine thermodynamische Datenbasis weitergehende Anforderungen gestellt, als sie durch die thermodynamischen Datenbasen anderer Länder erfüllt werden oder in Deutschland bisher realisiert wurden. Dies ist einerseits eine Konsequenz aus dem auch bezüglich des potenziellen Wirtsgesteins noch offenen Verfahren zur Standortwahl für ein Endlager für radioaktive Abfälle. Andererseits benötigt man Sicherheitsanalysen für bestehende Anlagen in Salzformationen. Eine Referenzdatenbasis hat den Anspruch, dass sämtliche der im Detail sehr unterschiedlichen Fragestellungen im Rahmen von thermodynamischen Modellrechnungen mit ihrer Hilfe belastbar analysiert werden können. Allein aus der Bandbreite an potentiellen Wirtsgesteinen resultiert ein entsprechend starker Variationsbereich von möglichen Lösungszusammensetzungen und Ionenstärken.

Die Bedeutung der thermodynamischen Daten innerhalb der Langzeitsicherheitsanalyse von Endlagern haben einige Länder bereits erkannt. Verschiedene Projektgruppen ermitteln abgesicherte Daten und identifizieren Datenlücken, um eine konsistente thermodynamische Datenbasis aufzustellen. Für einige Actiniden (Th, U, Np, Pu, Am) und Spaltprodukte (Tc, Zr, Ni, Se) hat ein Expertenkreis der Nuclear Energy Agency (NEA) als einer Institution der Organisation for Economic Co-operation and Development (OECD) eine international anerkannte Referenzdatenbasis entwickelt und fortlaufend erweitert und aktualisiert. Durch hohe Qualitätsansprüche ist diese Datenbasis sehr restriktiv und mithin für umfassende Sicherheitsanalysen unvollständig. Auf dem Gebiet nicht-radioaktiver Stoffe sind entsprechende Arbeiten derzeit von der International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC) initiiert. Für die Anwendung thermodynamischer Daten im Rahmen spezifischer Endlagerprojekte wurden u. a. in den USA und in der Schweiz thermodynamische Datenbasen zusammengestellt, vervollständigt und an die jeweiligen Endlagerprojekte angepasst.

In Deutschland wurde eine einheitliche und verbindlich zu nutzende thermodynamische Referenzdatenbasis für die Anwendung in Endlager- und Sanierungsprojekten bisher nicht erarbeitet. Eine solche Referenzdatenbasis ist jedoch – unabhängig von den konkret betrachteten geologischen Formationen – die Grundvoraussetzung für vergleichbare und nachvollziehbare Ergebnisse thermodynamischer Modellrechnungen.

Derzeit können die für Endlagersicherheitsforschungen zur Verfügung stehenden thermodynamischen Datenbasen in Deutschland nur erheblich eingeschränkt eingesetzt werden. Gründe hierfür sind vor allem:

- Mangelnde Vollständigkeit bezüglich der Haupt- und Spurenelemente
- Inkonsistenz von berücksichtigten Spezies und zugehörigen Bildungskonstanten
- Begrenzte Variationsbereiche von intensiven Größen (Temperatur, Druck)
- Einschränkungen bezüglich der Lösungszusammensetzungen (Ionenstärke)

Die in den internationalen und meisten nationalen Datenbasisprojekten ausgewählten thermodynamischen Daten beruhen auf der „Specific Ion Interaction Theory“ (SIT) [CIA1980] zur Beschreibung von Aktivitätskoeffizienten. Deren Gültigkeitsbereich ist jedoch limitiert und erstreckt sich nicht auf alle in Deutschland diskutierten Endlagerformationen. Insbesondere Berechnungen von Lösungsgleichgewichten in geogenen, hochsalinaren Lösungen, wie sie in Endlagern in Salzformationen auftreten können, er-

fordern andere Ansätze. Besonders breite Anwendung findet das sogenannte Pitzer-Modell [PIT1991]. Die für dieses komplexe Modell benötigten Parameter wurden bisher nur für einige Radionuklide, Schwermetalle und andere endlagerrelevante Elemente abgeleitet. Derzeit existiert für die praktische Anwendung keine Datenbasis mit einem vollständigen und konsistenten Satz an Ion-Ion-Wechselwirkungsparametern im Rahmen des Pitzer-Modells.

Ein weiterer Aspekt ist die mangelnde Vollständigkeit bestehender thermodynamischer Datenbasen, welche oftmals nur für ein eng umgrenztes Anwendungsfeld erstellt werden und für thermodynamische Modellrechnungen im Kontext von konkreten Endlager- und Altlasten-Projekten nicht allgemein anwendbar sind. Ferner besteht das Risiko, dass mit einer Sicherheitsanalyse beauftragte Institutionen und Arbeitsgruppen die in kommerziellen Modellierungscodes implementierten Datenbasen direkt und ungeprüft übernehmen. Fehlende Daten könnten zudem unkritisch aus Literaturquellen bezogen werden, auch wenn diese auf nicht hinreichend abgesicherten experimentellen Daten basieren und im besten Fall als erste Abschätzungen einzustufen sind. Tatsächlich zeigt sich in der Praxis, dass oft mit heterogenen thermodynamischen Daten gearbeitet wird, ohne Qualitätssicherung und interne Konsistenz der Daten. Eine Kontrolle solcher Modellrechnungen und somit eine Aussage über ihre Zuverlässigkeit ist in aller Regel nicht möglich, da die verwendete Datenbasis ein Unikat darstellt, dass nach einigen Jahren oft nicht einmal in der Institution, die die fraglichen Rechnungen ursprünglich durchführte, nachvollziehbar ist. Inwieweit die Rechnungen im Einzelfall überhaupt auf einer dem untersuchten Problem adäquaten Datenbasis beruhen, ist in solchen Fällen nachfolgend oft nicht zu bewerten. Die mangelhafte Vergleichbarkeit von thermodynamischen Modellrechnungen verschiedener Institutionen und Forschungsgruppen sind im Sinne einer zuverlässigen Sicherheitsanalyse jedoch völlig inakzeptabel.

Die mit thermodynamischen Modellrechnungen für Langzeitsicherheitsanalysen für die Endlagerung von nuklearen Abfällen in Deutschland befassten Institutionen haben die Notwendigkeit einer einheitlichen und konsistenten thermodynamischen Referenzdatenbasis erkannt und gemeinsam eine Vorgehensweise zur Verwirklichung eines solchen Projekts entwickelt. Aufgrund des gemeinsamen Interesses an der Endlagerproblematik orientieren sich die weiteren Ausführungen weitgehend an den entsprechenden Aspekten, sind aber ohne Weiteres auch auf andere aktuelle geochemische Fragestellungen, wie z. B. die Altlastensanierung, Geothermie oder CO₂-Sequestrierung übertragbar.

1.2 Philosophie und Nutzen von THEREDA

Die Vorteile und positiven Errungenschaften von existierenden Datenbasen, wie der NEA-Datenbasis (NEA-TDB), sollen übernommen und Anpassungen hinsichtlich der Anwendung auf hochsalinare Systeme vorgenommen werden. Zu den positiven Aspekten der NEA-TDB zählt zweifelsohne der hohe Qualitätsstandard der darin enthaltenen Daten. Dieser konnte durch hohe Anforderungen erreicht werden, die in den Richtlinien der NEA-TDB festgeschrieben sind, welche wo immer möglich übernommen werden sollen.

Dieser hohe Qualitätsstandard der NEA-TDB bewirkte jedoch, dass infolge sehr stringenter Anforderungen nicht alle für die praktische Anwendung notwendigen Daten aufgenommen wurden. Mit THEREDA wird daher eine anwendungsorientierte Datenbasis angestrebt, welche alle für Langzeitsicherheitsanalysen benötigten Daten erfasst. Dazu werden sowohl abgesicherte Werte als auch Schätzwerte übernommen, letztere mit einer entsprechend niedrigen Qualitätsstufe. Jedem Einzeleintrag in der Datenbasis wird ein solcher Qualitätsstatus zugeordnet. Damit wird zwar nicht die Heterogenität der Datenqualität vermindert, aber die Zuverlässigkeit und Transparenz der Modellrechnungen kann durch eine entsprechende Dokumentation besser überprüft werden. Werte mit relativ großen (dokumentierten) Unsicherheiten können zudem in ihrer Auswirkung mittels Sensitivitäts- und Unsicherheitsanalysen geprüft werden.

Wesentlich für die Erstellung dieser Datenbasis ist eine enge Kooperation zwischen den Experten, die die thermodynamischen Daten experimentell erarbeiten oder nach kritischer Evaluierung auswählen, und den Nutzern dieser Daten. Dabei werden festgelegte Standards für Qualität der Daten und Dokumentation zugrunde gelegt. Die Details hierzu sind im Kapitel 3 „Richtlinien zur Datenauswahl“ zusammengefasst.

Thermodynamische Daten, Wechselwirkungsparameter und Auswertalgorithmen werden in einem einheitlichen und für die Verarbeitung durch Computerprogramme langfristig lesbaren Format gespeichert und verfügbar gemacht. Ein Kreis von Experten soll sowohl die Datenbasis als auch die zugehörige Datenbank über den Zeitraum ihrer Erstellung hinaus pflegen und erweitern.

Als Fortschritte gegenüber bestehenden Datenbasen sind zu nennen:

- Anwendbarkeit auf alle in Deutschland diskutierten Endlageroptionen und Wirtsgesteine (niedrig- und hochsalinare Systeme)

- Einführung von Schätzwerten für Gleichgewichtskonstanten und für Ion-Ion-Wechselwirkungsparameter, welche die Datenbasis im Falle von fehlenden experimentellen Daten vervollständigen
- Ein umfassendes System für die interne Qualitätssicherung, das die Überprüfung jedes Datums sowie die Durchführung von Testrechnungen dokumentiert
- Angaben von Qualitätskriterien, anhand derer nicht hinreichend abgesicherte experimentelle Daten und Schätzwerte, welche jedoch für Modellrechnungen erforderlich sind, beurteilt und ggf. ausgeschlossen werden können
- Markierung von Daten, die für Modellrechnungen in der Regel nicht relevant sind, wie z. B. thermodynamisch korrekte Daten für stabile Festphasen, die jedoch aus kinetischen Gründen nicht löslichkeitsbestimmend sind
- Interne Konsistenz verschiedener Parameterdateien, welche an die jeweiligen Aufgabenstellung angepasst aus dem ebenfalls in sich konsistenten Gesamtdatenbestand extrahiert werden können
- Im Zweifel Bevorzugung von Daten, die aus Löslichkeits- und Gleichgewichtsmessungen gewonnen werden.

Der Gewinn für künftige Langzeitsicherheitsanalysen besteht in Folgendem:

- Als Ergebnis des Projekts liegt eine einheitliche, umfassende und konsistente thermodynamische Datenbasis vor, die vergleichbare Berechnungen thermodynamischer Gleichgewichte ermöglicht.
- Durch die umfassende Dokumentation von experimentellen Basisdaten und Auswertelgorithmen werden Fehlerabschätzungen und -fortpflanzungen möglich. Diese sind unverzichtbar für Unsicherheits- und Sensitivitätsanalysen in den Langzeitsicherheitsanalysen.
- Die Datenbasis schafft wesentliche Voraussetzungen für die vermehrte und belastbarere Einbeziehung des reaktiven Stofftransports in Langzeitsicherheitsanalysen anstelle oder zusätzlich zu der bisher üblichen Verwendung starrer Löslichkeitsgrenzen und Verteilungskoeffizienten.

Ein weiterer Wert der Datenbasis besteht darin, dass Lücken, die nicht durch bisherige experimentelle und theoretische Erkenntnisse geschlossen werden können, erkannt

und dementsprechend Prioritäten für zukünftige experimentelle Untersuchungen festgelegt werden können.

1.2.1 Avisierte Anwender

Hauptzielgruppe von THEREDA sind Personen und Institutionen, welche in die Konzeption, die Errichtung und den späteren Betrieb inklusive Monitoring eines nuklearen Endlagers in Deutschland eingebunden sind. Dies kann sowohl vonseiten des Gesetzgebers, des Betreibers oder von interessierten gesellschaftlichen Gruppen erfolgen. Da der durch THEREDA abgedeckte Bereich an Elementen, Randbedingungen und Daten auch für viele nicht-nukleare Entsorgungsproblematiken interessant ist, wird zudem mit einer Nutzung auch auf diesem Gebiet gerechnet. Wünschenswert wäre THEREDA als verpflichtende Grundlage bei öffentlichen Aufträgen, zumindest im Rahmen der Endlagerung toxischer Abfälle.

Avisierte Anwender sind:

- Ministerien (aus Bund und Ländern) mit Bezug zu Wirtschaft, Energie oder Umwelt
- Kommunen, welche durch ein nukleares Endlager, Altlasten des Uranerzbergbaus oder andere Deponien betroffen sind
- Wirtschaftsunternehmen (z. B. Betreiber von Kernkraftwerken oder Deponien)
- Ingenieurbüros, welche den Institutionen und der Industrie zuarbeiten
- Universitäten, Hochschulen und Forschungseinrichtungen

1.2.2 Verfügbarkeit der Datenbasis

Die Datenbasis wird in zwei Ausprägungen zur Verfügung gestellt werden:

1. Veröffentlichte Parameterdateien, in der keine Manipulation im Datenbestand möglich und nur verbindliche Daten enthalten sind
2. Die eigentliche Datenbasis mit allen Möglichkeiten für Testrechnungen und Vergleiche und mit allen Datensätzen und Dokumentationen, die für die Aktualisierung und Erweiterung notwendig sind

Die veröffentlichten Parameterdateien werden in einem festen Zyklus von 6 Monaten erstellt und über das Portal www.THEREDA.de zur Verfügung gestellt. Sie enthalten einen konsistenten, geprüften Satz thermodynamischer Daten, welcher dem aktuellen Inhalt der Datenbank entspricht. Der Umfang kann jedoch weit über die vom Nutzer benötigten Daten hinausgehen. Der Anwender kann alternativ oder parallel hierzu durch interaktive Abfragen über das nachfolgend vorgestellte Portal auf die komplette interne Datenbasis gezielt zugreifen (vgl. Kapitel 7 „Datenausgabe“). Die Abfrage einzelner Kriterien des Anwendungsbereiches zur Erstellung einer solchen, auf spezielle Bedürfnisse angepassten, Parameterdatei oder nach definierten Einzeldaten erfolgt menügesteuert. Die Verwendung einzelner Daten oder aus dem Datenbestand von THEREDA durch den Anwender selbst zusammengestellter Parameterdateien liegt dann jedoch in der Verantwortung des Anwenders selbst.

Begleitend zur Datenbasis existiert die Homepage www.THEREDA.de. Dieses Portal ermöglicht einerseits Nutzern den Zugang zur Datenbasis, andererseits dient es als Informations- und Diskussionsplattform. Datenbasis, zugehörige Datenbank und Homepage unterliegen ständigen Anpassungen. Damit diese Anpassungen auch im Sinne der Nutzer als Verbesserungen aufgefasst werden, sind Kommentare und Anregungen ausdrücklich erbeten. Das Portal stellt dafür geeignete Mittel zur Verfügung. Über ein hierarchisches Nutzerkonzept können dafür verschiedene Nutzergruppen mit unterschiedlichen Interaktionsmöglichkeiten definiert werden. Die Vorteile dieser WWW-basierten Implementierung von THEREDA lassen sich dabei folgendermaßen zusammenfassen:

- Der Zugriff auf die Datenbasis wird signifikant vereinfacht, da keine lokalen Installationen der Datenbank bei den Nutzern mehr notwendig sind (inklusive eventuell nötiger Software für einen Datenbankserver) und ein standardmäßiger WWW-Browser ausreicht. Der Nutzerkreis und die Zugangsmöglichkeiten werden aufgrund der geringen Anschlussvoraussetzungen damit deutlich erhöht.
- Probleme durch unterschiedliche Softwareversionen (z. B. MS Access 97, MS Access 2000 oder MS Access XP) entfallen, ebenso Probleme aufgrund länderspezifischer Installationen.
- Eine Internetversion gestattet über geeignete Schnittstellen zur Nutzerautorisierung einen abgestuften Zugriff auf Daten. Zudem bietet sich die Möglichkeit einer Dateneingabe durch entsprechend qualifizierte (und vorab autorisierte) externe Experten.

- Durch die zentrale Vorhaltung einer einzigen Datenbankversion wird die Wartung der Datenbank deutlich vereinfacht und damit effizient gestaltet. Ebenso wird die angestrebte Langlebigkeit der Datenbank bezüglich Administration und Datenpflege unterstützt.
- Durch Spiegelung der kompletten Datenbank auf mehreren Servern wird eine hohe Ausfallsicherheit realisiert.

Auf weitere Details wird im Kapitel 7 „Datenausgabe“ eingegangen.

1.3 Projektstruktur und Kontakte

Die skizzierten Aufgaben werden seit Herbst 2002 im „Arbeitskreis Thermodynamische Standarddatenbasis (ATS)“ angegangen. Die bereits vorhandene Kompetenz der ATS-Partner aus den Bereichen Endlagerforschung, Untertagedeponierung und Altlastensanierung wird seither zusammengeführt und soll langfristig gesichert werden. Internationale Erfahrungen werden berücksichtigt.

Seit Juli 2006 läuft das mit vorerst 3-jähriger Laufzeit von BMBF, BMWi und BMU geförderte Projekt „THEREDA“ (Thermodynamische Referenzdatenbasis). Das Projekt zielt darauf ab, Langzeitsicherheitsanalysen mittel- bis langfristig zuverlässiger, vergleichbarer, belastbarer und nachvollziehbarer zu machen.

Momentan sind fünf Institutionen, welche gleichzeitig den „Arbeitskreis Thermodynamische Standarddatenbasis (ATS)“ bilden, im Rahmen von THEREDA aktiv:

- Forschungszentrum Karlsruhe, Institut für Nukleare Entsorgung (FZK-INE)
- Gesellschaft für Anlagen- und Reaktorsicherheit mbH (GRS)
- Forschungszentrum Dresden-Rossendorf, Institut für Radiochemie (FZD-IRC)
- TU Bergakademie Freiberg, Institut für Anorganische Chemie (TU-BAF)
- AF-Colenco AG, Abteilung Grundwasserschutz und Entsorgung (AFC)

1.4 Danksagung

Dieses Projekt wird gemeinsam gefördert vom Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF), dem Bundesministerium für Wirtschaft und Technologie (BMWi) und

dem Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit (BMU). Die projektbegleitende Betreuung erfolgte durch den Projektträger Forschungszentrum Karlsruhe, Bereich Wassertechnologie und Entsorgung (WTE).

Wesentliche Beiträge zu THEREDA wurden in der ersten Phase durch die folgenden Wissenschaftler erbracht:

- FZK-INE: Christian Marquardt, Volker Neck, Marcus Altmaier, Bernhard Kienzler
- GRS: Sven Hagemann, Helge Moog, Horst-Jürgen Herbert, Thomas Willms, Tina Schrage
- FZD-IRC: Vinzenz Brendler, Anke Richter, Sven Gester
- TU-BAF: Wolfgang Voigt, Georgia Wollmann
- AFC: Stefan Wilhelm

2 Grundlegende Konventionen und Strukturen

2.1 Datentypen

Der Datenbestand setzt sich aus verschiedenen Kategorien zusammen. Der Hauptteil der Datenbank umfasst die numerischen Werte für thermodynamische Daten wie Gleichgewichtskonstanten, Enthalpien, Entropien oder Wärmekapazitäten. Hierbei wird zwischen reaktionsbezogenen Größen und komponentenbezogenen Größen (Bildungsdaten) unterschieden. Generell beziehen sich die ausgewählten Daten auf eine Temperatur von 289,15 K und einen Druck von 101 325 Pa. Temperaturfunktionen der Daten werden ebenfalls in der Datenbank abgelegt; siehe hierzu auch Teil 5 des Handbuchs „Technische Grundlagen der Datenbank“.

Prinzipiell können beliebig viele Phasen in THEREDA verwaltet werden. Derzeit werden Daten für Konstituenten der Gasphase und der wässrigen Phase gespeichert sowie für eine große Zahl von Festphasen.

Ein weiterer Teil enthält die Parameter, welche Wechselwirkungen zwischen Komponenten in Mischphasen und deren Einfluss auf die Aktivitätskoeffizienten beschreiben. Solche Wechselwirkungen können vielfältiger Art sein. Am bekanntesten sind sicher die Ion-Ion-Wechselwirkungen in wässrigen Lösungen und die Wechselwirkungen in nichtidealen festen Mischphasen, es existieren jedoch auch Modelle zu Wechselwirkungen in nichtidealen Gasen oder Mischungen aus verschiedenen organischen Flüssigkeiten, um nur zwei weitere Beispiele zu benennen.

Eine relativ kleine Anzahl von Datensätzen dient der näheren Beschreibung der verschiedenen chemischen Elemente und der daraus gebildeten Verbindungen, z. B. Minerale oder in Wasser gelöste Ionen. Hierunter fallen u. a. chemische Symbole, Bezeichner, Atommassen, elektrische Ladungen oder Kristallformen.

Alle numerischen Werte stammen letztlich aus wissenschaftlichen Veröffentlichungen. Die zugeordneten bibliographischen Informationen werden in der Datenbank ebenfalls hinterlegt.

Andere Informationen, die gespeichert werden, betreffen unter anderem die Editoren, die Verfolgung von Datenbankänderungen, Maßnahmen zur Qualitätssicherung, Infor-

mationen zu Testrechnungen, Dokumentationen der Datenauswahl. Diese stellen mit- hin Metadaten dar.

Im Folgenden werden die bibliographischen Daten, die nichtnumerischen Hilfsdaten und die Metadaten aus der Betrachtung ausgenommen, weitere Details hierzu finden sich im Teil 5 des Handbuchs „Technische Grundlagen der Datenbank“.

2.1.1 Einzelkomponentenbezogene Datensätze

Für alle Phasenkonstituenten werden die thermodynamischen Bildungsdaten an- gegeben. Diese Angaben ermöglichen eine direkte Anwendung in entsprechenden ge- ochemischen Rechenprogrammen, den sogenannten Gibbs Free Energy Minimizer Codes. Andererseits können aus diesen Daten auch Gleichgewichtskonstanten (siehe Kapitel 2.1.2) berechnet werden, die wiederum in einer anderen Serie von geochemi- schen Rechenprogrammen zum Einsatz kommen.

Zusätzlich zu diesen Bildungsdaten werden noch Volumendaten in die Datenbank auf- genommen, und zwar für Festphasen das molare Standardvolumen. Es besteht zudem die prinzipielle Möglichkeit, für gelöste Spezies das partielle molare Standardvolumen abzulegen.

Folgende Daten sind in der Datenbank enthalten:

- $\Delta_f G_m^\circ$ molare Gibbs'sche Standardbildungsenthalpie
- $\Delta_f H_m^\circ$ molare Standardbildungsenthalpie
- S_m° molare Standardentropie
- $C_{p,m}^\circ$ molare Standardwärmekapazität
- V° molares Standardvolumen (Festphasen) bzw. partielles molares Standard- volumen (gelöste Spezies)

2.1.2 Reaktionsbezogene Datensätze

Viele bewährte geochemische Rechenprogramme arbeiten auf der Basis von Gleich- gewichtskonstanten ($\log K^\circ$), oft als Law-of-Mass-Action Codes bezeichnet. Für diese

wäre die Angabe von Gleichgewichtskonstanten und deren Temperaturfunktionen ausreichend. Die Voraussetzung für eine solche Anwendung von Gleichgewichtskonstanten ist – und das ist eine der Prämissen von THEREDA – dass die Daten intern konsistent sind. Löslichkeitskonstanten als wichtiger Vertreter von Gleichgewichtskonstanten können einerseits direkt aus Löslichkeitsexperimenten abgeleitet sein oder aus thermodynamischen Bildungsdaten (siehe Kapitel 2.1.1) berechnet werden. Andererseits werden in der Literatur häufig thermodynamische Reaktionsdaten angegeben anstelle von thermodynamischen Bildungsdaten. Um auch, wenn nötig, aus diesen Reaktionsdaten Gleichgewichtskonstanten berechnen zu können, werden sie in THEREDA ebenfalls mit aufgenommen.

Zu den reaktionsbezogenen thermodynamischen Daten in THEREDA zählen daher:

- $\log K^\circ$ Gleichgewichtskonstante im Standardzustand
- $\Delta_r G_m^\circ$ molare Gibbs'sche Standardreaktionsenthalpie
- $\Delta_r H_m^\circ$ molare Standardreaktionsenthalpie
- $\Delta_r S_m^\circ$ molare Standardreaktionsentropie
- $\Delta_r C_{p,m}^\circ$ molare Standardwärmekapazität der Reaktion

2.1.3 Parameter für Wechselwirkungsmodelle

Im Fall der wässrigen Lösungen beruhen die in den internationalen und in den meisten nationalen Datenbankprojekten ausgewählten thermodynamischen Daten auf der „Specific Ion Interaction Theorie“ (SIT) zur Beschreibung von Aktivitätskoeffizienten [CIA1980]. Deren Gültigkeitsbereich erstreckt sich nicht auf alle zu betrachtenden potenziellen Endlagerformationen in Deutschland. Für geochemische Rechnungen in hochkonzentrierten Lösungen wird derzeit üblicherweise auf den „Ion Interaction Approach“ [PIT1991], oft auch nur kurz Pitzer-Modell genannt, zurückgegriffen. Für beide Modelle werden in THEREDA Wechselwirkungsparameter gespeichert:

- SIT-Koeffizienten $\epsilon_{i,j}$
- Pitzer-Parameter
 Binäre Parameter: $\alpha_1, \alpha_2, \beta^{(0)}_{ij}, \beta^{(1)}_{ij}, \beta^{(2)}_{ij}, C^\phi_{ij}, \lambda_{n,i}$
 Ternäre Parameter: $\theta_{ij}, \psi_{ijk}, \zeta_{ijn}, \mu_{nnn}$

Ternäre Pitzer-Parameter können dabei mit und ohne Berücksichtigung höherer elektrostatischer Terme abgelegt werden. Ebenso können die im Pitzer-Modell integrierten Wechselwirkungen mit neutralen gelösten Phasenkonstituenten berücksichtigt werden.

Die notwendigen Temperaturfunktionen all dieser Daten werden ebenfalls in der Datenbank abgelegt; siehe hierzu auch Teil 5 des Handbuchs „Technische Grundlagen der Datenbank“.

THEREDA ist so aufgebaut, dass ebenso Datensätze zu weiteren Wechselwirkungstypen, namentlich für feste Lösungen, abgelegt und verarbeitet werden können. Sobald von dieser Fähigkeit Gebrauch gemacht werden wird, werden entsprechende Ergänzungen in dieses Handbuch sowie die betreffenden Kapitel weiterer Handbücher eingearbeitet.

2.2 Hilfsdatensätze und Konventionen

Zu den Hilfsdatensätzen gehören physikalische Konstanten und Molmassen der Elemente, welche im Anhang zu diesem Teil des Handbuchs tabelliert sind (Handbuch, Tabelle A-1 und A-2). Die für THEREDA getroffenen Konventionen werden nachfolgend beschrieben:

$\Delta_f G^\circ_m$ und $\Delta_f H^\circ_m$

Die molaren Gibbs'schen Standardbildungsenthalpien ($\Delta_f G^\circ_m$) und die molaren Standardbildungsentropien ($\Delta_f H^\circ_m$) kristalliner und gasförmiger Elemente (Edelgase, $H_2(g)$, $O_2(g)$, $N_2(g)$ etc.) sind per Definition / Konvention fixiert auf:

$$\Delta_f G^\circ_m = 0 \text{ und } \Delta_f H^\circ_m = 0 \quad (2.1)$$

H⁺-Ionen

Die thermodynamischen Daten für gelöste Spezies basieren auf folgender Konvention für H⁺-Ionen:

$$\Delta_f G^\circ_m = 0, \Delta_f H^\circ_m = 0, S^\circ_m = 0 \text{ und } C^\circ_{p,m} = 0 \quad (2.2)$$

Redoxreaktionen

Aus den Definitionen und Konventionen für das gelöste H^+ -Ion und für $H_2(g)$ ergibt sich folgende grundlegende Konvention für Redoxreaktionen:



$$\log K^\circ = 0, \Delta_r G^\circ_m = 0 \text{ und } \Delta_r H^\circ_m = 0 \quad (2.4)$$

Wechselwirkungsparameter:

SIT-Koeffizienten für die Wechselwirkung zwischen gleichsinnig geladenen Ionen oder zwischen Neutralspezies n und einem Ion i werden meist gleich Null gesetzt [GUI/FAN2003], eine Ausnahme stellt hier z. B. gelöstes CO_2 dar.

Pitzer-Parameter α_i werden in der Regel nicht berechnet sondern bei konstanten Werten $\alpha_1 = 2$ und $\alpha_2 = 0$ fixiert, in Ausnahmefällen, wie z. B. einigen 2:2-Elektrolyten auch bei $\alpha_1 = 1.4$ in Kombination mit $\alpha_2 = 12$ [PIT1991].

Für Ionen, die lediglich als Spurenkomponenten in den untersuchten Systemen vorliegen, z. B. NpO_2^+ in NaCl-Lösung [NEC/FAN1995], [FAN/NEC1995], können strenggenommen keine binären Pitzer-Parameter separat bestimmt werden. Die angegebenen binären Parameter $\beta^{(0)}(NpO_2^+, Cl^-)$ und $C^\phi(NpO_2^+, Cl^-)$ lassen sich nicht von den ternären Parametern $\theta(NpO_2^+, Cl^-)$ und $\psi(NpO_2^+, Na^+, Cl^-)$ separieren. Letztere sind in diesem Fall in den entsprechenden binären Parametern mit enthalten, d. h., die Parameter $\theta(NpO_2^+, Cl^-)$ und $\psi(NpO_2^+, Na^+, Cl^-)$ werden per Konvention gleich null gesetzt. Analoge Fälle existieren in der Regel bei Pitzer-Parametern für kationische und anionische Metallionkomplexe, von denen generell keine binären Lösungen hergestellt werden können.

2.3 Elemente und Phasen

THEREDA enthält thermodynamische Daten zu Spezies in wässriger Lösung, in der Gasphase (mit H_2 , O_2 , CO_2 und H_2O als möglichen Bestandteilen) und in den verschiedenen festen Phasen (reine Festphasen und feste Lösungen). Die Zusammensetzung sowohl der gelösten und gasförmigen Spezies als auch der reinen festen

Phasen basiert dabei auf chemischen Elementen, genauer gesagt auf Bildungsreaktionen aus jeweils eindeutig zugeordneten Basisspezies (Tab. 2.2 im Anhang). Feste Lösungen bestehen aus zwei oder mehr Endgliedern, die zuvor als Festphasen mit stöchiometrisch eindeutiger Zusammensetzung definiert wurden. Für die Formulierung von Redoxreaktionen wird zusätzlich noch das (hydratisierte) Elektron EA einbezogen, dessen Basisspezies mit $H_2(g)$ vereinbart wurde.

Die nachfolgenden Elemente sind expliziter Bestandteil der THEREDA-Aktivitäten. Dazu kommen logischerweise noch Sauerstoff (O) und Wasserstoff (H) als wesentliche Komponenten fast aller Spezies (beide sind daher nicht separat aufgeführt) und insbesondere des Lösungsmittels Wasser. Die Elemente werden jeweils in allen für Endlagerstandorte relevanten Oxidationsstufen erfasst. In der ersten Projektphase konzentrierten sich die Arbeiten zu Datensichtung, -bewertung und -auswahl auf die unterstrichenen Elemente.

Matrix:

- Lösungsbestandteile im Salz mit den Elementen Na, K, Mg, Ca, Cl, S, C
- Zement-Phasen mit den wesentlichen Elementen Ca, Al, Si (und deren Reaktionsprodukte mit salinaren Lösungen)
- Tongestein (Alumosilikate und Verwitterungsprodukte) mit den wesentlichen Elementen Al, Si, K, Fe

Komponenten der häufigsten Laborsysteme:

- NO_3^- , ClO_4^- mit den Elementen N und Cl

Actiniden, Spalt- und Aktivierungsprodukte:

- Pa, Th, U, Np, Pu, Cm, Am
- Sm, I, Se, Cs, Rb, Sr, Ni, Tc, Zr, Sb, Eu, Co, Fe, Ra, Nb, Mo, Pd, Ag

Zircalloy (Umkleidung der Brennstäbe) & Containermaterial:

- Fe, Zr und Legierungselemente (Sn, Ni, Cr, Nb)

Toxische Schwermetalle und andere Noxen:

- Zn, Cr, Co, Ni, Cu, Cd, Hg, Pb, As

Elemente, die nicht in dieser Liste enthalten sind, können bei Bedarf und Ressourcenzuweisung später ebenfalls aufgenommen werden.

Als Basisspezies werden in der Regel diejenigen Spezies aufgenommen, die experimentell am einfachsten fassbar sind und deren Eigenschaften (Gibbs'sche Bildungsenthalpie) auf kürzestem Wege aus experimentellen Daten zu gewinnen sind, siehe hierzu Tab. 2.2 im Anhang. Für einige experimentell bestimmte Größen ist es jedoch unzweckmäßig (z. B. bei verschiedenen Redoxreaktionen), diese primären Basisspezies zu verwenden. Hier werden daher sekundäre Basisspezies definiert, welche jedoch wiederum durch eine eindeutige Bildungsreaktion aus primären Basisspezies beschreibbar sein müssen. Beispiele hierfür sind U^{4+} oder $Th(OH)_4(aq)$. Alle anderen Spezies werden über Bildungsreaktionen ausschließlich aus primären und/oder sekundären Basisspezies gebildet. Die Gesamtmenge aller Spezies bilden die Phasenkonstituenten der wässrigen Phase („Spezies“).

2.4 Physikalische und chemische Randbedingungen

Basierend auf den gegenwärtig diskutierten Optionen für das Wirtsgestein eines potentiellen nuklearen Endlagers in Deutschland ergeben sich folgende drei wahrscheinliche Hauptanwendungsprofile, deren nähere Eingrenzung in der nachfolgenden Tabelle erfolgt: Tongestein, Kristallin und Salz. Nutzer können sich für spezifische Anforderungen innerhalb dieser Profile eigene Parameterdateien erzeugen. Falls zukünftig bedingt durch Anforderungen aus dem nicht-nuklearen Bereich von Über- und Untertagedepotien erhöhter Bedarf an entsprechend konfektionierten Parameterdateien hinzukommt, ist eine prinzipielle Erweiterung des Konzepts in diese Richtung (z. B. Böden, quartäre Sedimente etc.) möglich.

Tab. 2.1 Definition und Begrenzung von Anwendungsprofilen für THEREDA
[ALT/BRE2004]

Profil	Tongestein bzw. Gestein unter Tonüberdeckung	Kristallin	Salz
Temperatur	20 °C – 90 °C	20 °C – 90 °C	0° C – 120 °C (bis 200 °C)
Salinität	I = 0,1 – 0,5 molal (Ton) I bis 3.9 molal (andere Gesteine)	I = 0,01 – 0,4 molal	I bis 6 molal (NaCl) I bis 15 molal (MgCl ₂)
pH	6,9 – 8,2	5,5 – 8,5	nicht gepuffert
Eh	ca. -185 mV	+50 bis -580 mV	nicht gepuffert

Aus Tab. 2.1 ist ersichtlich, dass der Anwendungsbereich über weite physikalische und chemische Bereiche variiert. Zusätzlich führt die Verwendung von Zement bzw. zementbasierten Materialien als technisches Barrierenmaterial zu sehr hohen pH-Werten bis 12,5. Mikrobielle Tätigkeit und die dadurch bedingte Freisetzung von CO₂ können ohne zusätzliche technische Maßnahmen zu einer Versauerung des chemischen Milieus führen.

In THEREDA besteht die auch Möglichkeit, verschiedene Druckfunktionen für Parameter zu hinterlegen. Davon wird momentan jedoch nicht Gebrauch gemacht, da in den wenigsten Fällen wirklich konsistente Datensätze vorliegen, insbesondere nicht für ternäre und höhere Systeme mit Relevanz für nukleare Endlager.

2.5 Anhang

Tab. 2.2 In THEREDA berücksichtigte Elemente und deren Molmassen nach [WIE2006] sowie die zugeordneten primären Basisspezies (kursiv: bisher noch nicht implementiert) in THEREDA-Nomenklatur, geordnet nach Kernladungszahl

#	Element	Symbol	Molmasse	Basisspezies
0	Electron	EA	0.00054857990943	H ₂ (g)
1	Hydrogen	H	1.00794	H<+>
2	Helium	He	4.002602	He(g)
3	Lithium	Li	6.941	Li<+>
4	Beryllium	Be	9.012182	Be<2+>
5	Boron	B	10.811	B(OH) ₃ <0>
6	Carbon	C	12.0107	CO ₃ <2->
7	Nitrogen	N	14.0067	NO ₃ <->
8	Oxygen	O	15.9994	H ₂ O(l)
9	Fluorine	F	18.9984032	F<->
10	Neon	Ne	20.1797	Ne(g)
11	Sodium	Na	22.98976928	Na<+>
12	Magnesium	Mg	24.305	Mg<2+>
13	Aluminium	Al	26.9815386	Al(OH) ₄ ⁻
14	Silicon	Si	28.0855	Si(OH) ₄ <0>
15	Phosphorus	P	30.973762	PO ₄ <3->
16	Sulfur	S	32.065	SO ₄ <2->
17	Chlorine	Cl	35.453	Cl<->
18	Argon	Ar	39.948	Ar(g)
19	Potassium	K	39.0983	K<+>
20	Calcium	Ca	40.078	Ca<2+>
22	Titanium	Ti	47.867	Ti(OH) ₄ <0>
24	Chromium	Cr	51.9961	CrO ₄ <2->
25	Manganese	Mn	54.938045	Mn<2+>
26	Iron	Fe	55.845	Fe<2+>
27	Cobalt	Co	58.933195	Co<2+>
28	Nickel	Ni	58.6934	Ni<2+>
29	Copper	Cu	63.546	Cu<2+>
30	Zinc	Zn	65.409	Zn<2+>
32	Germanium	Ge	72.64	GeO ₄ <4->
33	Arsenic	As	74.9216	AsO ₄ <3->
34	Selenium	Se	78.96	SeO ₄ <2->
35	<i>Bromine</i>	<i>Br</i>	<i>79.904</i>	<i>Br<-></i>
36	<i>Krypton</i>	<i>Kr</i>	<i>83.798</i>	<i>Kr(g)</i>

Tab. 2.2 In THEREDA berücksichtigte Elemente und deren Molmassen nach [WIE2006] sowie die zugeordneten primären Basisspezies (kursiv: bisher noch nicht implementiert) in THEREDA-Nomenklatur, geordnet nach Kernladungszahl [Fortsetzung]

#	Element	Symbol	Molmasse	Basisspezies
37	Rubidium	Rb	85.4678	Rb<+>
38	Strontium	Sr	87.62	Sr<2+>
40	Zirconium	Zr	91.224	Zr<4+>
41	<i>Niobium</i>	<i>Nb</i>	<i>92.9064</i>	<i>NbO4<3-></i>
42	<i>Molybdenum</i>	<i>Mo</i>	<i>95.94</i>	<i>MoO4<2-></i>
43	Technetium ^a	Tc	98.9063	TcO4<->
46	<i>Palladium</i>	<i>Pd</i>	<i>106.42</i>	<i>Pd<2+></i>
47	<i>Silver</i>	<i>Ag</i>	<i>107.8682</i>	<i>Ag<+></i>
48	Cadmium	Cd	112.411	Cd<2+>
50	<i>Tin</i>	<i>Sn</i>	<i>118.71</i>	<i>Sn<2+></i>
51	<i>Antimony</i>	<i>Sb</i>	<i>121.76</i>	<i>Sb(OH)3<0></i>
52	<i>Tellurium</i>	<i>Te</i>	<i>127.6</i>	<i>TeO3<2-></i>
53	Iodine	I	126.90447	I<->
54	<i>Xenon</i>	<i>Xe</i>	<i>131.293</i>	<i>Xe(g)</i>
55	Caesium	Cs	132.9054519	Cs<+>
56	Barium	Ba	137.327	Ba<2+>
58	Cerium	Ce	140.116	Ce<3+>
60	Neodymium	Nd	144.242	Nd<3+>
62	Samarium	Sm	150.36	Sm<3+>
80	Mercury	Hg	200.59	Hg<2+>
81	<i>Thallium</i>	<i>Tl</i>	<i>204.3833</i>	<i>TlOH<0></i>
82	Lead	Pb	207.2	Pb<2+>
83	<i>Bismuth</i>	<i>Bi</i>	<i>208.9804</i>	<i>Bi<3+></i>
88	Radium	Ra	226.0254	Ra<2+>
90	Thorium	Th	232.03806	Th<4+>
91	Protactinium	Pa	231.0359	PaO2<+>
92	Uranium	U	238.02891	UO2<2+>
93	Neptunium ^b	Np	237.0482	Np<4+>
94	Plutonium ^c	Pu	239.0522	Pu<4+>
95	Americium ^d	Am	243.0614	Am<3+>
96	Curium ^e	Cm	247.0704	Cm<3+>

a für Isotop ⁹⁹Tc

b für Isotop ²³⁷Np

c für Isotop ²³⁹Pu

d für Isotop ²⁴³Am

e für Isotop ²⁴⁷Cm

Tab. 2.3 In THEREDA verwendete physikalische Konstanten nach [COD1986] in SI-Einheiten

Symbol	Beschreibung	Wert	SI-Einheit
c	Lichtgeschwindigkeit im Vakuum	299792458	ms ⁻¹
e	Elektrische Elementarladung	1,60217733·10 ⁻¹⁹	C
ε ₀	Elektrische Feldkonstante	8,854187817·10 ⁻¹²	C ² J ⁻¹ m ⁻¹
h	Plancksches Wirkungsquantum	6,6260755·10 ⁻³⁴	Js
N _A	Avogadrosche Konstante	6,0221367·10 ⁺²³	mol ⁻¹
R	Molare Gaskonstante	8,314510	JK ⁻¹ mol ⁻¹
u	Atomare Masseneinheit	1,6605402·10 ⁻²⁷	kg

Anmerkung: Weitere wichtige physikalische Konstanten können direkt aus den obigen Werten abgeleitet werden, so z. B. die Faraday-Konstante $F = N_A \cdot e$, die Boltzmann-Konstante $k = R / N_A$ oder die magnetische Feldkonstante $\mu_0 = 1 / (\epsilon_0 \cdot c^2)$ (früher als Permeabilität des Vakuums bezeichnet).

3 Richtlinien (Guidelines) zur Datenauswahl

3.1 Die NEA-TDB der OECD Nuclear Energy Agency als Basis für THEREDA

THEREDA enthält zahlreiche thermodynamische Daten aus der NEA-TDB (Thermochemical Database of the Nuclear Energy Agency) der OECD (Organisation for Economic Co-operation and Development). Dies betrifft insbesondere Daten für die Actiniden Uran, Neptunium, Plutonium und Americium sowie für Technetium, die übernommen wurden aus [GUI/FAN2003], einem Update der früheren Reviews zu den Elementen Uran [GRE/FUG1992], Americium [SIL/BID1995], Technetium [RAR/RAN1999], Neptunium und Plutonium [LEM/FUG2001]. Für die Elemente Nickel [GAM/BUG2005], Selen [OLI/NOL2005], Zirkonium [BRO/CUR2005] und Thorium [RAN/FUG2008] existieren ebenfalls NEA-TDB Reviews (ein Review zu thermodynamischen Daten für Eisen-Verbindungen und -Komplexe ist derzeit in Bearbeitung), welche als Grundlage in der THEREDA übernommen wurden. Die in der NEA-TDB zusammengestellten ausgewählten thermodynamischen Standarddaten ("Selected Values"), basierend auf "CODATA Auxiliary Data" [COX/WAG1989], und Ion-Wechselwirkungskoeffizienten bilden eine in sich konsistente Datenbasis. Die Auswahlkriterien und Richtlinien bei der Erstellung der NEA-TDB sind im Kapitel 3.1.1 kurz zusammengefasst.

3.1.1 Guidelines der NEA-TDB

Die Guidelines TDB-0 bis TDB-6 sind auf der Internetseite der OECD-NEA frei zugänglich und, soweit sie essenzielle Definitionen und verwendete Berechnungsmethoden betreffen (TDB-2 bis TDB-5), auch in den Büchern [GRE/FUG1992] bis [RAN/FUG2008] an entsprechender Stelle beschrieben.

TDB-0: The NEA thermochemical data base project

Dieser Bericht beschreibt den Hintergrund und die Ziele des NEA-TDB Projektes sowie den historischen Ablauf und die Organisationsstruktur der NEA.

TDB-1: Guidelines for the review procedure and data selection

Hier wird die Vorgehensweise festgelegt, wie die Reviewer aus den verfügbaren Literaturdaten eine konsistente Datenbasis thermodynamischer Standarddaten für Reinkomponenten und gelöste Spezies erstellen sollen. Dies beinhaltet Auswahlkriterien, Hinweise auf mögliche experimentelle Fehlerquellen und entsprechende Korrekturen. Ebenfalls behandelt werden notwendige Umrechnungen von angegebenen Ergebnissen aufgrund von "auxiliary data", die zur Wahrung der Konsistenz innerhalb der NEA-TDB inklusive der festgelegten Definitionen und Standardzustände mit einfließen. Die Beurteilung von Literaturdaten und die notwendigen Umrechnungen sind in einem Appendix (Appendix A) explizit schriftlich festzuhalten, damit die Auswahl der "Selected values" nachvollziehbar ist. Auf Schätzwerte soll in der NEA-TDB verzichtet werden.

TDB-2: Guidelines for the extrapolation to zero ionic strength

In dieser Richtlinie wird festgelegt, dass Ionenstärkekorrekturen zur Ermittlung von thermodynamischen Standarddaten für Reaktionen in Lösung im Rahmen der NEA-TDB Reviews mit der "Specific ion interaction theory (SIT)" durchzuführen sind. Andere Ion-Wechselwirkungsmodelle werden zwar beschrieben, zur Wahrung der Konsistenz sollen sie jedoch nicht angewandt werden. Das Problem der Behandlung schwacher Komplexe, d. h. die Abgrenzung zwischen Ion-Wechselwirkung (Variation des Aktivitätskoeffizienten bei variabler Lösungszusammensetzung) gegenüber realer Komplexbildung wird hier ebenfalls erwähnt. Die Handhabung dieser Problematik in den verschiedenen Büchern ist jedoch nicht einheitlich.

TDB-3: Guidelines for the assignment of uncertainties

Die Berechnung der Fehlerangaben, je nach Verfügbarkeit von Literaturdaten, und der Fehlerfortpflanzung werden hier diskutiert. Im Idealfall soll das 95%-Wahrscheinlichkeitsintervall ($\pm 2\sigma$) abgedeckt werden, entweder über einen nicht gewichteten Mittelwert, was bei einer geringen Anzahl von Daten zu großen Fehlerangaben führen kann, oder einen gewichteten Mittelwert, in dem die unterschiedlichen Fehler (oder Fehlerangaben) der Einzeldaten in der Rechnung berücksichtigt werden. Die Berechnung eines gewichteten Mittelwertes führt jedoch oftmals zu sehr kleinen Fehlerangaben, die weit unterhalb nicht zu vermeidender systematischer Fehlergrenzen liegen. Im Falle von nur wenigen (ein oder zwei) verfügbaren Werten kann der Fehler auch so gewählt werden, dass der komplette mögliche Fehlerbereich abgedeckt

wird. Im Zweifelsfall kann die Fehlerangabe auch über die Expertise der Reviewer abgeschätzt werden.

TDB-4: Guidelines for temperature corrections to thermodynamic data and enthalpy calculations

Dieser Bericht diskutiert verschiedene Näherungsverfahren zur Beschreibung der Temperaturabhängigkeit von Reaktionen und kalorimetrischen Daten sowie Schätzmethoden und Gleichungen zur Abschätzung von Wärmekapazitäten und Entropien für feste Phasen und gelöste Spezies. (Detailliertere Ausführungen zu diesen Themen sind in einem weiteren Buch der OECD Nuclear Energy Agency, "Modelling in Aquatic Chemistry" [ALL/BAN1997] beschrieben.) Insbesondere die Schätzmethoden für gelöste Spezies werden eher skeptisch beurteilt und in den NEA-TDB Reviews nicht benutzt.

TDB-5: Standards and conventions for TDB publications

In dieser Richtlinie sind die Bezeichnungen für die benutzten Abkürzungen, Nomenklatur und Symbole für physikalische Größen, chemische Formeln und Reaktionen, Gleichgewichtskonstanten, Phasenbezeichnungen sowie der Code für Literaturzitate festgelegt.

TDB-6: Guidelines for independent peer review of TDB reports

Sämtliche Bücher der Serie "Chemical Thermodynamics" unterliegen einem Peer Review durch mehrere unabhängige Experten.

Spezifische Randbedingungen und Anforderungen an THEREDA:

Die NEA-Richtlinien TDB-1 bis TDB-5 sollen auch im Rahmen des THEREDA-Projektes zur Evaluierung neuerer experimenteller Daten verwendet werden, damit die Konsistenz und Nachvollziehbarkeit der Datenbasis gewährleistet ist. Die spezifischen Randbedingungen der von der THEREDA abzudeckenden Anwendungsgebiete erfordern jedoch zusätzliche Richtlinien, die zum Teil von den Guidelines der NEA-TDB abweichen müssen. Aufgrund der restriktiven Handhabung der Auswahlkriterien stellen die "Selected Values" der NEA-TDB eine unvollständige Datenbasis dar. Für die praktische Anwendung ist die Schließung von Datenlücken anhand wohlbegründeter Schätzwerte (Kapitel 3.3) oder die Miteinbeziehung von weniger gut abgesicherten Da-

ten z. T. dringend notwendig (s. Nagra-PSI Datenbasis [HUM/BER2002]). Diese zusätzlichen Daten müssen jedoch konsistent sein mit der NEA-TDB.

Ein weiterer signifikanter Unterschied der THEREDA gegenüber der NEA-TDB ist die zusätzliche Zusammenstellung von Ion-Wechselwirkungsparametern zur Anwendung der Pitzer-Gleichungen für Ionenstärkekorrekturen (s. Kapitel 3.2.33.2). Dies ergibt sich aus der spezifischen Anforderung, dass THEREDA auch die geochemische Modellierung in konzentrierten Salzlösungen ermöglichen muss, was mit der SIT nur begrenzt oder mit großen Fehlern möglich ist. Aufgrund dieser Anforderung muss auch das Problem der Behandlung schwacher Komplexe (Ion-Wechselwirkung oder Komplexbildung) anders umgesetzt werden. Dies betrifft insbesondere die Vorgehensweise bei Modellrechnungen in Chloridlösungen (s. Kapitel 3.3.5). In diesem Zusammenhang sollte erwähnt werden, dass das Hauptaugenmerk der NEA-TDB bei der Auswertung von Reaktionsdaten in wässriger Lösung auf der Ermittlung der Konstanten bei unendlicher Verdünnung liegt. Darüber hinaus wurde traditionell primär auf experimentelle Daten in nicht-komplexierendem NaClO_4 -Medium zurückgegriffen; die experimentellen Daten in Chloridlösung fanden erst in späteren Reviews verstärkte Berücksichtigung [GUI/FAN2003], [RAN/FUG2008] und die Behandlung dieser Daten (als Ion-Wechselwirkung oder Komplexbildung) ist teilweise unterschiedlich für die verschiedenen Metallionen.

Die Anwendung der THEREDA zur Modellierung von chemischen Gleichgewichten in konzentrierten Salzlösungen mit entsprechend stark von $a_w = 1$ abweichenden Wasseraktivitäten erfordert darüber hinaus eine differenzierte Bezeichnung von hydratwasserhaltigen Festphasen wie $\text{AnO}_2(\text{s, hyd})$ (s. Kapitel 3.3.3). Im Falle solcher chemisch nicht exakt definierten metastabilen Oxyhydroxid-Festphasen hängen Wassergehalt und Partikelgröße und damit auch die thermodynamischen Eigenschaften in der Regel von der Präparationsmethode und dem Alterungszustand ab. Die ausgewählten Gleichgewichtskonstanten und thermodynamischen Daten repräsentieren lediglich einen "mittleren Wert". Ähnliches gilt für polymere Hydrolysespezies (Kolloide $< 3 \text{ nm}$), die im neutralen und alkalischen Bereich oftmals die Gesamtmetallkonzentration in Lösung bestimmen (s. Kapitel 3.3.4). Für diese Spezies sind in der NEA-TDB keine thermodynamischen Daten angegeben.

Die Reviews der NEA-TDB enthalten "Tables of Selected Values" zu Reaktionsdaten (für Gleichgewichtsreaktionen in wässriger Lösung), zu thermodynamischen Daten (für feste, flüssige und gasförmige Elemente und Verbindungen sowie gelöste Spezies)

sowie eine Zusammenstellung der verwendeten SIT-Koeffizienten. Bei den thermodynamischen Daten für Festphasen wird jedoch nicht differenziert zwischen thermodynamischen Daten für löslichkeitsbestimmende (z. T. metastabile) Festphasen, die aus Gleichgewichtsreaktionen in wässriger Lösung gewonnen wurden, und thermodynamischen Daten aus kalorimetrischen Messungen mit wohl-definierten stabilen kristallinen Festphasen. Letztere resultieren in der Regel aus thermochemischen Präparationen und sind oftmals nicht geeignet zur Vorhersage von Löslichkeitsdaten. Aus kinetischen Gründen sind häufig hydratisierte Oberflächen oder kleine amorphe Anteile der kristallinen Festphasen löslichkeitsbestimmend (s. Kapitel 3.3.2). Vor dem Hintergrund der Anwendung zur Vorhersage von Löslichkeiten wird eine solche Differenzierung in THEREDA angestrebt (s. Abschlussbericht Kapitel 4.1.2 „Datenklassen“). Die Problematik kinetisch gehemmter bzw. irreversibler Reaktionen erfordert auch eine Reihe von Anmerkungen bezüglich der Modellierung von Redoxreaktionen (s. Kapitel 3.4).

Die Unterschiede in Vorgehensweise und Richtlinien von NEA-TDB und THEREDA werden in den Kapiteln 3.1 - 3.3 näher erläutert und anhand von Beispielen demonstriert.

THEREDA-Datensätze zur Verwendung mit SIT und Pitzer-Modellen:

Thermodynamische Standarddaten, sowohl Gleichgewichtskonstanten ($\log K^\circ$) im Standardzustand und die molaren Standardreaktionsgrößen ($\Delta_r G^\circ_m$, $\Delta_r H^\circ_m$, $\Delta_r S^\circ_m$ und $\Delta_r C^\circ_{p,m}$), als auch die Standardbildungsgrößen ($\Delta_f G^\circ_m$ und $\Delta_f H^\circ_m$ sowie S°_m und $C^\circ_{p,m}$) hängen per Definition nicht davon ab, welches Ion-Wechselwirkungsmodell zur Beschreibung der Exzessgrößen und Aktivitätskoeffizienten gelöster Spezies verwendet wird. Im Idealfall enthält die Datenbasis für jede Reaktion und jede feste, flüssige, gasförmige oder gelöste Komponente jeweils einen festen, mit beiden Wechselwirkungsmodellen kompatiblen Wert für den jeweiligen thermodynamischen Parameter. Aus Gründen, die in den folgenden Abschnitten (Kapitel 3.2.1 - 3.2.2) geschildert werden, muss jedoch in Ausnahmefällen von dieser Richtlinie abgewichen werden. Die Gleichgewichtskonstanten bei $I = 0$ sind dann nicht unabhängig von den simultan bestimmten Ion-Wechselwirkungskoeffizienten, sondern bilden zusammen einen Gesamtdatensatz für die Modellierung der betreffenden Reaktion oder gar eines umfangreichen Systems. In diesen Fällen dürfen z. B. die in der NEA-TDB mit der SIT zu $I = 0$ extrapolierten $\log K^\circ$ -Werte nicht mit anderswo publizierten Pitzer-Parametern kombiniert werden für Modellrechnungen in Lösungen hoher Ionenstärke. Umgekehrt dürfen die simultan mit

diesen Pitzer-Parametern gefitteten $\log K^\circ$ -Werte natürlich auch nicht mit den SIT-Koeffizienten der NEA-TDB kombiniert werden.

Die THEREDA beinhaltet deshalb zwei parallele Datenbasen, eine zur geochemischen Modellierung anhand der SIT [CIA1980] – im Wesentlichen basierend auf der NEA-TDB – und eine zur geochemischen Modellierung unter Verwendung der Pitzer-Gleichungen [PIT1991]. In den Datenblättern wird daher explizit mit angegeben für welchen der beiden optionalen Rechencodes die jeweils enthaltenen thermodynamischen Daten gültig sind.

3.1.2 Systematische Abweichungen von Datensätzen für SIT und Pitzer-Modell

Die SIT- und Pitzer-Gleichungen beinhalten unterschiedliche Terme sowohl zur Beschreibung der spezifischen Wechselwirkungen als auch für die Beschreibung des Debye-Hückel-Terms. Die unterschiedlichen spezifischen Wechselwirkungsterme führen primär bei höheren Ionenstärken zu Abweichungen in der Beschreibung der Aktivitätskoeffizienten gelöster Ionen. Die Benutzung konstanter Werte für ϵ_{ij} und $Ba_j = 1.5 \text{ kg}^{1/2} \cdot \text{mol}^{-1/2}$ im Debye-Hückel-Term der SIT kann jedoch auch bei niedriger Ionenstärke ($I < 0.1 \text{ mol/kg}$) zu systematischen Abweichungen in den Aktivitätskoeffizienten führen, insbesondere im Falle von hochgeladenen Ionen mit einer Ladung des Betrages $|z| > 3$ (siehe [GUI/FAN2003], Appendix D). Das gleiche gilt in noch stärkerem Maß für die Anwendung der extrem vereinfachenden Davies-Gleichung. Die semi-empirischen Funktionen der Pitzer-Gleichungen mit den binären Parametern $\beta^{(0)}_{ij}$, $\beta^{(1)}_{ij}$ und $\beta^{(2)}_{ij}$ erlauben einen exakteren Fit zur Beschreibung von experimentell bestimmten osmotischen Koeffizienten oder Aktivitätskoeffizienten bei niedriger Ionenstärke, insbesondere für 3:1- und 2:2-Elektrolyte. Bei der Verwendung der SIT oder der Pitzer-Gleichungen zur Extrapolation experimenteller Gleichgewichtskonstanten in realen Lösungen zu $I = 0$ führt dies zwangsläufig zu unterschiedlichen Standard-Gleichgewichtskonstanten $\log K^\circ$. In der Regel liegen die Abweichungen zwischen den mit der SIT oder dem Pitzer-Modell berechneten $\log K^\circ$ -Werten (auf Basis derselben experimentellen Eingangsdaten) im Bereich der experimentellen Fehler. In diesem Fall wird in THEREDA ein einziger $\log K^\circ$ -Wert benutzt und auf eine optimale Anpassung für jeweils beide Modelle verzichtet bzw. entsprechende Ungenauigkeiten bei der Rückrechnung auf reale Systeme in Kauf genommen. Im Beispiel der Bildungskonstanten für die Hydroxidkomplexe und Carbonatkomplexe von Np(V) (Tab. 8.77) wurden

die Werte aus der NEA-TDB (in [LEM/FUG2001] berechnet unter Verwendung der SIT) sowohl für die Modellierung mit der SIT als auch für die Modellierung mit den Pitzer-Gleichungen von THEREDA übernommen.

Tab. 3.1 Bildungskonstanten $\log \beta^\circ(I = 0, 25^\circ\text{C})$ der Hydroxid- und Carbonatkomplexe von Np(V), berechnet mit der SIT und dem Pitzer-Modell [FAN/NEC1995]

Lösungsspezies	$\log \beta^\circ(\text{PITZER})$ [FAN/NEC1995]	$\log \beta^\circ(\text{SIT})^*$ [FAN/NEC1995]	$\log \beta^\circ(\text{SIT})^*$ [LEM/FUG2001]
$\text{NpO}_2\text{OH}(\text{aq})$	2.69 ± 0.13	2.7 ± 0.2	2.7 ± 0.7
$\text{NpO}_2(\text{OH})_2^-$	4.46 ± 0.06	4.35 ± 0.15	4.4 ± 0.4
$\text{NpO}_2\text{CO}_3^-$	5.03 ± 0.06	4.83 ± 0.15	4.96 ± 0.06
$\text{NpO}_2(\text{CO}_3)_2^{3-}$	6.47 ± 0.14	6.55 ± 0.23	6.53 ± 0.10
$\text{NpO}_2(\text{CO}_3)_3^{5-}$	5.37 ± 0.36	5.54 ± 0.09	5.50 ± 0.15

* Die Unterschiede zwischen den $\log \beta^\circ(\text{SIT})$ -Werten in [FAN/NEC1995] und [LEM/FUG2001] basieren auf der unterschiedlichen Berücksichtigung der verfügbaren Literaturdaten.

In Ausnahmefällen, insbesondere für einige Reaktionen mit hochgeladenen Ionen, beträgt der Unterschied zwischen den mit der SIT und dem Pitzer-Modell (aus denselben experimentellen Eingangsdaten) berechneten $\log K^\circ$ -Werten mehr als ± 0.2 log-Einheiten. Weitere Beispiele aus [GUI/FAN2003] sind nachfolgend aufgeführt. In Fällen, in denen die Rückrechnung mit einem festen $\log K^\circ$ -Wert für beide Ion-Wechselwirkungsmodelle zu konditionellen Konstanten führt, die deutlich von den experimentellen Werten abweichen (d. h. außerhalb des experimentellen Fehlerbereichs liegen) bevorzugt das THEREDA-Projekt eine pragmatische Lösung und benutzt für ein und dieselbe Reaktion zwei unterschiedliche Standard-Gleichgewichtskonstanten $\log K^\circ(\text{SIT})$ und $\log K^\circ(\text{PITZER})$.

Beispiele:

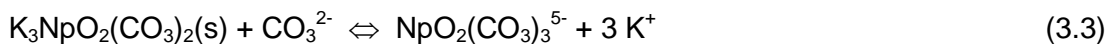
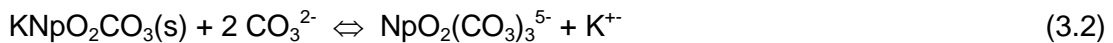
Fanghänel et al. [FAN/WEG1998], [FAN/KÖN1999] führten spektroskopische Untersuchungen zur stufenweisen Bildung des Cm(III)-Tetracarbonatkomplexes durch:



Die lineare SIT-Extrapolation der Daten in 1 bis 6 m NaCl gegen $I = 0$ (Abb. 8.94) erscheint gerechtfertigt zu sein und führt zu $\log K^{\circ}_4 = -1.6 \pm 0.2$. Mit einem fixen Wert von $\log K^{\circ}_4 = -1.6$ ist jedoch mit den Pitzer-Gleichungen kein sinnvoller Fit der experimentellen Daten möglich. Unter Verwendung der Pitzer-Gleichungen für die Extrapolation gegen $I = 0$ wurde ein merklich unterschiedlicher Wert von $\log K^{\circ}_4 = -2.16$ berechnet [FAN/KÖN1999] (Abb. 8.94).

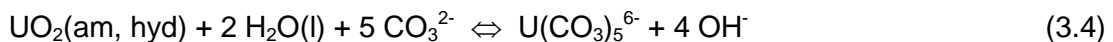
Basierend auf experimentellen Daten, die in [GRE/FUG1992] als zuverlässig beurteilt wurden, berechneten Pashalidis et al. [PAS/CZE1997] mit dem Pitzer-Modell einen Wert von $\log \beta^{\circ}_3(\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}) = 21.3$. Dieser Wert ist etwas niedriger als $\log \beta^{\circ}_3 = 21.60 \pm 0.05$ [GRE/FUG1992], berechnet aus den gleichen Daten unter Verwendung der SIT.

Die Anwendung der SIT auf experimentelle Daten von [NOV/ALM1997] und [ALM/NOV1998] für die Reaktionen



führt zu $\log K^{\circ}_{s,3}(3-2) = -7.65 \pm 0.11$ und $\log K^{\circ}_{s,3}(3-3) = -9.96 \pm 0.06$, während [NOV/ALM1997] mit den Pitzer-Gleichungen Werte von $\log K^{\circ}_{s,3}(3-2) = -8.2 \pm 0.1$ und $\log K^{\circ}_{s,3}(3-3) = -10.5 \pm 0.1$ berechneten.

Ein weiteres Beispiel liefert die Gleichgewichtskonstante für die Reaktion



Die Verwendung der Pitzer-Gleichungen ist sicherlich mitverantwortlich für die Abweichung zwischen der von Rai et al. [RAI/FEL1998] bestimmten Gleichgewichtskonstanten, $\log K^{\circ}_{s,5}(3-4) = -22.15$, und dem Wert von $\log K^{\circ}_{s,5}(3-4) = -20.5 \pm 1.3$, der sich aus folgenden Konstanten in der NEA-TDB ergibt: $\log_{10} K^{\circ}_{s,0}(\text{UO}_2(\text{am, hyd})) = -54.5 \pm 1.0$ [GUI/FAN2003] und $\log \beta^{\circ}_5(\text{U}(\text{CO}_3)_5^{6-}) = 34.0 \pm 0.9$ [GRE/FUG1992]. Diese Konstanten basieren auf unterschiedlichen experimentellen Methoden und Ionenstärke-Korrekturen mit der SIT.

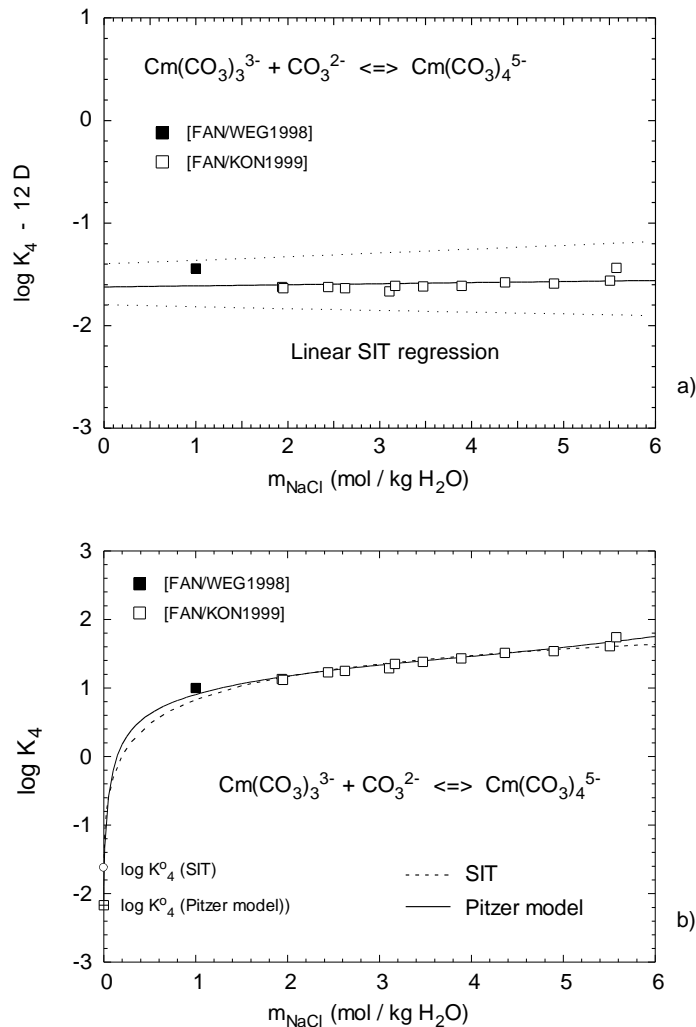


Abb. 3.1 Anwendung der linearen SIT-Regression (a) und der Pitzer-Gleichungen (b) auf experimentelle Daten für die Reaktion $\text{Cm}(\text{CO}_3)_3^{3-} + \text{CO}_3^{2-} \rightleftharpoons \text{Cm}(\text{CO}_3)_4^{5-}$ [FAN/WEG1998], [FAN/KÖN1999]

3.1.3 Unterschiedliche bzw. vereinfachende chemische Speziationsmodelle

In der Literatur existiert eine Reihe von Pitzer-Datensätzen zur Modellierung von Actinidlöslichkeiten in einem begrenzten chemischen System, die auf stark vereinfachenden Speziationsmodellen (und z. T. inkorrekten thermodynamischen Daten) basieren. Diese pragmatischen Modellansätze beinhalten ein Minimum an erforderlichen Lösungsspezies und dienen lediglich zur Beschreibung der Löslichkeitsdaten. Informationen zur aquatisch-chemischen Speziation, die aus anderen experimentellen Untersuchungsmethoden gewonnen wurden, werden in diesen Ansätzen häufig ignoriert. Ein Paradebeispiel hierfür liefert der in [RAI/FEL1997] vorgeschlagene Datensatz

zur Beschreibung der Löslichkeit von $\text{ThO}_2(\text{am, hyd})$ bzw. $\text{Th}(\text{OH})_4(\text{am})$ bei 20-25 °C in NaCl- und MgCl_2 -Lösungen im pH-Bereich 3 - 5. In diesem pH-Bereich bildet das Th^{4+} eine Vielzahl mononuklearer und polynuklearer Hydroxidkomplexe, deren Stöchiometrien stark von der Thorium-Gesamtkonzentration, pH, Medium und Ionenstärke abhängen [BAE/MES1976]. Dies ist seit einigen Jahrzehnten aus einer Vielzahl potentiometrischer Messungen und Flüssig-Flüssig-Extraktionsexperimenten bekannt. In einem umfangreichen Review der NEA-TDB [RAN/FUG2008] wurde (basierend auf allen verfügbaren Literaturdaten) mit der SIT ein umfangreicher und konsistenter Satz von Gleichgewichtskonstanten und Ion-Wechselwirkungskoeffizienten ermittelt (s. Tab. 3.2). Für diese Spezies existieren jedoch keine Pitzer-Parameter und speziell für einige kationische Spezies mit hoher Ladung lassen sich die Pitzer-Parameter auch nicht näherungsweise abschätzen.

Der in [RAI/FEL1997] vorgeschlagene pragmatische Modellansatz zur Beschreibung der Löslichkeit von $\text{ThO}_2(\text{am, hyd})$ in NaCl- und MgCl_2 -Lösungen ignoriert die Th(IV)-Hydrolyse im pH-Bereich 3 - 5 und beschreibt die Variation der stark streuenden Löslichkeitsdaten ausschließlich mit dem Löslichkeitsprodukt von $\text{ThO}_2(\text{am, hyd})$ und einem Satz von Pitzer-Parametern für das Th^{4+} -Ion. Allein schon aufgrund dieses extrem vereinfachenden (inkorrekten) chemischen Modells müssen die in der NEA-TDB und in [RAI/FEL1997] aus den Löslichkeitsdaten berechneten Werte für das Löslichkeitsprodukt von $\text{ThO}_2(\text{am, hyd})$ stark voneinander abweichen (s. Tab. 3.2). Darüber hinaus weichen auch die mit dem SIT-Koeffizienten der NEA-TDB und den Pitzer-Parametern aus [RAI/FEL1997] berechneten Aktivitätskoeffizienten $\gamma_{\text{Th}^{4+}}$ enorm voneinander ab (s. Abb. 3.2). Der SIT-Koeffizient von $\varepsilon(\text{Th}^{4+}, \text{Cl}^-) = (0.25 \pm 0.03) \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ ([CIA1980], [RAN/FUG2008]) basiert auf osmotischen Koeffizienten von ThCl_4 -Lösungen [ROB1955]. Aus denselben Daten berechneten Pitzer und Mayorga [PIT/MAY1973] auch die binären Pitzer-Parameter in Tab. 3.3. Rai et al. [RAI/FEL1997] benutzten hingegen die binären Pitzer-Parameter von Roy et al. [ROY/VOG1992], die auf emf (a_{HCl})-Messungen in wässrigen HCl- ThCl_4 -Mischungen unterschiedlicher Zusammensetzung (bis $\text{pH} \geq 3$) basieren. Sie enthalten einen $\beta^{(2)}$ -Parameter aufgrund dessen der berechnete Spurenaktivitätskoeffizient $\log \gamma_{\text{Th}^{4+}}$ in NaCl-Lösungen niedriger Ionenstärke erheblich vom Debye-Hückel-Gesetz abweicht. Die Hydrolyse des Th^{4+} -Ions wurde in [ROY/VOG1992] ebenfalls nicht berücksichtigt. Unter Benutzung dieser binären Parameter berechneten Rai et al. [RAI/FEL1997] ternäre Parameter für $\text{Th}^{4+}\text{-Na}^+\text{-Cl}^-$ und $\text{Th}^{4+}\text{-Mg}^{2+}\text{-Cl}^-$ durch Anpassung an ihre Löslichkeitsdaten für $\text{ThO}_2(\text{am, hyd})$ bei pH 3.5 - 5.5 in 0.6 - 6.0 m NaCl und 1.0 - 3.0 m MgCl_2 .

Tab. 3.2 Gleichgewichtskonstanten^{a)} und Ion-Wechselwirkungsparameter zur Beschreibung der Löslichkeit von ThO₂(am, hyd) \equiv Th(OH)₄(am) in NaCl- und MgCl₂-Lösung

SIT-Modell, NEA-TDB [RAN/FUG2008]			Pitzer-Modell [RAI/FEL1997]	
log*K [°] _{s,0} (ThO ₂ (am, hyd)) = 8.5 ± 0.9			log*K [°] _{s,0} (ThO ₂ (am, hyd)) = 10.5	
Spezies	log*β [°]	ε(Th _m (OH) _n ^{4m-n} , Cl ⁻)	log*β [°]	Pitzer-Parameter
Th ⁴⁺		0.25 ± 0.03		siehe Tab. 3.3
Th(OH) ³⁺	- 2.5 ± 0.5	0.19 ± 0.05	-	-
Th(OH) ₂ ²⁺	- 6.2 ± 0.5	0.13 ± 0.05	-	-
Th(OH) ₃ ⁺	-	0.06 ± 0.05	-	-
Th ₂ (OH) ₂ ⁶⁺	- 5.9 ± 0.5	0.40 ± 0.16	-	-
Th ₂ (OH) ₃ ⁵⁺	- 6.8 ± 0.2	0.29 ± 0.09	-	-
Th ₄ (OH) ₈ ⁸⁺	- 20.4 ± 0.4	0.70 ± 0.20	-	-
Th ₄ (OH) ₁₂ ⁴⁺	- 26.6 ± 0.2	0.25 ± 0.20	-	-
Th ₆ (OH) ₁₄ ¹⁰⁺	- 26.6 ± 0.2	0.25 ± 0.20	-	-
Th ₆ (OH) ₁₅ ⁹⁺	- 36.8 ± 1.5	0.72 ± 0.30	-	-
Th(OH) ₄ (aq)	- 17.4 ± 0.7	ε(Th(OH) ₄ (aq), j) = 0	(-19 ± 1) ^{b)}	λ(Th(OH) ₄ (aq), j) = 0

a) log*K[°]_{s,0} für die Reaktion Th(OH)₄(am) + 4 H⁺ \rightleftharpoons Th⁴⁺ + 2 H₂O(l)

log*β[°] für die Reaktion m Th⁴⁺ + n H₂O \rightleftharpoons Th_m(OH)_n^{4m-n} + n H⁺

b) Zur Beschreibung der pH-unabhängigen Gleichgewichtskonzentration log [Th] in neutraler und alkalischer Lösung (nach Ultrafiltration oder Ultrazentrifugation):

Th(OH)₄(am) \rightleftharpoons Th(OH)₄(aq), mit log K[°]_{s,4} = log [Th(OH)₄(aq)] = - 8.5 ± 1.0

Tab. 3.3 Pitzer-Parameter für das Th^{4+} -Ion bei 25 °C

Binäre Wechselwirkungsparameter $\text{Th}^{4+}\text{-Cl}^-$				
$\beta^{(0)}$	$\beta^{(1)}$	$\beta^{(2)}$	C^ϕ	Quelle
1.014	13.33		- 0.1034	[PIT/MAY1973]
1.092	13.7	- 160	- 0.112	[ROY/VOG1992], [RAI/FEL1997]
$(\alpha_1 = 2), (\alpha_2 = 12)$				
Ternäre Wechselwirkungsparameter				
	θ		ψ	Quelle
Th4+-H+	0.60	Th4+-H+-Cl-	0.37	[ROY/VOG1992]
Th4+-Na+	0.42	Th4+-Na+-Cl-	0.21	[RAI/FEL1997]
Th4+-Mg2+	0.60	Th4+- Mg2+-Cl-	0.21	[RAI/FEL1997]

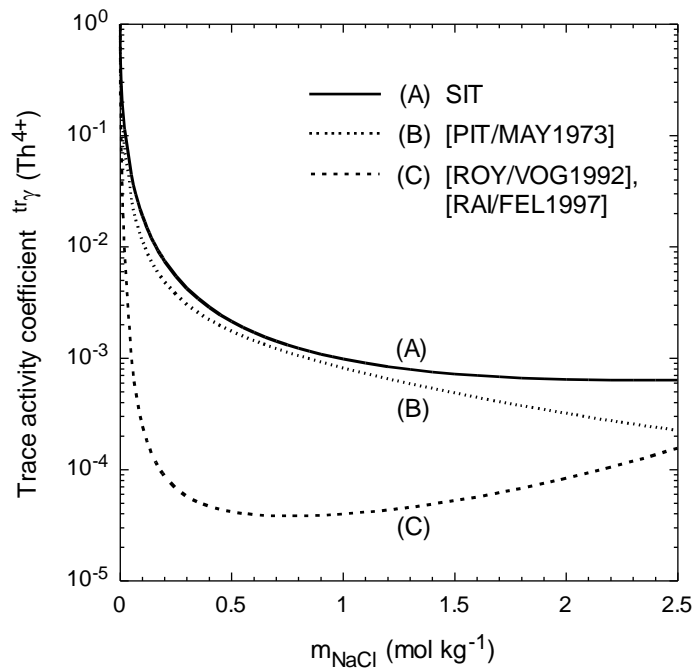


Abb. 3.2 Spurenaktivitätskoeffizienten von Th^{4+} in NaCl -Lösung bei 25 °C, berechnet mit dem SIT-Koeffizient $\varepsilon(\text{Th}^{4+}, \text{Cl}^-) = (0.25 \pm 0.03) \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ [CIA1980], [RAN/FUG2008] sowie mit den Pitzer-Parametern von Pitzer und Mayorga [PIT/MAY1973] und Rai et al. [RAI/FEL1997]

Das chemische Modell sowie die thermodynamischen Daten und Parameter in [RAI/FEL1997] und der NEA-TDB [RAN/FUG2008] sind somit weder konsistent noch miteinander kompatibel. Sie dürfen daher in keinem Fall miteinander kombiniert werden. Modellrechnungen mit den in der NEA-TDB (aus der gesamten verfügbaren Literatur) ausgewählten Gleichgewichtskonstanten und SIT-Parametern für $\text{ThO}_2(\text{am, hyd})$, Th^{4+} und die Th(IV)-Hydroxidkomplexe stimmen mit den Löslichkeitsdaten in [RAI/FEL1997] im Rahmen der Fehler überein. Für die Hydroxidkomplexe existieren jedoch keine Pitzer-Parameter. Die Miteinbeziehung dieser Spezies in Modellrechnungen mit den Pitzer-Gleichungen kann speziell für die hochgeladenen Spezies zu extremen Rechenartefakten führen, d. h. zu Löslichkeitsvorhersagen die um mehrere Größenordnungen falsch sind. Es scheint daher sinnvoller, neben dem SIT-Datensatz der NEA-TDB, vorerst den Pitzer-Datensatz des vereinfachenden Speziationsmodells von Rai et al. [RAI/FEL1997] (mit inkorrekten Gleichgewichtskonstanten und thermodynamischen Daten und einem pragmatisch angepassten Satz von Pitzer-Parametern) in der THEREDA zu übernehmen. Damit lässt sich zumindest die Löslichkeit beschreiben.

In solchen Fällen stellt THEREDA die Notwendigkeit heraus, den Pitzer-Datensatz zu überarbeiten. Mittelfristig sollte ein Satz von Pitzer-Parametern erarbeitet werden, der die geochemische Modellierung anhand der SIT und der Pitzer-Gleichungen mit einem möglichst einheitlichen und korrekten Satz von Spezies und thermodynamischen Daten ermöglicht.

3.2 Richtlinien für Analogie- und Schätzwerte

Die Verwendung direkter Schätzwerte für unbekannte thermodynamische Bildungsdaten, d. h. von molaren Gibbs'schen Standardbildungsenthalpien $\Delta_f G^\circ_m$ oder molaren Standardbildungsenthalpien $\Delta_f H^\circ_m$ für feste, flüssige, gasförmige und gelöste Verbindungen und Komplexe ist für geochemische Modellrechnungen nur dann sinnvoll, wenn die Unsicherheit unterhalb $\pm (5 - 10) \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ liegt. (Ein Fehler von $5.7 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ in $\Delta_f G^\circ_m$ entspricht einer Unsicherheit von einer Größenordnung für die entsprechende Gleichgewichtskonstante.) Dies ist nach derzeitigem Kenntnisstand in der Regel nicht möglich. Ausnahmen beschränken sich auf feste Lösungen mit gut bekannten Daten für die Endglieder.

Ebenso wie die Autoren der NEA-TDB Reviews stehen auch die THEREDA- Partner der Abschätzung von Parametern zur Beschreibung der Temperaturabhängigkeit von thermodynamischen Daten für feste und gelöste Komponenten sowie für Reaktionsdaten mit Skepsis gegenüber. Die Anwendung von semi-empirischen Ansätzen und Gleichungen zur Abschätzung von Standardwärmekapazitäten $C_{p,m}^{\circ}$ und -Entropien S_m° für feste Phasen und insbesondere für gelöste Spezies ist im THEREDA-Projekt derzeit nicht vorgesehen. Die in der NEA-TDB enthaltenen Schätzwerte für die Standardentropien einiger Actinidionen und -Verbindungen basieren weitestgehend auf wohlbegründeten Analogieschlüssen.

Die Einbeziehung von Analogie- und Schätzwerten zur Schließung von relevanten Datenlücken für die geochemische Modellierung betrifft in erster Linie Ion-Wechselwirkungsparameter für gelöste Spezies und Standardreaktionsdaten (Gleichgewichtskonstanten $\log K^{\circ}$). Diese Daten basieren auf ausgeprägten Oxidationsstufen-Analogien und systematischen Trends in der Actiniden- und Lanthanidenreihe. Die meisten chemischen Eigenschaften der Actinidenelemente in den Oxidationsstufen An(III, IV, V oder VI), mit Ausnahme des Redox-Verhaltens, weisen ausgeprägte Ähnlichkeiten und Analogien auf [CHO1983], [GRE/PUI1997], [GUI/FAN2003]. Ähnliches gilt für die Lanthanide und, mit gewissen Einschränkungen, auch für andere Metallionen. Die systematischen Trends in den thermodynamischen Gleichgewichtskonstanten und den Ion-Wechselwirkungsparametern korrelieren in der Regel mit der effektiven Ladung, Struktur und Radius der Aquoionen und ionischen Komplexe. Dieses wohlbekannte chemische Prinzip der Oxidationsstufen-Analogien und systematischer Trends in der Actinidenreihe kann man heranziehen zur Beurteilung oder Abschätzung von:

- Gleichgewichtskonstanten
 - a) Bildungskonstanten für aquatische Komplexe von Metallionen
 - b) Löslichkeitskonstanten für isostrukturelle Festphasen
- Ion-Wechselwirkungsparameter (SIT- und Pitzer-Koeffizienten)

Aufgrund spezifischer experimenteller Schwierigkeiten oder wegen des Mangels an geeigneten experimentellen und analytischen Methoden im Bereich von Spurenkonzentrationen ist eine Reihe von thermodynamischen Daten nicht experimentell zugänglich. In solchen Fällen ist es notwendig, auf geeignete Analoga zurückzugreifen. Cm(III) besitzt beispielsweise Fluoreszenz-Eigenschaften, die spektroskopische Untersuchungen bei Konzentrationen unterhalb 10^{-7} mol/L ermöglichen. Die mittels TRLFS (time-

resolved laser fluorescence spectroscopy) bestimmten Gleichgewichtskonstanten für Cm(III) sind oftmals genauer als die entsprechenden, auf unsicheren experimentellen Methoden basierenden Daten für Am(III) [FAN/KIM1998], [GUI/FAN2003]. Aus Gründen der einfacheren Handhabung werden oftmals auch die nicht-radioaktiven Lanthaniden Nd(III) and Eu(III) als Analoga für Am(III) untersucht. Im Falle der penta- und hexavalenten Actiniden sind die aquatische Chemie und die Gleichgewichtskonstanten von Np(V) bzw. U(VI) sehr gut bekannt und experimentell abgesichert. Dagegen sind zuverlässige Untersuchungen mit Pu(V) und Am(V) oder mit Np(VI) und Pu(VI) sehr selten, weil die experimentelle Bestimmung thermodynamischer Daten für Actiniden in den zuletzt genannten Oxidationsstufen wegen der z. T. unvermeidlichen Überlagerung von Redox-Reaktionen außerordentlich schwierig ist. In solchen Fällen sind Modellrechnungen basierend auf abgesicherten Daten von Oxidationsstufen-Analoga oftmals vorzuziehen.

3.2.1 Bildungskonstanten für aquatische Komplexe

Zahlreiche experimentell abgesicherte Bildungskonstanten aquatischer Metallionkomplexe weisen eine Reihe von Regelmäßigkeiten und Abhängigkeiten auf, die zur Abschätzung unbekannter Gleichgewichtskonstanten herangezogen werden können.

1. Die Komplexbildungskonstanten von Metallionen mit vergleichbarer Elektronenkonfiguration korrelieren mit der Stärke der elektrostatischen Wechselwirkungsenergie ${}^{\text{el}}E_{\text{M-L}}$ zwischen dem Metallion und den negativ geladenen Liganden [BAE/MES1976], [CHO1983], [CHO/RIZ1994], [GRE/PUI1997]:

$$\log \beta_{(M)}^{\circ} \propto {}^{\text{el}}E_{\text{M-L}} \propto (z_{\text{M}} / d_{\text{M-L}}) \quad (3.5)$$

z_{M} = effektive Ladung des Metallions

$d_{\text{M-L}}$ = Abstand zwischen den Zentren von Metallion und Ligand

Diese empirische Korrelation mit effektiven Ladungen von $z_{\text{M}} = 2.3 \pm 0.1$ bzw. 3.2 ± 0.1 für die penta- und hexavalenten Actinidionen AnO_2^+ bzw. AnO_2^{2+} [CHO1983], [CHO/RIZ1994] ist in Abb. 8.97 veranschaulicht für die Bildungskonstanten der Monohydroxokomplexe der Actinidionen An^{3+} (An = Pu, Am, Cm), An^{4+} (An = Th, U, Np, Pu), NpO_2^+ und UO_2^{2+} sowie einiger Übergangsmetallionen. Ähnliche Korrelationen lassen sich für die Bildungskonstanten der Komplexe mit anderen Liganden erstellen (siehe Beispiele in [GRE/PUI1997], [HUM/BER2002]). Zur Darstellung der Korrelation zwischen den Komplexbildungskonstanten von M^{z+} -Ionen und der elektrostatischen

Wechselwirkungsenergie wird $\log \beta^\circ_{(M)}$ in der Literatur auch häufig einfach gegen z_M/r_M oder $(z_M)^2/r_M$ aufgetragen.

- Die Komplexbildungsstärke verschiedener Liganden unterliegt einer, mit gewissen Einschränkungen für alle Actinid- und Übergangsmetallionen gültigen Systematik.
- Die stufenweisen Komplexbildungskonstanten ($\log K^\circ_n$ für die Reaktionen $ML_{n-1} + L \rightleftharpoons ML_n$ mit $n = 1, 2, 3, \dots$) nehmen mit zunehmender Ligandenzahl systematisch ab.

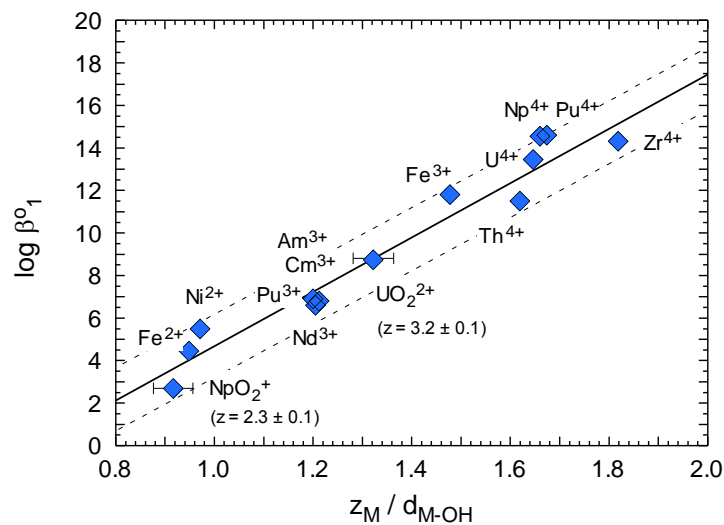


Abb. 3.3 Bildungskonstanten der Monohydroxokomplexe von Actinidionen sowie einiger Übergangsmetallionen als Funktion der elektrostatischen Wechselwirkungsenergie mit OH^-

($\log \beta^\circ_1$ -Werte für die Reaktionen $M^{z+} + OH^- \rightleftharpoons M(OH)^{z-1}$ für Actinidionen, Ni^{2+} , Zr^{4+} und Th^{4+} aus der NEA-TDB [GUI/FAN2003], [GAM/BUG2005], [BRO/CUR2005], [RAN/FUG2008], für Fe^{2+} und Fe^{3+} aus [BAE/MES1976] und für Nd^{3+} aus [NEC/ALT2009]; experimentelle Abstände d_{M-OH} bzw. d_{M-OH_2} aus [MAR1988], [NEC/KIM2000], [CHO/WAL2005])

3.2.1.1 Analogiewerte für Actinidionen derselben Oxidationsstufe

Trivalente Actiniden und Lanthaniden

Aufgrund der ähnlichen Ionenradien der dreiwertigen Actinidionen Pu^{3+} , Am^{3+} und Cm^{3+} (112, 110 und 109 pm bei der Koordinationszahl $\text{CN} = 8$ [SHA1976], [CHO/RIZ1994]) sowie der Lanthanidionen Nd^{3+} , Sm^{3+} und Eu^{3+} mit Ionenradien von 111, 108 und 107 pm bei $\text{CN} = 8$ sind die realen Unterschiede zwischen den Bildungskonstanten von analogen Komplexen dieser Ionen kleiner als die Unsicherheiten der experimentellen Daten [NEC/FAN1998], [NEC/ALT2009]. Während für aquatische Am(III)- und/oder Cm(III)-Komplexe zuverlässige Daten vorliegen, abgesichert anhand zahlreicher und umfangreicher experimenteller Untersuchungen, liegen im Falle von Pu(III) nur für sehr wenige aquatische Komplexe verlässliche Daten vor. Diese Lücken können jedoch durch die Verwendung der Bildungskonstanten analoger Am(III)-, Cm(III)- oder Nd(III)-Komplexe geschlossen werden. Ähnliches gilt für Sm(III), für das im Rahmen von THEREDA ebenfalls entsprechende Daten analoger Am(III)-, Cm(III)- oder Nd(III)-Komplexe empfohlen werden.

Tetravalente Actiniden

In der Reihe der tetravalenten Actiniden besitzt das Prinzip der Oxidationsstufenanalogie nur qualitative Gültigkeit. Die hohe Ladung und die deutliche Abnahme der Ionenradien in der Reihe Th^{4+} , U^{4+} , Np^{4+} und Pu^{4+} (105, 100, 98 und 96 pm bei der Koordinationszahl $\text{CN} = 8$ [SHA1976], [CHO/RIZ1994]) bewirkt eine deutliche Abnahme des Quotienten z_M / d_{M-L} . Die Bildungskonstanten analoger Komplexe steigen dementsprechend in der Reihe $\text{Th(IV)} < \text{U(IV)} < \text{Np(IV)} \leq \text{Pu(IV)}$.

Pentavalente Actiniden

Bei den pentavalenten Actiniden ist die Oxidationsstufenanalogie praktisch perfekt. Die bekannten Bildungskonstanten analoger AnO_2^+ -Komplexe, z. B. analoger Hydroxid- und Carbonatkomplexe von Np(V) und Am(V) sind im Rahmen der experimentellen Unsicherheiten gleich [RUN/KIM1994], [RUN/NEU1996]. Man kann daher davon ausgehen, dass dies auch für die experimentell nur schwer zugänglichen analogen Komplexe von Pu(V) gilt. Eine Ausnahme bildet das Protactinium, das in der fünfwertigen Oxidationsstufe nicht als Dioxokation, sondern als (bereits in saurer Lösung) partiell hydrolysiertes Mono-Oxokation, PaO(OH)^{2+} , vorliegt und dementsprechend völlig andere Eigenschaften besitzt.

Hexavalente Actiniden

Das Prinzip der Oxidationsstufenanalogie gilt auch für mononukleare U(VI)-, Np(VI)- und Pu(VI)-Komplexe mit einzähligen Liganden [GUI/FAN2003]. Daher scheint es sinnvoll, die Bildungskonstanten der im alkalischen Bereich dominierenden Komplexe $\text{UO}_2(\text{OH})_3^-$ und $\text{UO}_2(\text{OH})_4^{2-}$ als Analoga für die entsprechenden Np(VI)- und Pu(VI)-Komplexe zu benutzen. Letztere sind zwar unter oxidierenden Bedingungen im alkalischen Bereich als dominierende Lösungsspezies zu erwarten, es existieren jedoch keine quantitativen Untersuchungen hierzu. Die Oxidationsstufen-Analogie gilt jedoch nicht generell für alle An(VI)-Komplexe. Im Falle der zweizähligen Carbonatkomplexe sind aus sterischen Gründen (die Abstände $\text{PuO}_2^{2+}\text{-CO}_3^{2-}$ sind ca. 3 pm kleiner als bei $\text{UO}_2^{2+}\text{-CO}_3^{2-}$) die Bildungskonstanten des zweiten und dritten Pu(VI)-Carbonatkomplexes deutlich niedriger als diejenigen für U(VI) [PAS/CZE1997]. Die Bildungskonstanten der polynuklearen An(VI)-Hydrolysespezies nehmen ebenfalls ab in der Reihe $\text{U(VI)} > \text{Np(VI)} > \text{Pu(VI)}$ [CAS/MAG1972].

3.2.1.2 Schätzwerte basierend auf Korrelationen und semi-empirischen Modellen

Korrelationen zwischen den Komplexbildungskonstanten verschiedener Metallionen mit einem Liganden L und der elektrostatischen Wechselwirkung zwischen M und L

Die bereits oben beschriebene empirische Korrelation zwischen $\log \beta_{(M)}^\circ$ und dem Quotienten (z_M / d_{M-L}), wird üblicherweise angewandt auf die erste Komplexbildungskonstante verschiedener Metallionen M mit einem bestimmten Liganden L. Die Einordnung der penta- und hexavalenten Actinidionen AnO_2^+ bzw. AnO_2^{2+} in diesen Korrelationen ergab sogenannte "effektive" Ladungen von $z_M = 2.3 \pm 0.1$ bzw. 3.2 ± 0.1 [CHO1983], [CHO/RIZ1994]. Die lineare Korrelation zwischen Komplexbildungskonstanten und elektrostatischer Wechselwirkung ist nicht auf Komplexe mit einem Liganden beschränkt, sondern lässt sich auch auf Komplexe mit höheren Ligandenanzahlen anwenden. In Abb. 3.4 und Abb. 3.5 ist dies für Bildungskonstanten von Hydroxid- und Carbonatkomplexen veranschaulicht, Abb. 3.4 zeigt jedoch auch, dass die einfache Korrelation zwischen $\log \beta_n^\circ$ und der elektrostatischen Wechselwirkung keine allgemeingültige Möglichkeit zur Abschätzung unbekannter Hydrolysekonstanten aller Metallionen darstellt. Die deutlich niedrigeren Bildungskonstanten für die Th(IV)-Komplexe $\text{Th}(\text{OH})_n^{4-n}$ mit $n > 1$, im Vergleich zu den Werten für U(IV), Np(IV) und

Pu(IV), lassen sich nicht allein mit den Unterschieden in den Ionenradien der An^{4+} -Ionen erklären, sondern resultieren auch aus Unterschieden in der für kovalente Anteile verantwortlichen Elektronenkonfiguration [NEC/KIM2001]. Ähnliches gilt auch für die Komplexe von Zr(IV).

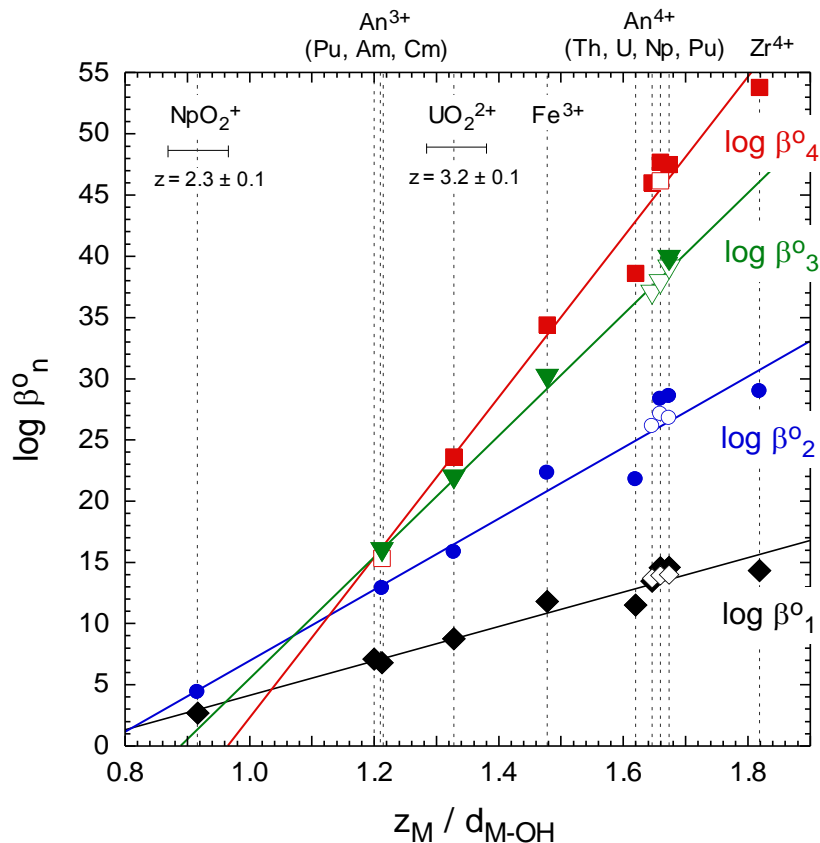


Abb. 3.4 Bildungskonstanten mononuklearer Hydroxidkomplexe von Actinidionen, Fe^{3+} und Zr^{4+} ($\log \beta^n$ für die Reaktionen $M^{z+} + n OH^- \rightleftharpoons M(OH)_n^{z-n}$) als Funktion der elektrostatischen Wechselwirkungsenergie mit OH^- (Gefüllte Symbole: Daten aus der NEA-TDB [GUI/FAN2003], [BRO/CUR2005], [RAN/FUG2008], für Fe^{3+} aus [BAE/MES1976]; offene Symbole: Daten aus neueren Arbeiten zur Hydrolyse von U(IV) [FUJ/YAM2003], Np(IV) [FUJ/KOH2008] und Pu(IV) [YUN/CHO2007], die erst nach dem Review [[GUI/FAN2003]] erschienen sind)

Aus der anlogen Korrelation zwischen den bekannten Bildungskonstanten von Actinid-, Fe(II)- und Fe(III)-Carbonatkomplexen (Abb. 3.5) lassen sich durch Inter- bzw. Extrapolation z. B. die unbekannt Werte für die An(IV)-Carbonatkomplexe $An(CO_3)_n^{4-2n}$ mit $n = 1 - 3$ oder für die Fe(II)- und Fe(III)-Komplexe $Fe(CO_3)_3^{4-}$ bzw. $Fe(CO_3)^+$ und

$\text{Fe}(\text{CO}_3)_2^-$ abschätzen. Auch wenn diese Komplexe keine Dominanzbereiche besitzen, kann ihre Abschätzung bei der Auswertung und Beurteilung experimenteller Daten durchaus hilfreich sein (siehe weiter unten diskutiertes Beispiel aus [GRI2005]). Abb. 3.5 demonstriert weiterhin die mit zunehmender Ligandenzahl immer stärker werdenden Unterschiede zwischen den Bildungskonstanten der U(VI)- und Pu(VI)-Carbonatkomplexe. Die Abstände $\text{PuO}_2^{2+}\text{-CO}_3^{2-}$ sind ca. 3 pm kürzer, als bei $\text{UO}_2^{2+}\text{-CO}_3^{2-}$; offensichtlich wirken bei den zweizähligen CO_3^{2-} -Liganden sterische Effekte dem rein elektrostatischen Effekt entgegen.

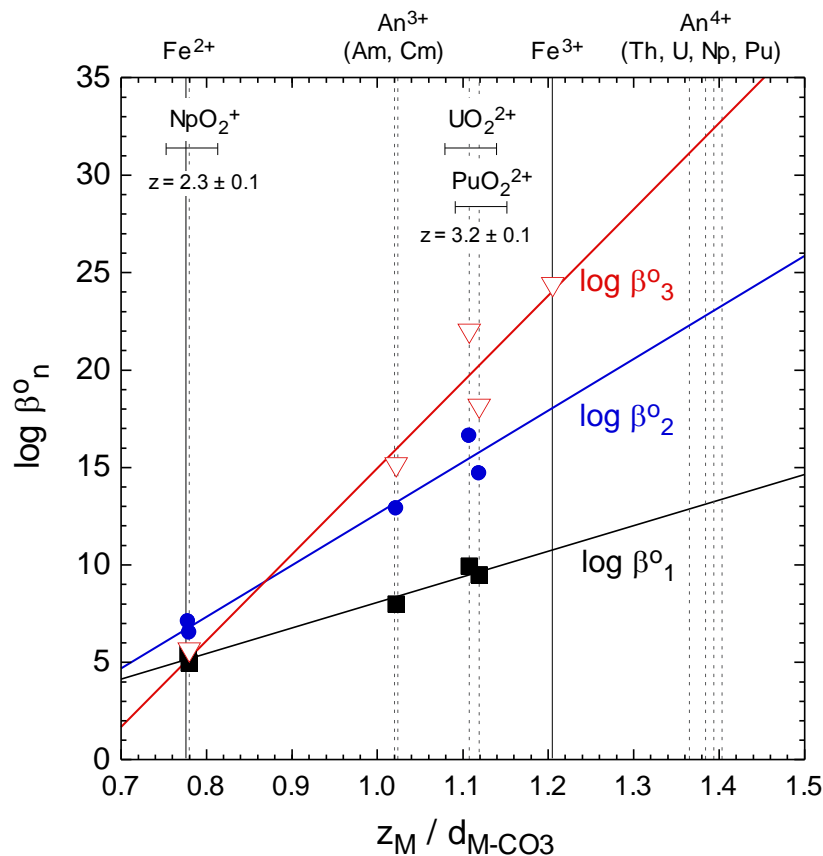
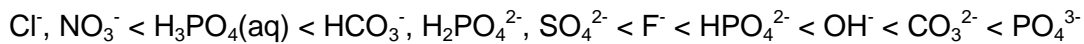


Abb. 3.5 Bildungskonstanten der Mono-, Di- und Tricarbonatkomplexe von Actinidionen [GUI/FAN2003], Fe^{2+} [BRU/WER1992], und Fe^{3+} [GRI2005] als Funktion der elektrostatischen Wechselwirkungsenergie mit CO_3^{2-} ($\log \beta^n$ für die Reaktionen $\text{M}^{z+} + n \text{CO}_3^{2-} \leftrightarrow \text{M}(\text{CO}_3)_n^{z-2n}$)

Die Abstände $d_{M-\text{CO}_3}$ stammen aus der Kompilation in [NEC/KIM2000]).

Korrelation zwischen den Bildungskonstanten analoger Komplexe verschiedener Metallionen

Für die meisten Metallionen nehmen die Komplexbildungskonstanten in erster Näherung in folgender Reihenfolge der Liganden zu:



Die Beobachtung, dass die Komplexierungsstärke verschiedener Liganden L^A , L^B , L^C , usw. einer gewissen Systematik unterliegt, ermöglicht eine größenordnungsmäßige Abschätzung unbekannter Daten. Die Auftragung der $\log \beta^\circ$ -Werte der Komplexe ML^A , ML^B , ML^C usw. eines gegebenen Metallions M gegen die entsprechenden $\log \beta^\circ$ -Werte der Komplexe $M'L^A$, $M'L^B$, $M'L^C$ usw. eines anderen Metallions M' ergibt in der Regel einen linearen Zusammenhang. Mit Hilfe eines bekannten $\log \beta^\circ$ -Wertes $M'L^D$ lässt sich dann die unbekannte Komplexbildungskonstante $\log \beta^\circ$ für den Komplex ML^D näherungsweise abschätzen. Abb. 3.6 zeigt eine solche Korrelation exemplarisch für die $\log \beta_1^\circ$ -Werte bekannter Komplexe der Actinidionen NpO_2^+ , Am^{3+} bzw. Cm^{3+} , Th^{4+} und Pu^{4+} , aufgetragen gegen die $\log \beta_1^\circ$ -Werte der entsprechenden Komplexe des UO_2^{2+} -Ions. Außer dem Wert für $\text{NpO}_2(\text{PO}_4)^{2-}$ [MOR/KIM1996] stammen alle Daten aus der NEA-TDB [GUI/FAN2003], [RAN/FUG2008]. Der Wert von $\log \beta_1^\circ(\text{NpO}_2(\text{PO}_4)^{2-}) = 7.0$, mit der SIT für $I = 0$ berechnet aus dem experimentellen Wert in 0.1 M NaClO_4 ($\log \beta_1 = 6.33 \pm 0.08$) [MOR/KIM1996], wurde im NEA-Review [LEM/FUG2001] nicht berücksichtigt, weil keine weitere Arbeit zu diesem Komplex existiert. Die Korrelation in Abb. 3.6 deutet jedoch darauf hin, dass diese Konstante durchaus realistisch ist. Der in [BYR/SHO1996] geschätzte Wert für $\text{Nd}(\text{PO}_4)(\text{aq})$, $\log \beta_1 = 8.88$ in 0.7 m NaCl , entsprechend $\log \beta_1^\circ = 12.3$ bei $I = 0$, ist hingegen etwas außerhalb des Bereiches der für Am(III)/Cm(III) entsprechend dieser Korrelation zu erwartenden Bildungskonstante von $\log \beta_1^\circ = 10.0 \pm 1.5$.

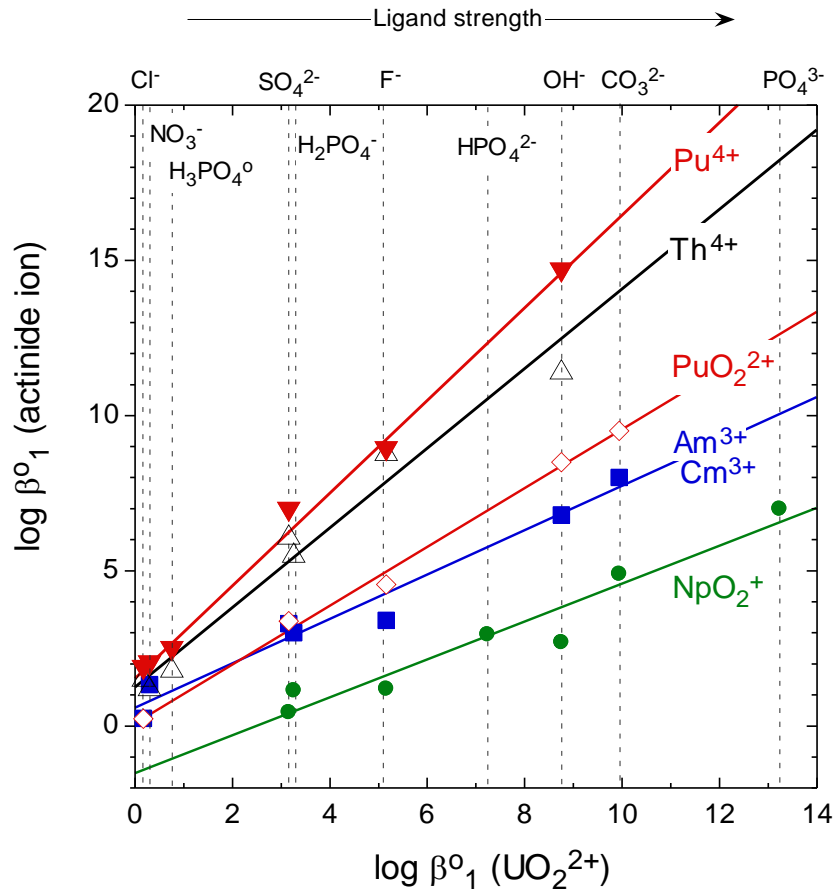


Abb. 3.6 Korrelationen zwischen $\log \beta_1^\circ$ -Werten bekannter Komplexe der Actinidionen NpO_2^+ , Am^{3+} bzw. Cm^{3+} , Th^{4+} und Pu^{4+} und den $\log \beta_1^\circ$ -Werten der entsprechenden Komplexe des UO_2^{2+} -Ions. Außer dem Wert für $\text{NpO}_2(\text{PO}_4)^{2-}$ [MOR/KIM1996] stammen alle Daten aus der NEA-TDB [GUI/FAN2003], [RAN/FUG2008]

Die Korrelation zwischen den Bildungskonstanten $\log \beta^\circ$ analoger Komplexe von Metallion M und M' kann man ebenfalls anwenden auf Komplexe mit mehreren Liganden. Abb. 3.7. zeigt die lineare Korrelation zwischen den Bildungskonstanten $\log \beta_{1yz}^\circ$ für Hydroxid-, Carbonat- und ternäre Hydroxycarbonatkomplexe $\text{An}(\text{OH})_y(\text{CO}_3)_4^{4-y-2z}$ von Pu(IV) und Th(IV). Bis auf die Bildungskonstanten für die ternären Pu(IV)-Komplexe (122) und (141) stammen die Daten aus der NEA-TDB [GUI/FAN2003], [RAN/FUG2008]. Die in der FZK-INE Datenbasis [NEC/FAN2001] aufgenommenen, in [GUI/FAN2003] aufgrund mangelnder Absicherung der Komplexstöchiometrie jedoch nicht ausgewählten Konstanten für $\text{Pu}(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2^{2-}$ und $\text{Pu}(\text{OH})_4(\text{CO}_3)^{2-}$ basieren auf experimentellen Daten von Rai et al. [RAI/HES1999b]. Sie zeigen den entsprechend der analogen Th(IV)-Komplexe erwarteten Trend in Abb. 3.7. Dieser Befund unterstützt

die Auswahl der entsprechenden Komplexstöchiometrien und Bildungskonstanten zur Modellierung der Löslichkeit von $\text{PuO}_2(\text{am, hyd})$ in carbonathaltigen Lösungen.

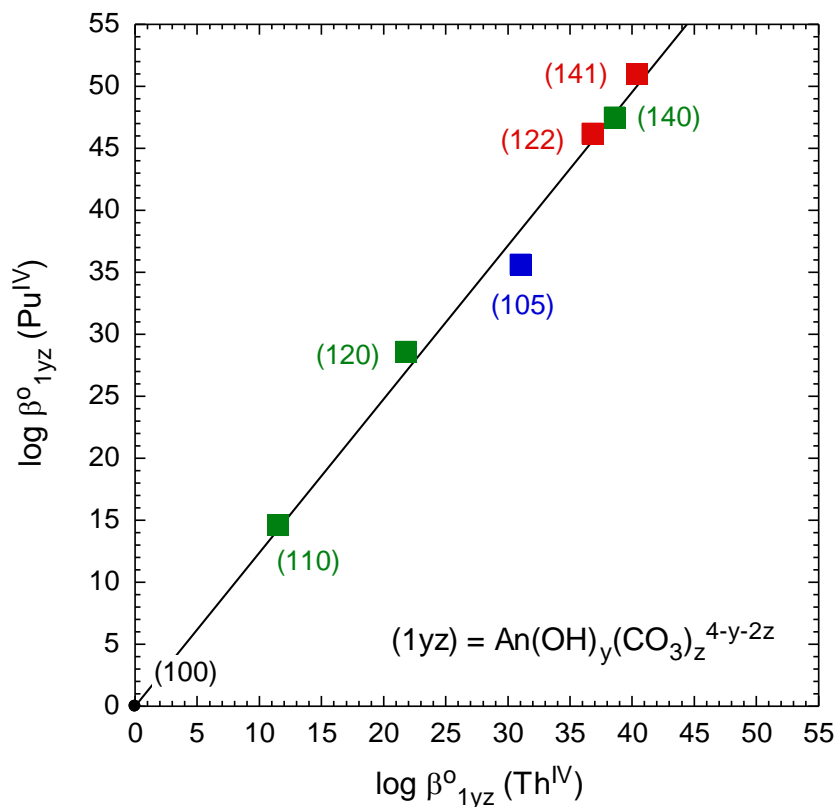


Abb. 3.7 Korrelationen zwischen den Bildungskonstanten für Hydroxid-, Carbonat- und ternäre Hydroxocarbonatkomplexe von Pu(IV) und Th(IV) ($\log \beta^0_{1yz}$ für die Reaktionen $\text{An}^{4+} + y \text{OH}^- + z \text{CO}_3^{2-} \leftrightarrow \text{An}(\text{OH})_y(\text{CO}_3)_z^{4-y-2z}$; mit Daten für Th(IV) aus [RAN/FUG2008] und für Pu(IV) aus [GUI/FAN2003] und [NEC/FAN2001] (siehe Text)

Systematischer Zusammenhang zwischen den Bildungskonstanten der Komplexe ML , ML_2 , ML_n eines Metallions M mit zunehmender Anzahl der Liganden L

Die systematische Abnahme der stufenweisen Komplexbildungskonstanten $\log K^\circ_n$ (für die Reaktionen $\text{ML}_{n-1} + \text{L} \leftrightarrow \text{ML}_n$ mit $n = 1, 2, 3, \dots$) bzw. der Zusammenhang zwischen den Komplexbildungskonstanten $\log \beta^\circ_1 = \log K^\circ_1$ und $\log \beta^\circ_n = \log K^\circ_1 + \dots + \log K^\circ_n$ (für die Bildungsreaktionen $\text{M} + n \text{L} \leftrightarrow \text{ML}_n$) lässt sich mit Hilfe eines relativ einfachen elektrostatischen Ansatzes [NEC/KIM2000] beschreiben. Die Bildungskonstanten $\log \beta^\circ_n$ mononuklearer Komplexe eines Actinidions sind verknüpft über einen Term r^e

${}^{\text{p}}E_{\text{L}}$, der die Coulomb-Abstoßung zwischen den Liganden beschreibt, wobei die empirischen Parameter zur Beschreibung der Dielektrizitätskonstanten zwischen den Liganden zwar spezifisch für einen jeweiligen Liganden (OH^- , F^- , CO_3^{2-} , usw.), aber unabhängig vom Metallion sind [NEC/KIM2000], [NEC/KIM2001]:

$$\log \beta_n^\circ = n \log \beta_1^\circ - {}^{\text{rep}}E_{\text{L}} / RT \ln 10 \quad (3.6)$$

Da die Summe der Abstoßungsenergien zwischen den Liganden mit zunehmender Ligandenanzahl n immer größer wird, nehmen die stufenweise Konstanten $\log K_n^\circ = \log \beta_n^\circ - \log \beta_{n-1}^\circ$ mehr und mehr ab. Abb. 3.8 zeigt die Anwendung von Gl. (3.6) mit den entsprechenden Parametern für CO_3^{2-} -Liganden [NEC/KIM2000] und OH^- -Liganden [NEC/KIM2001] zur Beschreibung der Bildungskonstanten $\log \beta_n^\circ$ der mononuklearen Carbonat- bzw. Hydroxidkomplexe der Actiniden.

Dieser Zusammenhang bietet die Möglichkeit zur Beurteilung experimentell unsicherer Daten oder zur Abschätzung unbekannter Gleichgewichtskonstanten, z. B. für die U(IV)-Komplexe $\text{U}(\text{CO}_3)_n^{4-2n}$ mit 1, 2 und 3 Carbonatliganden [NEC/KIM2000], für den potenziell möglichen Fe(II)-Carbonatkomplex $\text{Fe}(\text{CO}_3)_3^{4-}$ [NEC/KIM2000], die Fe(III)-Carbonatkomplexe $\text{Fe}(\text{CO}_3)_n^{3-2n}$ mit $n = 1$ und 2 [GRI2005] oder die An(IV)-Hydroxidkomplexe $\text{Th}(\text{OH})_3^+$, $\text{U}(\text{OH})_2^{2+}$, $\text{U}(\text{OH})_3^+$ und $\text{Np}(\text{OH})_3^+$ [NEC/KIM2001], für die in den entsprechenden NEA-TDB Reviews keine thermodynamischen Daten empfohlen werden, weil die verfügbaren experimentellen Daten keine zweifelsfreie Evaluierung ermöglichten.

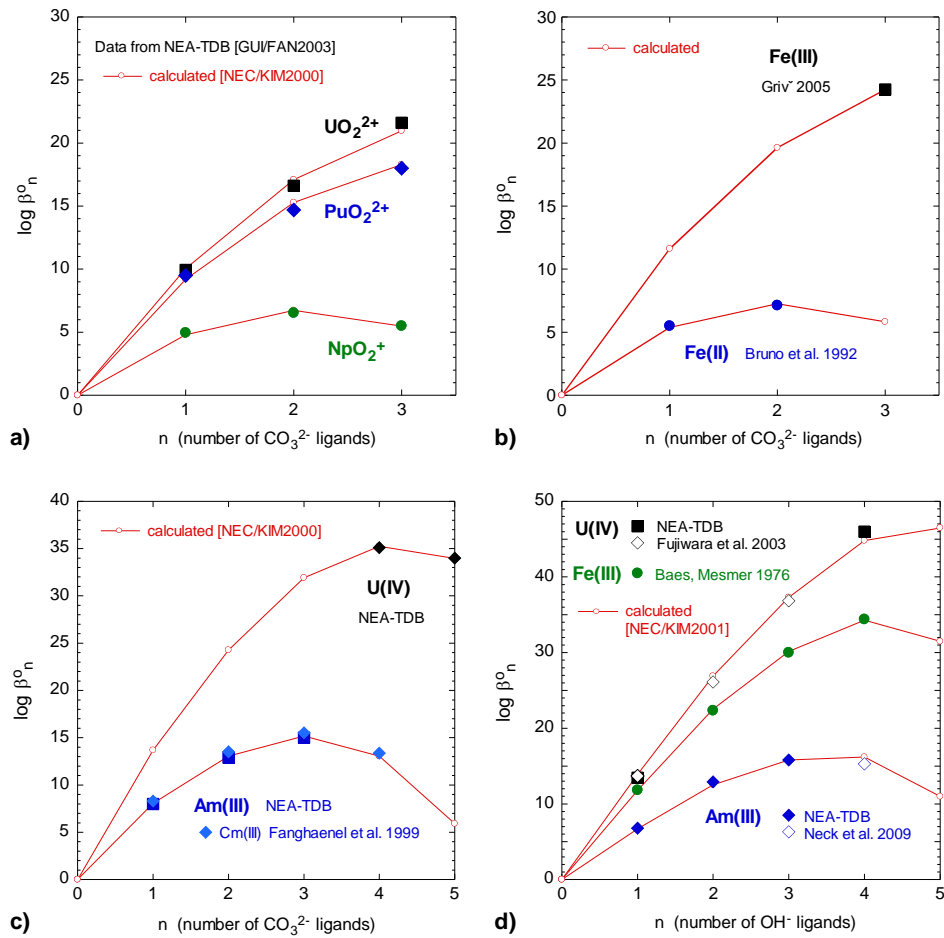


Abb. 3.8 Anwendung des elektrostatischen Ligandenabstoßungs-Ansatzes von Neck und Kim [NEC/KIM2000], [NEC/KIM2001] zur Beschreibung der Komplexbildungskonstanten $\log \beta^n$ als Funktion der Anzahl von CO_3^{2-} - bzw. OH^- -Liganden (durchgezogene Linien)

- Carbonatkomplexe der Actinylionen NpO_2^+ , UO_2^{2+} und PuO_2^{2+} (Daten aus [GUI/FAN2003])
- Carbonatkomplexe von Fe(II) und Fe(III) (Daten aus [BRU/WER1992] und [[GRI2005]])
- Carbonatkomplexe von Am(III)/Cm(III) (Daten aus [[GUI/FAN2003]] und [FAN/KÖN1999]) und U(IV)
- Hydroxidkomplexe von Am(III) (Daten aus [[GUI/FAN2003]] und [NEC/ALT2009]), Fe(III) (Daten aus [BAE/MES1976]) sowie U(IV) (Daten aus [[GUI/FAN2003]] und [FUJ/YAM2003])

Semi-empirische Modelle

Verschiedene semi-empirische Modelle beinhalten den Versuch, die oben beschriebenen Gesetzmäßigkeiten bezüglich der Abhängigkeit von der effektiven Ladung des Metallions, Ionenradien und Ligandenstärke sowie der systematischen Abnahme stufenweiser Komplexbildungskonstanten umfassend zu beschreiben. So z. B. die "unified theory of metal ion complexation" von Brown und Sylva [BRO/SYL1987] und Brown und Wanner [BRO/WAN1987], die zur Vorhersage von Actinidionkomplexen mit einer Vielzahl unterschiedlicher Liganden benutzt werden, oder die "hard sphere models" von Moriyama et al. [MOR/PRA1994], [MOR/SAS2005], [MOR/SAS2006] zur Vorhersage der Bildungskonstanten von Actinidhydroxid- und -carbonatkomplexen. Diese Modelle erfordern die Einführung zahlreicher Fitparameter wie effektive Ladungen für Metallionen und Liganden, effektive Dielektrizitätskonstanten, spezifisch für Metallionen und Liganden [MOR/PRA1994], oder "hardness / softness parameters" und andere spezifische Parameter für die jeweiligen Metallionen und Liganden [BRO/SYL1987], [BRO/WAN1987]. Je umfassender und allgemeingültiger die Modelle, d. h., je mehr spezifische Parameter das Modell zur Beschreibung bekannter Komplexbildungskonstanten benötigt, desto schwieriger ist die generelle Anwendbarkeit zur Vorhersage der Bildungskonstanten unbekannter Komplexe, da dann zumeist spezifische Parameter fehlen. Diese Modelle haben durchaus eine gewisse Vorhersagekraft, allerdings weichen oftmals die vorhergesagten Bildungskonstanten für Komplexe mit drei oder mehr Liganden um zwei und mehr Größenordnungen von den experimentellen Werten ab. Insbesondere die Vorhersage von Bildungskonstanten polynuklearer Hydroxidkomplexe [MOR/SAS2005], [MOR/SAS2006] eignet sich bestenfalls für qualitative Betrachtungen, nicht jedoch für belastbare geochemische Modellrechnungen. Schätzwerte, die unter Zuhilfenahme einer der drei oben beschriebenen Korrelationen und Gesetzmäßigkeiten abgeleitet wurden, erscheinen daher zuverlässiger als die Verwendung komplexer Modelle. Eine Unsicherheit unterhalb ± 1 log-Einheit lässt sich jedoch bestenfalls dann erzielen, wenn zwei unterschiedliche, auf verschiedenen Eingangsdaten und Zusammenhängen basierende Korrelationen zu übereinstimmenden Schätzwerten führen.

In diesem Kapitel sei zusätzlich angemerkt, dass die beschriebenen Korrelationen und Modellansätze zur Abschätzung unbekannter Komplexbildungskonstanten entweder direkt von den in der Korrelation verwendeten Literaturdaten abhängen oder auf empirischen Parametern basieren, die ihrerseits anhand bekannter Literaturwerte für Komplexbildungskonstanten ermittelt wurden. Die Qualität der Schätzwerte hängt also

direkt von der Qualität der benutzten Eingangsdaten ab. Diese repräsentieren jedoch oftmals nicht den aktuellen Kenntnisstand bzw. wurden zum Teil sogar unkritisch aus der Literatur übernommen. Solche Schätzwerte dürfen nicht unkontrolliert in geochemische Modellrechnungen einfließen. In THEREDA ist daher nicht vorgesehen, Schätzwerte aus der Literatur ungeprüft zu übernehmen oder gar sämtliche Lücken im Falle fehlender Komplexbildungskonstanten durch Schätzwerte aufzufüllen. Analogie- oder Schätzwerte für Komplexbildungskonstanten sollten dann verwendet werden, wenn sie zur geochemischen Modellierung eines Systems zwar erforderlich sind, für die entsprechenden Randbedingungen jedoch keine experimentell bestimmten Werte vorliegen. Die Berücksichtigung eines aquatischen Komplexes mit einer geschätzten Bildungskonstante erfordert stets eine Überprüfung hinsichtlich der Kompatibilität mit existierenden Primärdaten (insbesondere Löslichkeitsdaten) im entsprechenden System. Dies wird im Rahmen von THEREDA nachvollziehbar dokumentiert, falls eine solche Überprüfung nicht bereits in der Literatur durchgeführt wurde.

Beispiel 1

Die Verwendung von Am(III)- und Cm(III)-Analoge für die unbekanntenen Hydrolysekonstanten von Pu(III) erwiesen sich als gut geeignet zur Beschreibung der Löslichkeit von Plutonium unter reduzierenden Bedingungen [NEC/ALT2007c], [NEC/ALT2009]. Unter stark oxidierenden Bedingungen in alkalischen Lösungen sind – analog zu Uran(VI) – die Komplexe $\text{PuO}_2(\text{OH})_3^-$ und $\text{PuO}_2(\text{OH})_4^{2-}$ zu erwarten, für die jedoch keine Daten vorliegen. Modellrechnungen sollten daher mit Analogiewerten der entsprechenden U(VI)-Komplexe durchgeführt werden.

Beispiel 2

Zur Modellierung tetravalenter Actiniden in carbonathaltigen Lösungen wurde auch in der Nagra/PSI Datenbasis [HUM/BER2002] die Verwendung von Schätzwerten empfohlen. In diesen Systemen war zwar bekannt, dass die Löslichkeit und die Speziation von ternären An(IV)-Hydroxocarbonatkomplexen bestimmt werden, die exakten Komplexstöchiometrien und Bildungskonstanten für die Komplexe von U(IV), Np(IV) und Pu(IV) wurden jedoch in der NEA-TDB [GRE/FUG1992], [LEM/FUG2001], [GUI/FAN2003] als nicht abgesichert eingestuft. Zur näherungsweisen Beschreibung der verfügbaren Löslichkeitsdaten wurden daraufhin, basierend auf einem Literaturwert für den Komplex $\text{Th}(\text{OH})_3(\text{CO}_3)^-$ [ÖST/BRU1994] und, unter Berücksichtigung des zu erwartenden Trends in der Reihe tetravalenter Actiniden, Schätzwerte für die analogen

U(IV)-, Np(IV)- und Pu(IV)-Komplexe in die Datenbasis miteinbezogen [HUM/BER2002]]. Spätere Arbeiten [ALT/NEC2005], [ALT/NEC2006] zeigten zwar, dass unter den entsprechenden Bedingungen nicht der Komplex $\text{Th}(\text{OH})_3(\text{CO}_3)^-$, sondern $\text{Th}(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2^{2-}$ (analoge Komplexe wurden von Rai et al. auch für U(IV) [RAI/FEL1998], Np(IV) [RAI/HES1999a] und Pu(IV) [RAI/HES1999b] vorgeschlagen) sowie $\text{Th}(\text{OH})_4(\text{CO}_3)_2^{2-}$ dominant sind, die in der Nagra/PSI Datenbasis [HUM/BER2002] eingefügten Schätzwerte für die Komplexe $\text{An}(\text{OH})_3(\text{CO}_3)^-$ beschreiben jedoch zumindest näherungsweise den löslichkeitserhöhenden Effekt von ternären An(IV)-Hydroxocarbonatkomplexen. In diesem Zusammenhang sei allerdings darauf hingewiesen, dass in THEREDA die aus den entsprechenden Löslichkeitsdaten abgeleiteten Bildungskonstanten für die Komplexe $\text{An}(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2^{2-}$ und $\text{An}(\text{OH})_4(\text{CO}_3)_2^{2-}$ empfohlen werden (vgl. dazu auch Abb. 3.7).

Beispiel 3

Im Falle der mononuklearen Hydroxidkomplexe der tetravalenten Actiniden, $\text{An}(\text{OH})_n^{4-n}$, wurden in den Reviews der NEA-TDB [GUI/FAN2003], [RAN/FUG2008] lediglich für Pu(IV) ein vollständiger Satz von Bildungskonstanten für $n = 1 - 4$ ausgewählt. Für die Komplexe $\text{Th}(\text{OH})_3^+$, $\text{U}(\text{OH})_2^{2+}$, $\text{U}(\text{OH})_3^+$ und $\text{Np}(\text{OH})_3^+$, ließen die verfügbaren experimentellen Daten keine zweifelsfreie Evaluierung zu. Diese Bildungskonstanten lassen sich jedoch aus den $\log \beta^{\circ}_1$ - und $\log \beta^{\circ}_4$ -Werten für U(IV) sowie den $\log \beta^{\circ}_1$ -, $\log \beta^{\circ}_2$ - und $\log \beta^{\circ}_4$ -Werten für Th(IV) und Np(IV) anhand der oben beschriebenen Schätzmethoden (Abb. 3.4 und Abb. 3.8d) interpolieren [NEC/KIM2001]. Die Miteinbeziehung dieser Schätzwerte führt zu einer besseren Beschreibung der Löslichkeitsdaten für die entsprechenden amorphen Oxyhydroxide [NEC/KIM2001]. An dieser Stelle sei ferner angemerkt, dass der in [NEC/KIM2001] für U(IV) empfohlene Wert von $\log \beta^{\circ}_1 = 13.6 \pm 0.2$ (NEA-TDB: 13.46 ± 0.06) sowie die Schätzwerte $\log \beta^{\circ}_2 = 26.9 \pm 1.0$ und $\log \beta^{\circ}_3 = 37.3 \pm 1.0$ im Rahmen der Fehlerangaben übereinstimmen mit den in einer späteren Arbeit von Fujiwara et al. [FUJ/YAM2003] experimentell ermittelten Werten von $\log \beta^{\circ}_1 = 13.71 \pm 0.31$, $\log \beta^{\circ}_2 = 26.12 \pm 0.21$ und $\log \beta^{\circ}_3 = 36.85 \pm 0.36$.

Beispiel 4

Als weiteres Beispiel für die Verwendung bzw. Überprüfung von Schätzwerten seien an dieser Stelle Daten für die Carbonatkomplexe von Fe(II) und Fe(III) aufgeführt. Bruno et al. [BRU/WER1992] ermittelten aus Löslichkeitsdaten für $\text{FeCO}_3(\text{s})$ bei 25 °C unter 1 bar $\text{CO}_2(\text{g})$ die Bildungskonstanten für die Fe(II)-Komplexe $\text{Fe}(\text{CO}_3)(\text{aq})$ ($\log \beta^{\circ}_1 = 5.5$

± 0.2) und $\text{Fe}(\text{CO}_3)_2^{2-}$ ($\log \beta_2^\circ = 7.1 \pm 0.2$), fanden aber keinen Hinweis auf die Bildung des Fe(II)-Tricarbonatkomplexes $\text{Fe}(\text{CO}_3)_3^{4-}$ ($\log \beta_3^\circ < 6.7$). Die Anwendung des Liganden-Abstoßungsmodells in [NEC/KIM2000] ergab einen Schätzwert von $\log \beta_3^\circ = 5.9$ (Abb. 3.8b). Mit diesem Wert liegt die berechnete Konzentration des Tricarbonatkomplexes $\text{Fe}(\text{CO}_3)_3^{4-}$ selbst bei den höchsten experimentellen Carbonatkonzentrationen in [BRU/WER1992] tatsächlich ungefähr eine Größenordnung unterhalb der Konzentration des Dicarbonatkomplexes $\text{Fe}(\text{CO}_3)_2^{2-}$.

Zum Verhalten von dreiwertigem Eisen in der Carbonatlösung existierte bis vor kurzem lediglich eine einzige Arbeit, Löslichkeitsmessungen mit kolloidalen Hematit- oder Ferrihydrit-Partikeln bei pH 4 - 8 unter 0.3 und 1.0 bar $\text{CO}_2(\text{g})$ [BRU/STU1992], die in [HUM2000] zu Recht angezweifelt wurde. In ihrer Neuinterpretation dieser Löslichkeitsdaten von [BRU/STU1992] postulierten Bruno und Duro [BRU/DUR2000] den Fe(III)-Dicarbonatkomplex $\text{Fe}(\text{CO}_3)_2^{2-}$ als dominante Spezies bei höheren Carbonatkonzentrationen. In einer umfangreichen Arbeit zur Überprüfung der Daten für Fe(III) in Carbonatlösung bestimmte Grivé [[GRI2005]] sowohl die Löslichkeit von Ferrihydrit (unter 0.01, 0.3 und 1 bar $\text{CO}_2(\text{g})$) als auch von Hematit (unter 0.3 bar $\text{CO}_2(\text{g})$). Aus den experimentellen Daten im Bereich pH 7 - 8.5 folgte eindeutig der Fe(III)-Tricarbonatkomplex $\text{Fe}(\text{CO}_3)_3^{3-}$ ($\log \beta_3^\circ = 24.24 \pm 0.42$) als dominante Spezies. Die Anwendung des Liganden-Abstoßungsmodells (Abb. 3.8b) und die Korrelation bekannter Werte von $\log \beta_1^\circ(\text{M}(\text{CO}_3)^{z-2})$ und $\log \beta_2^\circ(\text{M}(\text{CO}_3)_2^{z-4})$ gegen $z_M / d_{\text{M-CO}_3}$ (Abb. 3.5) lieferten im Rahmen der Unsicherheiten übereinstimmende Schätzwerte für die ersten beiden Fe(III)-Carbonatkomplexe ($\log \beta_1^\circ(\text{Fe}(\text{CO}_3)^+) = 11.6 \pm 0.5$ bzw. 10.9 ± 1.0 und $\log \beta_2^\circ(\text{Fe}(\text{CO}_3)_2^-) = 19.6 \pm 0.5$ bzw. 18.7 ± 1.0). Die Miteinbeziehung dieser Schätzwerte in die Berechnung der Löslichkeitskurven als Funktion von pH und $P(\text{CO}_2(\text{g}))$ bestätigte, dass weder der Mono- noch der Dicarbonatkomplex von Fe(III) relevant sind unter den experimentellen Bedingungen in [BRU/STU1992] und [[GRI2005]].

3.2.2 Festphasen

3.2.2.1 Analogiewerte für Löslichkeitskonstanten penta- und hexavalenter Actiniden

Actiniden (und ebenso Lanthaniden) in derselben Oxidationsstufe bilden Oxide, Hydroxide und Carbonat-Festphasen mit analogen Stöchiometrien und Kristallstrukturen.

Dies gilt für alle Oxidationsstufen von An(III) bis An(VI). Kleine Unterschiede in den Ionenradien der Metallionen können jedoch signifikante Unterschiede in den Gitterenergien und somit auch in den Löslichkeitskonstanten bewirken. Die Löslichkeitsprodukte der amorphen An(IV)-Hydroxide $\text{An}(\text{OH})_4(\text{am})$ bzw. Oxyhydroxide $\text{AnO}_2(\text{am, hyd})$ und der isostrukturellen kristallinen Dioxide $\text{AnO}_2(\text{cr})$ nehmen in der Reihe $\text{Th}(\text{IV}) > \text{U}(\text{IV}) > \text{Np}(\text{IV}) > \text{Pu}(\text{IV})$ mehrere Größenordnungen ab (s. Tab. 3.4). Dieser Trend in den Löslichkeitsprodukten korreliert direkt mit der Abnahme der Ionenradien der An^{4+} -Ionen und der Abstände $d_{\text{An-O}}$ im Kristallgitter.

Im Falle der penta- und hexavalenten Actinylionen, AnO_2^+ bzw. AnO_2^{2+} , liegen die Unterschiede in den $\log K_{\text{sp}}^\circ$ -Werten der Hydroxide bzw. Oxyhydroxide sowie der Carbonate im Bereich der experimentellen Unsicherheiten. Die Löslichkeiten von Am(V)- und Np(V)-Hydroxiden $\text{AnO}_2\text{OH}(\text{am})$ und -Carbonaten $\text{NaAnO}_2\text{CO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}(\text{s})$ sind praktisch identisch [RUN/KIM1994], [RUN/NEU1996]. Dasselbe gilt für die Oxyhydroxide und Carbonate von U(VI), Np(VI) und Pu(VI). Offensichtlich hat die Variation des zentralen An(V)- oder An(VI)-Ions keine signifikante Auswirkung auf die Löslichkeit der Actinylion-Salze, die Variation von Gitter- und Hydratationsenergie ist gering oder kompensiert sich. Die Kenntnis, dass die Gleichgewichtskonstanten von analogen, isostrukturellen Np(V)- und Am(V)-Carbonatfestphasen im Rahmen der Unsicherheiten miteinander übereinstimmen, kann dazu benutzt werden, die entsprechenden (experimentell nicht verifizierten) Daten für Pu(V) abzuschätzen, bzw. in erster Näherung den analogen Gleichgewichtskonstanten für Np(V) und Am(V) gleichzusetzen. Ähnliches gilt für experimentell nicht verifizierte Festphasen von Np(VI) bzw. Pu(VI), deren Existenz in Analogie zu bekannten U(VI)-Festphasen (z. B. Na-, K- oder Ca-Uranatphasen) zu erwarten ist.

Bei analogen, isostrukturellen Festphasen von dreiwertigen Actiniden, Pu(III), Am(III), Np(III) und Lanthaniden wie Nd(III), Sm(III) und Eu(III) ist hingegen, ähnlich wie bei den tetravalenten Actiniden, ein gewisser Trend als Funktion der Ionenradien zu erwarten. Inter- oder extrapolierte Schätzwerte für analoge Festphasen, z. B. für Pu(III)-Carbonatfestphasen, sind daher mit deutlich größeren Unsicherheiten verbunden, als im Falle der penta- und hexavalenten Actiniden und (ohne das Vorliegen unterstützender experimenteller Primärdaten) eher nicht zu empfehlen.

Tab. 3.4 Löslichkeitsprodukte $\log K^{\circ}_{sp}$ von festen Actinid-Hydroxiden/Oxiden und Carbonaten bei 25 °C

	Th	U	Np	Pu	Am
AnO ₂ OH(am) a)			-8.7 ± 0.2	-9.0 ± 0.5	-8.7 ± 0.5
NaAnO ₂ CO ₃ H ₂ O (s, hyd) a)			-11.0 ± 0.24		-10.9 ± 0.4
AnO ₂ (OH) ₂ (s, hyd) bzw. AnO ₃ ·2H ₂ O(cr) a)			-22.8 ± 0.4 b)	-22.5 ± 0.4	-22.5 ± 1.0
AnO ₂ CO ₃ (s) a)			-14.76 ± 0.20	-14.60 ± 0.47	-14.65 ± 0.47
An(OH) ₃ (am) a)				-26.2 ± 1.5	-25.1 ± 0.8
An(OH) ₃ (cr) a)				-26.4 ± 0.6	
An(OH) ₄ (am) a)	-47.0 ± 0.8	-54.5 ± 1.0	-56.7 ± 0.5	-58.3 ± 0.5	
AnO ₂ (cr) c)	-54.3 ± 1.1	-60.9 ± 0.4	-63.7 ± 1.8 d)	-64.0 ± 0.5	-65.4 ± 1.7

a) NEA-TDB [LEM/FUG2001], [[GUI/FAN2003]], Review von Löslichkeitsmessungen

b) Mittelwert aus Löslichkeitsmessungen, s. Diskussion in [[GUI/FAN2003]]

c) Berechnet anhand thermochemischer Daten aus der NEA-TDB [[GUI/FAN2003]]

d) Rai et al. [LEM/FUG2001]. Der Wert der NEA-TDB, $\log K^{\circ}_{sp}(\text{NpO}_2(\text{cr})) = -65.75 \pm 1.08$, liegt außerhalb des für die Reihe der tetravalenten Actiniden beobachteten Trends. Er basiert auf $S^{\circ}_m(\text{Np}^{4+}(\text{aq})) = -(426 \pm 12) \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$ [LEM/FUG2001]. Dieser Entropiewert weicht stark ab von dem in [RAI/SWA1987] benutzten Wert von $S^{\circ}_m(\text{Np}^{4+}(\text{aq})) = -(389 \pm 21) \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$ [FUG/OET1976].

3.2.3 Ion-Wechselwirkungsparameter

Für zahlreiche aquatische Spezies, die lediglich als Spurenkomponenten in wässriger Lösung existieren, z. B. sämtliche Metallionkomplexe mit Hydroxid-, Carbonat-, Sulfat oder anderen Liganden, stammen die Aktivitäts- und Ion-Wechselwirkungskoeffizienten aus Untersuchungen zur Ionenstärke-Abhängigkeit entsprechender Gleichgewichtsreaktionen. Speziell in der älteren Literatur wurden diese Untersuchungen jedoch überwiegend in NaClO₄-Lösung durchgeführt. Für viele aquatische Spezies existieren daher keine experimentellen Daten in konzentrierten NaCl- oder MgCl₂-Lösungen, die eine Bestimmung der entsprechenden Ion-Wechselwirkungsparameter zur Modellierung in Chloridlösungen ermöglicht. Fehlende Wechselwirkungs-Parameter müssen daher oftmals abgeschätzt werden.

Das einfachere, von der NEA-TDB [GRE/FUG1992] bevorzugte Ion-Wechselwirkungsmodell, die sogenannte "Specific Ion Interaction Theory (SIT)" [CIA1980] besitzt den Vorteil, dass bei niedrigeren Ionenstärken lediglich der Debye-Hückel Term von Bedeutung ist. Etwas ungenaue Schätzwerte für SIT-Koeffizienten haben keine signifikante Auswirkung auf Aktivitätskoeffizienten bei $I \leq 0.1 \text{ mol/kg H}_2\text{O}$,

wohingegen Schätzwerte für die Pitzer-Parameter $\beta^{(1)}$ auch bei niedriger Ionenstärke den berechneten Aktivitätskoeffizienten beträchtlich beeinflussen, insbesondere im Falle hochgeladener Ionen. Mit zunehmender Ionenstärke steigt jedoch auch der Einfluss der SIT-Koeffizienten auf den berechneten Aktivitätskoeffizienten. Die SIT besitzt darüber hinaus den Nachteil, dass sie bei höheren Ionenstärken, z. B. für konzentrierte MgCl_2 -Lösungen, zu relativ großen Fehlern führen kann. Die meisten geochemischen Rechencodes basieren daher auf dem Ion-Wechselwirkungsmodell von Pitzer [PIT1991]. Dieser Ansatz wurde jedoch weder für die Berechnung der Aktivitätskoeffizienten von Spurenkomponenten konzipiert noch umfassend und systematisch angewandt hinsichtlich der Parametrisierung von Spurenkomponenten wie Metallion-komplexen. Im Falle fehlender Pitzer-Parameter sind Modellrechnungen mit den meisten Codes zwar leider möglich (die unbekanntes Pitzer-Parameter werden zumeist einfach "gleich null" gesetzt), solche Modellrechnungen sind jedoch in keinster Weise belastbar, weder für hohe noch für niedrige Ionenstärken. Belastbare Modellrechnungen, im Sinne einer größenordnungsmäßigen Vorhersage, erfordern zumindest die Einbeziehung von groben Schätzwerten für unbekanntes Pitzer-Parameter.

3.2.3.1 Analogiewerte

Der Aktivitätskoeffizient aquatischer Spezies wird bestimmt durch die Wechselwirkungen mit den anderen Ionen in der Lösung sowie mit den Lösungsmittel-Molekülen (H_2O). Für Aquoionen oder Komplexe mit gleicher Ladung und Symmetrie haben kleine Unterschiede im Ionenradius üblicherweise sehr geringfügige oder vernachlässigbare Auswirkungen auf den Aktivitätskoeffizienten [GRE/FUG1992]. Demzufolge können die Wechselwirkungskoeffizienten (SIT- bzw. Pitzer-Parameter) für die Aquoionen und die analogen Komplexe von Nd^{3+} und An^{3+} (für $\text{An} = \text{Np}, \text{Pu}, \text{Am}, \text{Cm}$) [FEL/RAI1990], [KÖN/FAN1997], AnO_2^+ (für $\text{An} = \text{U}, \text{Np}, \text{Pu}, \text{Am}$) [RUN/NEU1996], [RAI/MOO2001], [RAI/HES1999b] und AnO_2^{2+} (für $\text{An} = \text{U}, \text{Np}, \text{Pu}$) [PAS/CZE1997] einander gleichgesetzt werden. Im Falle der Aquoionen tetravalenter Actiniden, An^{4+} (mit $\text{An} = \text{Th}, \text{U}, \text{Np}, \text{Pu}$), führen die hohe Ladung sowie die etwas größeren Unterschiede in den Ionenradien auch zu gewissen systematischen Unterschieden in den Aktivitäts- und Wechselwirkungskoeffizienten [NEC/KIM2001], [GUI/FAN2003], [RAN/FUG2008] (Abb. 3.9). Diese systematischen Trends findet man in verstärktem Maß für Alkali- und Erdalkali-Ionen, da in diesen Reihen die relativen Unterschiede in den Ionenradien größer sind als der Actinidenreihe.

In analogen Metallionkomplexen (z. B. in Carbonatkomplexen wie den An(IV)-Komplexen $\text{An}(\text{CO}_3)_5^{6-}$ mit $\text{An} = \text{Th}, \text{U}, \text{Np}, \text{Pu}$) hat die Größe des zentralen Ions hingegen keinen merklichen Einfluss auf den Aktivitätskoeffizienten, da der Radius des Komplexes sowie seine Wechselwirkungen mit anderen Ionen und H_2O -Molekülen weitgehend von den Liganden bestimmt werden. Demzufolge können Ion-Wechselwirkungskoeffizienten analoger Metallionkomplexe mit gleicher nomineller Ladung in erster Näherung einander gleichgesetzt werden. Dieses Analogieprinzip gilt sowohl für SIT- als auch für Pitzer-Koeffizienten.

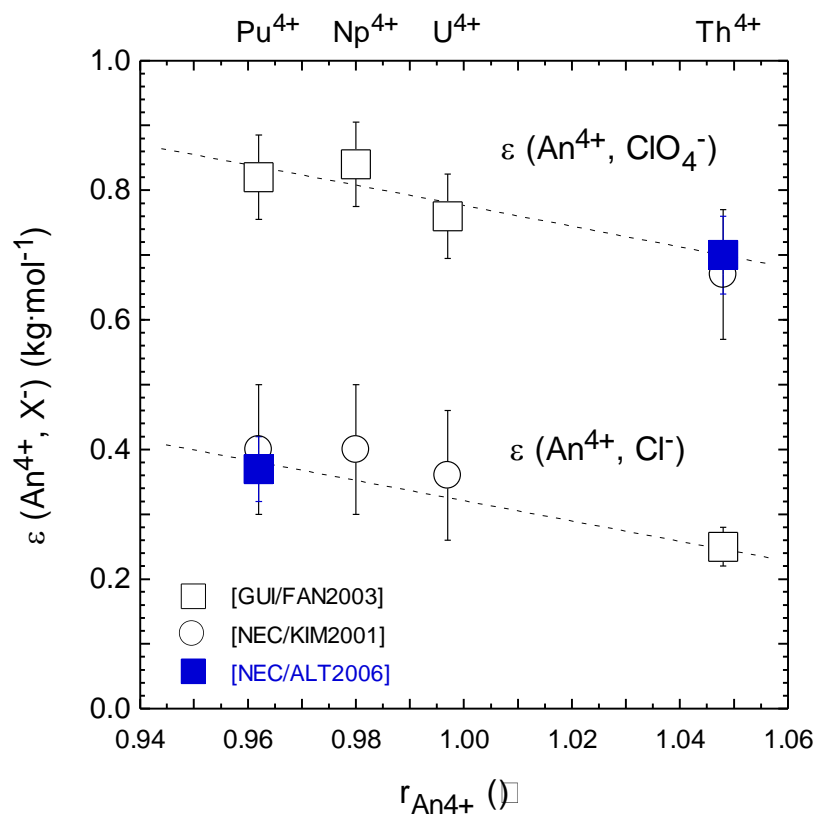


Abb. 3.9 SIT-Koeffizienten $\varepsilon(\text{An}^{4+}, \text{ClO}_4^-)$ und $\varepsilon(\text{An}^{4+}, \text{Cl}^-)$ tetravalenter Actinidionen als Funktion des Ionenradius ($r_{\text{An}^{4+}}$ für Koordinationszahl $\text{CN} = 8$ aus [CHO/RIZ1994]) Quadrate: SIT-Koeffizienten abgeleitet aus experimentellen Daten; Kreise: Schätzwerte aus [NEC/KIM2001]

3.2.3.2 Abschätzung unbekannter SIT-Koeffizienten

Die Abschätzung unbekannter SIT-Koeffizienten wird auch in den Reviews der NEA-TDB in zahlreichen Fällen praktiziert, insbesondere zur Bestimmung von Gleichgewichtskonstanten bei $I = 0$, wenn z. B. experimentelle Daten bei nur einer Ionenstärke vorliegen. Auch wenn die experimentellen Daten stark streuen oder die Daten bei niedrigen Ionenstärken aus experimentellen Gründen hohe Unsicherheiten aufweisen, wird die Benutzung sinnvoll abgeschätzter SIT-Koeffizienten gegenüber einem simultanen Fit von $\Delta\varepsilon$ und $\log K^\circ$ bevorzugt. Entsprechend dem empirisch beobachteten Zusammenhang zwischen den Ion-Wechselwirkungskoeffizienten und der Stärke der elektrostatischen Wechselwirkungen mit Wassermolekülen und anderen Ionen des Mediums basieren die Kriterien und Korrelationen zur Abschätzung unbekannter Wechselwirkungskoeffizienten auf dem Prinzip bekannter Werte für Ionen gleicher Ladung, ähnlicher Größe und Struktur [GRE/FUG1992], [SIL/BID1995], [LEM/FUG2001], [GUI/FAN2003], [NEC/KIM2001]. Der Einfluss der Ionenradien auf die Größe der SIT-Koeffizienten in der Reihe von Metallionen gleicher Ladung ist dabei deutlich niedriger als im Falle der Komplexbildungskonstanten. Für die tetravalenten Actinidionen resultiert eine leichte, aber systematische Abhängigkeit der Wechselwirkungsparameter $\varepsilon(\text{An}^{4+}, \text{ClO}_4^-)$ und $\varepsilon(\text{An}^{4+}, \text{Cl}^-)$ vom Ionenradius $r_{\text{An}^{4+}}$ sowie ein systematischer Unterschied zwischen den Parametern für die Wechselwirkung mit Perchlorat- und Chloridionen. Darauf basieren z. B. die in [NEC/KIM2001] vorgeschlagenen Schätzwerte für die unbekannteren SIT-Koeffizienten $\varepsilon(\text{Th}^{4+}, \text{ClO}_4^-)$, $\varepsilon(\text{Pu}^{4+}, \text{Cl}^-)$, $\varepsilon(\text{Np}^{4+}, \text{Cl}^-)$ und $\varepsilon(\text{U}^{4+}, \text{Cl}^-)$, wobei die ersten beiden Schätzwerte in einer späteren Arbeit [NEC/ALT2006] experimentell bestätigt werden konnten (Abb. 3.9).

Auch wenn keine Analoga mit vergleichbarer Größe und/oder Struktur vorhanden sind (z. B. für kationische und anionische Metallionkomplexe mit Hydroxid-, Carbonat- Sulfatliganden), ermöglicht die Benutzung von mittleren Werten bekannter Koeffizienten für Ionen der gleichen Ladung eine grobe Abschätzung von SIT-Koeffizienten (mit einer Genauigkeit von ± 0.1 bis $\pm 0.2 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$), so dass Ionenstärkekorrekturen bis zu $I = 1 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ mit einer akzeptablen Unsicherheit durchgeführt werden können. SIT-Koeffizienten für die Wechselwirkung zwischen komplexen Kationen C^{2+} und Cl^- oder zwischen Na^+ -Ionen und komplexen Anionen A^{2-} (Oxoanionen, Hydroxid-, Carbonat-Sulfatkomplexe, usw.) können entsprechend ihrer Ladung mit den Werten in Tab. 3.5 als erster Näherung abgeschätzt werden. Oftmals existieren auch besser geeignete Analoga mit kleineren Unsicherheiten.

Tab. 3.5 Schätzwerte für SIT-Koeffizienten zwischen komplexen Kationen C^{z+} und Cl^- sowie zwischen Na^+ und komplexen Anionen A^{z-} , basierend auf Erfahrungswerten für Oxoanionen und anionischen Komplexen mit entsprechender Ladung

$z+$	$\varepsilon(C^{z+}, Cl^-) (kg \cdot mol^{-1})$	$z-$	$\varepsilon(Na^+, A^{z-}) (kg \cdot mol^{-1})$
6+		6-	- 0.30
4+		5-	- 0.25
3+		4-	- 0.20
2+	0.10	3-	- 0.15
1+	0.05	2-	- 0.10
0	0.00	1-	- 0.05

SIT-Koeffizienten für Kationen in Chlorid- und Perchloratlösungen

Wie bereits erwähnt, existieren aus experimentell-historischen Gründen weitaus mehr SIT-Koeffizienten $\varepsilon(C^{z+}, ClO_4^-)$ als die für Modellrechnungen in Chloridlösungen benötigten entsprechenden Wechselwirkungskoeffizienten $\varepsilon(C^{z+}, Cl^-)$. Für die Abschätzung von unbekanntem SIT-Koeffizienten für die Wechselwirkung zwischen Kationen und Chloridionen, ergibt sich daraus eine weitere, mit relativ geringen Unsicherheiten verbundene Möglichkeit. Diese basiert auf einer empirischen, für praktisch alle ein- bis vierwertigen Metallionen (einschließlich Dioxoactinyl-(V und VI)-, H^+ - und NH_4^+ -Ionen) gültige Korrelation zwischen den SIT-Koeffizienten $\varepsilon(M^{z+}, ClO_4^-)$ und $\varepsilon(M^{z+}, Cl^-)$ [NEC/ALT2006], [RAN/FUG2008] (Abb. 3.10):

$$\varepsilon(M^{z+}, Cl^-) = \{0.03 + 0.38 \varepsilon(M^{z+}, ClO_4^-) \pm 0.05\} kg \cdot mol^{-1} \quad (3.7)$$

Mit den bekannten SIT-Koeffizienten $\varepsilon(Fe^{2+}, ClO_4^-) \approx \varepsilon(Co^{2+}, ClO_4^-) = (0.34 \pm 0.03) kg \cdot mol^{-1}$ und $\varepsilon(Fe^{3+}, ClO_4^-) = (0.56 \pm 0.03) kg \cdot mol^{-1}$ aus der NEA-TDB erhält man z. B. über die Korrelation in Abb. 3.10 Schätzwerte von $\varepsilon(Fe^{2+}, Cl^-) = (0.16 \pm 0.05) kg \cdot mol^{-1}$ bzw. $\varepsilon(Fe^{3+}, Cl^-) = (0.24 \pm 0.05) kg \cdot mol^{-1}$. Diese Schätzwerte sind vergleichbar mit SIT-Koeffizienten für andere zwei- und dreiwertige Übergangsmetallionen. Die Gültigkeit dieser Korrelation wurde auch für monomere und oligomere, z.T. hochgeladene Hydroxidkomplexe von Th(IV) [RAN/FUG2008] und Zr(IV) [ALT/NEC2008] beobachtet. Sie kann also auch zur Ermittlung von Schätzwerten für komplexe Kationen verwendet werden.

In diesem Zusammenhang muss erwähnt werden, dass alle Wechselwirkungen der Metallionen sowie der kationischen Metallionkomplexe mit Chlorid (inklusive der Bildung von schwachen Chloridkomplexen) in diesen Wechselwirkungskoeffizienten $\varepsilon(\text{C}^{z+}, \text{Cl}^-)$ enthalten sind, d. h., bei Verwendung dieser SIT-Koeffizienten dürfen keine Chloridkomplexe in das chemische Modell miteinbezogen werden (s. Kapitel 3.3.5).

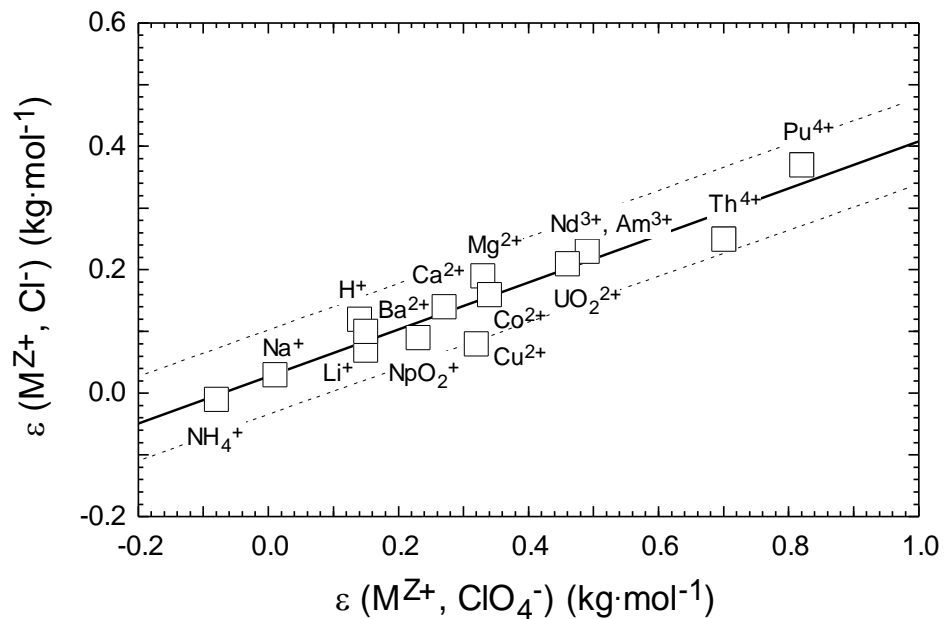


Abb. 3.10 Korrelation zwischen SIT-Koeffizienten für Metallionen in Chlorid- und Perchloratlösung (aus [NEC/ALT2006], [RAN/FUG2008])

SIT-Koeffizienten für Anionen in Chlorid- und Perchloratlösungen

Da die SIT sämtliche Ion-Wechselwirkungsparameter für gleichnamig geladene Ionen, d. h. für Kation-Kation und Anion-Anion Paare gleich null setzt, sind Aktivitätskoeffizienten für Anionen in äquimolalen NaClO₄ und NaCl-Lösungen "per Definition" gleich. In [GUI/FAN2003], Appendix D sind jedoch Beispiele diskutiert, in denen diese Approximation zu größeren Ungenauigkeiten führen kann, wenn aus experimentellen Daten in NaClO₄-Lösungen abgeleitete Werte für $\varepsilon(\text{A}^{z-}, \text{Na}^+)$ benutzt werden für Modellrechnungen in NaCl-Lösung. Dies betrifft z. B. Carbonat- und Sulfatkomplexe mit höherer negativer Ladung. Da THEREDA in erster Linie eine Datenbasis zur Modellierung in geochemisch relevanten Chloridlösungen darstellt, wird in solchen Fällen - abweichend von der NEA-TDB - der aus experimentellen Daten in NaCl-Lösung ermittelte Wert $\varepsilon(\text{A}^{z-}, \text{Na}^+)$ empfohlen; z. B. $\varepsilon(\text{Na}^+, \text{NpO}_2(\text{CO}_3)_3^{5-})_{\text{NaCl}} = (-0.29 \pm 0.11) \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ (kompati-

bel mit dem Wert $\varepsilon(\text{NpO}_2(\text{CO}_3)_3^{5-}, \text{K}^+)_{\text{KCl}} = (-0.21 \pm 0.07) \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ [GUI/FAN2003], Appendix D) anstatt $\varepsilon(\text{Na}^+, \text{NpO}_2(\text{CO}_3)_3^{5-})_{\text{NaClO}_4} = (-0.53 \pm 0.19) \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ [LEM/FUG2001].

3.2.3.3 Abschätzung unbekannter Pitzer-Parameter

Für die meisten aquatischen Metallionkomplexe und Actinidspezies existieren keine experimentellen Daten, die es erlauben, einen kompletten Satz von Pitzer-Parametern zu ermitteln. Die experimentellen Daten für Metallionkomplexe mit Hydroxid, Carbonat oder anderen Liganden stammen durchweg aus Untersuchungen, in denen diese Komplexe als Spurenkomponenten in einem Elektrolyten (z. B. MX) vorliegen. In diesem Fall können die binären Wechselwirkungsparameter $\beta^{(0)}_{ik}$ und C^{ϕ}_{ik} (für entgegengesetzt geladene Ionen i und k) nicht separiert werden von den entsprechenden ternären Wechselwirkungsparametern θ_{ij} und ψ_{ijk} (für gleichnamig geladene Ionen i und j und das entgegengesetzt geladene Ion k), weil ihr Einfluss auf den Aktivitätskoeffizienten γ_i in gleicher Weise von der molalen Elektrolytkonzentration m_{MX} abhängt: $\ln \gamma_i \propto (\beta^{(0)}_{ik} + \theta_{ij}) \cdot m_{\text{MX}}$ und $\ln \gamma_i \propto (C^{\phi}_{ik} + \psi_{ijk}) \cdot (m_{\text{MX}})^2$ für Kation i in Elektrolytlösung MX, wobei $k = X^-$ und $j = M^+$, bzw. für Anion i in Elektrolytlösung MX, wobei in diesem Fall $k = M^+$ und $j = X^-$. Oftmals fehlen auch die notwendigen experimentellen Daten bei entsprechend hoher oder niedriger Ionenstärke zur simultanen Anpassung einer Gleichgewichtskonstanten $\log K^{\circ}$ sowie der binären Parameter $\beta^{(0)}_{ik}$, $\beta^{(1)}_{ik}$ und C^{ϕ}_{ik} .

Eine Möglichkeit zur Abschätzung binärer Pitzer-Parameter besteht darin, dass man bekannte oder leichter abzuschätzende Wechselwirkungskoeffizienten ε_{ik} des SIT-Ansatzes in Pitzer-Koeffizienten $\beta^{(0)}_{ik}$ und $\beta^{(1)}_{ik}$ "umrechnet" [GRE/PLY1997], [PLY/FAN1998]. Die Triple-Wechselwirkungsparameter C^{ϕ}_{ik} , die in konzentrierten Salzlösungen in hohem Maß die Aktivitätskoeffizienten beeinflussen, können nicht abgeschätzt werden. Sie werden daher üblicherweise gleich null gesetzt. Das gleiche gilt für die Mischungsparameter θ_{ij} und ψ_{ijk} . Letztere können im Falle von Spurenkomponenten in einem Elektrolyten MX ohnehin nicht von den entsprechenden binären Parametern separiert werden.

Basierend auf der mathematischen Beziehung zwischen den SIT- und Pitzer-Gleichungen sowie bekannten Wechselwirkungskoeffizienten ermittelten Plyasunov et al. [PLY/FAN1998] die in Tab. 3.6 aufgeführten valenztyp-spezifischen Abschätzungen für $\beta^{(1)}_{ik}$ in Kombination mit der jeweiligen Beziehungen zwischen $\beta^{(0)}_{ik}$ und ε_{ik} . Alternativ zu dieser Vorgehensweise können auch die anhand der SIT und den entsprechenden

Wechselwirkungskoeffizienten berechneten Aktivitätskoeffizienten zum Anfitzen der jeweiligen binären Pitzer-Parameter benutzt werden. Auf diese Weise wurden in der FZK-INE Datenbasis [NEC/FAN2001] Pitzer-Parameter für einige aquatische Spezies tetravalenter Actiniden abgeschätzt. Der Gültigkeitsbereich der so erhaltenen Pitzer-Koeffizienten ist jedoch zwangsläufig auf den Gültigkeitsbereich (Medium und Ionenstärke) der zugrunde liegenden SIT-Koeffizienten beschränkt.

Tab. 3.6 Abschätzung binärer Pitzer-Parameter $\beta^{(0)}_{ik}$ und $\beta^{(1)}_{ik}$ für verschiedene Valenztypen, basierend auf einer Korrelation zwischen den SIT- und Pitzer-Gleichungen [GRE/PLY1997], [PLY/FAN1998]

Ionenkombination	$(\beta^{(0)}_{ik} - \varepsilon_{ik})(1/2) \ln 10$	$\beta^{(1)}_{ik}$
M^+/X^-	0.035	$0.34 \approx 0.3$
M^{2+}/X^- und M^+/X^{2-}	0.150	$1.56 \approx 1.6$
M^{3+}/X^- und M^+/X^{3-}	0.366	$4.29 \approx 4.3$
M^{4+}/X^- und M^+/X^{4-}	0.754	$8.89 \approx 8.9$

Plyasunov et al. [PLY/FAN1998] entwickelten des Weiteren eine Methode zur Abschätzung von Pitzer-Parametern aus einer limitierten Anzahl von Gleichgewichtskonstanten $\log K'$ bei verschiedener Ionenstärke für eine bestimmte Gleichgewichtsreaktion. Diese Methode kombiniert die Anwendung der SIT zur Bestimmung von $\log K^\circ$ bei $I = 0$ mit einer Korrelation zwischen Δz^2 der Reaktion und $\Delta\beta^{(1)}$, was über bekannte $\beta^{(1)}_{ik}$ -Parameter der involvierten Reaktanden zu dem unbekanntem $\beta^{(1)}_{ik}$ -Parameter des Metallion-Komplexes führt. Der unbekanntem Parameter $\beta^{(0)}_{ij}$ des Metallion-Komplexes wird dann letztendlich gefittet. Mit dieser Methode sowie Gleichgewichtskonstanten und SIT-Koeffizienten ε_{ik} aus der NEA-TDB [GRE/FUG1992] schätzten Plyasunov et al. [PLY/FAN1998] die binären Pitzer-Parameter zur Berechnung der Aktivitätskoeffizienten einer Reihe von Uran-Spezies in NaClO_4^- und NaCl -Lösung ab. Diese in [KÖN/FAN1997] auf Cm(III)-Chloridkomplexe in CaCl_2 -Lösung angewandte Methode führt jedoch in einigen Fällen zu Parametern $\beta^{(1)}_{ik}$, die stark von den für den jeweiligen Valenztyp zu erwartenden Richtwerten abweichen. Sie wird daher im Rahmen der THEREDA nicht empfohlen.

Falls überhaupt keine Daten vorhanden sind, die eine Ermittlung oder Abschätzung von Wechselwirkungskoeffizienten ermöglichen, müssen in der Datenbasis zumindest die jeweiligen binären Pitzer-Parameter für die Wechselwirkungen mit entgegengesetzt

geladenen Ionen sinnvoll fixiert werden. Speziell die Parameter $\beta_{ik}^{(1)}$ dürfen nicht einfach "gleich null" gesetzt werden (wie in den geochemischen Codes leider üblich), da dies mit zunehmender Ladung der Ionen schon bei niedriger Ionenstärke zu einer starken Abweichung vom Debye-Hückel'schen Grenzgesetz führt. Zur Abschätzung von $\beta_{ik}^{(1)}$ lassen sich Parameter für vergleichbare Spezies derselben Ladung, d. h. für Kation-Anion-Paare von analogem Valenztyp, heranziehen. Aus der Vielzahl bekannter Pitzer-Parameter für anorganische Salze [PIT1991] ergeben sich die Richtwerte im oberen Teil der Tab. 3.7. Im unteren Teil der Tab. 3.7 sind binäre Pitzer-Parameter aufgelistet, die nach [GRE/PLY1997], [PLY/FAN1998] einem SIT-Koeffizienten von $\varepsilon_{ik} = 0$ entsprechen, d. h. zu Aktivitätskoeffizienten entsprechend dem in der SIT implizierten Debye-Hückel-Term D führen ($\log \gamma_i = -z_i^2 D$, mit $D = 0.509 (I_m)^{0.5} / (1 + 1.5 (I_m)^{0.5})$ bei 25 °C). Mit diesen Parametern ist gewährleistet, dass zumindest bei niedriger Ionenstärke sinnvolle Aktivitätskoeffizienten berechnet werden. Die Anwendung pauschal abgeschätzter Pitzer-Parameter auf Lösungen hoher Ionenstärke ist natürlich mit einer sehr großen Unsicherheit verbunden; der Gültigkeitsbereich ist auf Ionenstärken < 1 mol/kg beschränkt.

Beim Anpassen von Pitzer-Parametern an experimentelle Datensätze sollte darauf geachtet werden, dass die Parameter $\beta_{ik}^{(1)}$ im Bereich physikalisch sinnvoller (typischer) Werte liegen. Eine starke Abweichung bei "Best Fit"-Ergebnissen deutet eher auf ein unzureichendes Speziations-Schema (z. B. nicht berücksichtigte Komplexe), einen Mangel an zuverlässigen Daten im Bereich niedriger Konzentrationen oder experimentelle Artefakte hin.

Tab. 3.7 Typische Pitzer-Parameter $\beta^{(1)}_{ik}$ (Mittelwerte für verschiedene Valenztypen aus Daten in [PIT1991] für zahlreiche anorganische Salze) und binäre Pitzer-Parameter, die nach [GRE/PLY1997], [PLY/FAN1998] einem SIT-Koeffizienten von $\varepsilon_{ik} = 0$ entsprechen

Ionenkombination	$\beta^{(1)}_{ik}$ (typische Werte)		
M^+/X^-	0.1 ± 0.3		
M^{2+}/X^- und M^+/X^{2-}	1.6 ± 0.6		
M^{3+}/X^- und M^+/X^{3-}	5.3 ± 1.5		
M^{4+}/X^- und M^+/X^{4-}	11 ± 2		
M^+/X^{5-}	23 ± 3		
M^{2+}/X^{2-}	3.0 ± 0.5 (in Kombination mit $\beta^{(2)}_{ij} = -40 \pm 10$)		
Binäre Pitzer-Parameter entsprechend einem SIT-Koeffizienten von $\varepsilon_{ik} = 0$			
Ionenkombination	$\beta^{(0)}_{ik}$	$\beta^{(1)}_{ik}$	C^{ϕ}_{ik}
M^+/X^-	0.035	0.3	0
M^{2+}/X^- und M^+/X^{2-}	0.150	1.6	0
M^{3+}/X^- und M^+/X^{3-}	0.366	4.3	0
M^{4+}/X^- und M^+/X^{4-}	0.754	8.9	0

3.2.3.4 Problemfälle

Die in Tab. 3.6 und Tab. 3.7 beschriebenen Schätzwerte umfassen keine Paare von höher geladenen Ionen. Für die Wechselwirkung von hochgeladenen Kationen (z. B. polynukleare Th(IV)-Hydroxidkomplexe wie $Th_2(OH)_2^{6+}$, $Th_4(OH)_8^{8+}$, $Th_6(OH)_{15}^{9+}$ und $Th_6(OH)_{14}^{10+}$) mit Cl^- oder gar SO_4^{2-} sind keine Pitzer-Parameter bekannt und es existieren auch keine Valenztyp-Analoga. Ohne eine Abschätzung von Pitzer-Parametern, basierend auf einer Umrechnung aus den zum Teil sehr hohen SIT-Koeffizienten $\varepsilon(Th_m(OH)_n^{z+}, Cl^-)$ [RAN/FUG2008] bzw. den entsprechenden Aktivitätskoeffizienten, ist die Berücksichtigung dieser Spezies mit schwerlich abschätzbaren Unsicherheiten in Pitzer-Modellrechnungen verbunden.

Noch problematischer ist die Situation im Falle der nominell stark negativ geladenen höheren Carbonatkomplexe von drei-, vier-, fünf- und sechswertigen Actinidionen (z. B. $Am(CO_3)_3^{3-}$, $Th(CO_3)_5^{6-}$, $NpO_2(CO_3)_3^{5-}$, $UO_2(CO_3)_3^{4-}$) oder analoger Komplexe von drei- und vierwertigen Übergangsmetallen wie Fe(III) oder Zr(IV) in $MgCl_2$ - oder $CaCl_2$ -Lösungen. Zur Beschreibung der Wechselwirkung dieser Komplexe mit Mg^{2+} oder Ca^{2+} stehen keine experimentelle Daten zur Verfügung; aufgrund fehlender Analoga sind

auch weder SIT- noch Pitzer-Koeffizienten abschätzbar. Eine belastbare geochemische Modellierung dieser Metallionen in carbonatgesättigten $MgCl_2$ - oder $CaCl_2$ -Lösungen ist daher nicht möglich.

3.3 Weitere von der NEA-TDB abweichende Richtlinien für THEREDA

3.3.1 Nomenklatur

Es gilt das Grundprinzip, der in der NEA-TDB genutzten Syntax zu folgen. Diese wiederum ist nahezu identisch zur IUPAC Nomenklatur. Anschauliche Beispiele sind in allen NEA-TDB Büchern zu finden, insbesondere in den "Tables of Selected Values" der Kapitel III.

Einige wichtige Details:

- Edukte haben negative und Produkte positive Stöchiometrikoeffizienten.
- Neutrale gelöste Spezies bekommen in schriftlichen Dokumenten (aq) an den Bezeichner angefügt (Ausnahme für Eintragungen in der Datenbank: „<0>“, siehe weiter unten!)
- Zustandskennzeichnungen bei festen Phasen werden ebenfalls als Bezeichner in runden Klammern angefügt. Momentan sind folgende Zustandskennzeichnungen für feste Phasen definiert:
 - col - kolloidal
 - am - amorph
 - cr - kristallin
 - dis - disordered (ungeordnet)
 - mcr - mikrokristallin
 - vit - vitrious (glasartig)
 - s,hyd - unbekannte Anzahl Hydratwasser
 - s - generische Kennung für Feststoffe ohne weitere Spezifikation (als Standardvorgabe)

Um beim Übergang von schriftlichen Dokumenten zur Eingabe von Einträgen in die Datenbank selbst möglichst keine Syntaxbrüche zu bekommen, wird eine reine ASCII-Schreibweise vereinbart, d. h. keine Hoch- oder Tiefstellungen sowie Sonderzeichen. Daher ergibt sich als Abweichung zur NEA-Nomenklatur, dass die Ladung in spitzen Klammern an den Spezies-Bezeichner angefügt wird, also z. B. Mg<2+>, Si(OH)4<0>, e<->, wobei der Faktor "1" jeweils weggelassen wird. Das führt dazu, dass für neutrale gelöste Spezies nicht der Bezeichner (aq) verwendet wird, sondern die Ladung „null“ in eckiger Klammer angehängt wird, z. B. Np(OH)4<0>.

Stöchiometriekoeffizienten

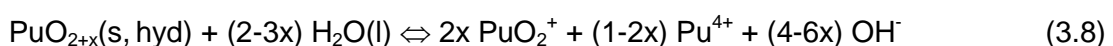
Bei Festphasen können auch rationale Zahlen als Stöchiometriekoeffizienten auftreten. Da jedoch durch Rundungen der stöchiometrischen Koeffizienten Probleme mit Ladungsbilanzen möglich sind, sollten solche rationale Koeffizienten allerdings vermieden werden.

• Beispiel 1

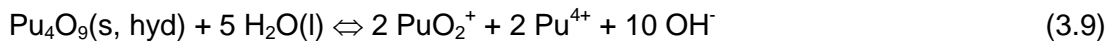
Die in der NEA-TDB [GRE/FUG1992], [[GUI/FAN2003]] verwendeten Bezeichnungen $\text{UO}_{2.6667}(\text{cr})$ und $\text{UO}_{2.3333}(\text{cr})$ werden in THEREDA aus dem erwähnten Grund ersetzt durch $\text{U}_3\text{O}_7(\text{cr})$ und $\text{U}_3\text{O}_8(\text{cr})$. Die thermodynamischen Daten werden dementsprechend jeweils mit dem Faktor "3" multipliziert. Aus Konsistenzgründen erfolgt die Umbenennung auch für $\text{UO}_{2.25}(\text{cr}) = 0.25 \text{ U}_4\text{O}_9(\text{cr})$.

• Beispiel 2

Das in der Literatur beschriebene $\text{PuO}_{2+x}(\text{s})$ [HAS/ALL2000], [HAS/ALL2001] bzw. $\text{PuO}_{2+x}(\text{s, hyd})$ [CON/BEG2004], [NEC/ALT2007a], [NEC/ALT2007b], ein gemischt-valentes Oxyhydroxid $(\text{Pu}^{\text{V}})_{2x}(\text{Pu}^{\text{IV}})_{1-2x}\text{O}_{2+x}(\text{s, hyd})$, das bei Anwesenheit von Sauerstoff und Wasser aus Pu(IV)-Oxid entsteht und unter diesen Bedingungen maßgeblich die Pu-Gesamtlöslichkeit bestimmt, kann eine variable Zusammensetzung besitzen. Da der experimentell maximal erreichte Wert von $x = 0.265$ in etwa der für Uran bekannten Festphase $\text{UO}_{2.25}(\text{cr}) = 0.25 \text{ U}_4\text{O}_9(\text{cr})$ entspricht, werden für Plutonium die experimentellen Löslichkeits- und thermodynamischen Daten für $\text{PuO}_{2+x}(\text{s, hyd})$ umgerechnet in entsprechende Daten für die Festphasenstöchiometrie $\text{Pu}_4\text{O}_9(\text{s, hyd})$. Die in [NEC/ALT2007b], [NEC/ALT2007c] allgemein formulierte Auflösungsreaktion



wird beschrieben mit $\log K^\circ = -144.66 \pm 1.92$ für die Reaktion



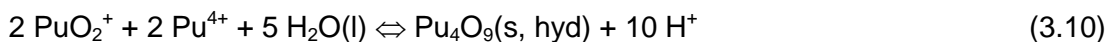
und $\Delta_f G_m^\circ(\text{Pu}_4\text{O}_9(\text{s, hyd})) = -3873.6 \pm 13.5 \text{ kJ mol}^{-1}$.

Reaktionsformulierungen

Zur Erstellung von Parameterdateien für Codes wie EQ3/6, GWB, PHREEQC, CHEMAPP werden in THEREDA alle Reaktionen so umgeformt, dass als Edukte lediglich hierfür in der Datenbank vorgesehene Phasenkonstituenten auftauchen (primäre Basisspezies und sekundäre Basisspezies).

• Beispiel:

Die oben aufgeführte Reaktion (3.9) wird so umformuliert, dass das Produkt $\text{Pu}_4\text{O}_9(\text{s, hyd})$ aus den primären und sekundären Basisspezies $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$, Pu^{4+} und PuO_2^+ entsteht (OH^- ist nicht als sekundäre Basisspezies, sondern als Produkt vorgesehen):



3.3.2 Löslichkeitsbestimmende metastabile Festphasen

Thermodynamische Daten für Festphasen und Gleichgewichtskonstanten $\log K^\circ$ zur Beschreibung der Löslichkeit können prinzipiell auf zwei verschiedene Arten bestimmt werden, zum einen direkt aus Fest-Flüssig-Gleichgewichten, zum anderen aus thermochemischen Daten. In der NEA-TDB wird keiner der beiden Möglichkeiten eine höhere Priorität zugeordnet und im Falle von Diskrepanzen auch nicht hinsichtlich der Relevanz für verschiedene Anwendungsgebiete differenziert.

Die molaren Gibbs'schen Standardbildungsenthalpien ($\Delta_f G_m^\circ$) für kristalline Festphasen (z. B. Oxide oder Hochtemperaturphasen) basieren in vielen Fällen auf thermochemischen Daten, d. h. auf molaren Standardbildungsenthalpien ($\Delta_f H_m^\circ$) und Standardentropien (S_m°) die auf kalorimetrischen Messungen mit wohldefinierten getrockneten Festkörpern basieren. Kombiniert mit den Standarddaten ($\Delta_f H_m^\circ$, S_m°) für die aquatischen Spezies erhält man schließlich auch die Löslichkeitskonstante:

$$\Delta_r G_m^\circ = \Delta_r H_m^\circ - T \Delta_r S_m^\circ = -RT \ln K^\circ \quad (3.11)$$

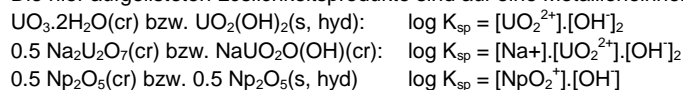
Kalorimetrische Messungen können durchaus zu korrekten thermodynamischen Daten für $\Delta_r H_m^\circ$ und S_m° sowie den sich daraus ergebenden Werten für $\Delta_r G_m^\circ$ und $\log K^\circ$ führen (innerhalb relativ großer Fehlergrenzen). Dennoch sind die daraus resultierenden Gleichgewichtskonstanten nicht unbedingt geeignet zur Vorhersage von Löslichkeiten. Geochemische Modellrechnungen sollten sich soweit wie möglich auf Gleichgewichtskonstanten $\log K^\circ$ (oder daraus abgeleitete $\Delta_r G_m^\circ$ -Werte) stützen, die auf experimentell gemessenen Fest-Flüssig-Gleichgewichten basieren, d. h. auf Daten für löslichkeitsbestimmende Festphasen wie sie in Kontakt mit wässriger Lösung tatsächlich vorliegen. Diese Festphasen, üblicherweise hergestellt durch Fällung und anschließende Alterung in der Lösung, sind oftmals metastabil im Vergleich zu ideal kristallinen Festphasen. Aus kinetischen Gründen wird die Löslichkeit jedoch in vielen Fällen durch solche metastabilen Festphasen kontrolliert, d. h. selbst über lange Zeiträume werden konstante Lösungskonzentrationen gemessen und nicht das Absinken der Löslichkeit zu niedrigeren, der thermodynamisch stabilen Festphase entsprechenden Werten beobachtet. Ganz im Gegenteil können selbst im Falle von Löslichkeitsexperimenten, bei denen zu Beginn eine kristalline Actinid-Festphase eingesetzt wurde, die Beschädigung des Kristallgitters aufgrund der α -Strahlung zu einer Amorphisierung oder die Oberflächenhydratisierung zur Bildung einer löslichkeitsbestimmenden amorphen Oberfläche führen. Als Folge davon sind die aus den molaren Gibbs'schen Standardbildungsenthalpien $\Delta_r G_m^\circ$ der trockenen, ideal kristallinen Festphasen berechneten Löslichkeiten oftmals erheblich niedriger als die tatsächlich in Löslichkeitsexperimenten gemessenen Werte (siehe Beispiele in Tab. 3.8).

Molare Gibbs'sche Standardbildungsenthalpien für Festphasen, die bekanntermaßen (d. h. aufgrund bekannter Gleichgewichtsdaten in Lösung) zu fehlerhaften Löslichkeitsvorhersagen führen oder z. B. nur in einem begrenzten pH- oder Temperaturbereich relevant sind, werden entsprechend gekennzeichnet. Eine kurze Anmerkung im Datenblatt gibt Auskunft über die Anwendbarkeit bzw. die Gültigkeitsgrenzen.

Tab. 3.8 Gegenüberstellung von Löslichkeitsprodukten* aus thermochemischen Daten und experimentellen Löslichkeitsmessungen

UO ₃ ·2H ₂ O(cr) berechnet aus thermochemischen Daten (Schoepit) der NEA-TDB [GRE/FUG1992]	log K ^o _{sp} = - 23.19 ± 0.43
UO ₂ (OH) ₂ (s, hyd) Mittelwert aus Löslichkeitsmessungen bzw. [GUI/FAN2003], [FAN/NEC2002]	log K ^o _{sp} = - 22.7 ± 0.4
UO ₃ ·2H ₂ O(cr) (Metaschoepit)	
Na ₂ U ₂ O ₇ (cr) berechnet aus thermochemischen Daten der NEA-TDB [GRE/FUG1992]	log K ^o _{sp} = - 30.7 ± 0.5
Na ₂ U ₂ O ₇ (cr, hyd) Löslichkeitsmessungen [YAM/KIT1998] bzw. [FAN/NEC2002]	log K ^o _{sp} = - 29.45 ± 1.04
NaUO ₂ O(OH)(cr) (Clarkeit)	
Np ₂ O ₅ (cr) berechnet aus thermochemischen Daten der NEA-TDB [LEM/FUG2001]	log K ^o _{sp} = - 12.2 ± 0.8
Np ₂ O ₅ (s, hyd) Mittelwert aus Löslichkeitsmessungen in [PAN/CAM1998], [EFU/RUN1998]	log K ^o _{sp} = - 10.7 ± 1.0

* Die hier aufgelisteten Löslichkeitsprodukte sind auf eine Metallioneinheit normiert und wie folgt definiert:

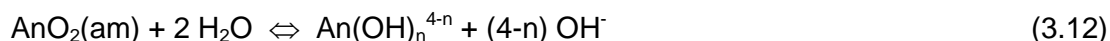


3.3.3 Hydratwasserhaltige Festphasen wie AnO₂(s, hyd)

Wenn der Hydratwassergehalt einer Festphase bekannt ist, werden die Summenformeln und die thermodynamischen Daten für den exakten Wert der Anzahl von Kristallwassermolekülen angegeben. Oftmals ist dieser jedoch nicht bekannt, nicht exakt bekannt oder gar variabel, d. h. abhängig von der Vorbehandlung und Alterung der Festphase. In der NEA-TDB werden Festphasen mit nicht genau definiertem bzw. bekanntem Kristallwassergehalt, z. B. die löslichkeitsbestimmenden röntgenamorphen Oxyhydroxide der tetravalenten Actiniden, AnO_n(OH)_{4-2n}·xH₂O(s) mit An = Th, U, Np und Pu, die in der Literatur auch häufig als AnO₂·xH₂O(am) oder An(OH)₄(am) bezeichnet werden, formuliert als AnO₂(am, hyd) oder AnO₂(s, hyd). Für typische Wasser- und/oder Hydroxid-haltige Oxide tetravalenter Metallionen kann bei der Formulierung als AnO₂·xH₂O(s) ein Wassergehalt von x = 2 ± 0.5 angenommen werden, d. h. die Summenformel entspricht in etwa derjenigen von An(OH)₄(am). Typische Werte für derartige Oxyhydroxide sind bekannt für Thorium (x = 2.4 - 2.5 [ÖST/BRU1994], [NEC/MÜL2002] und Technetium (x = 1.6 ± 0.3 [RAR/RAN1999]).

Bei der in der NEA-TDB benutzten Formulierung als AnO₂(am, hyd) werden die Hydratwassermoleküle nicht in den Reaktionsgleichungen berücksichtigt. Beschreibt

man jedoch die Löslichkeitsbestimmenden Gleichgewichte dieser Festphasen anhand der Reaktionen



anstelle von der Reaktionsgleichung



so differieren die für reale Lösungen berechneten Löslichkeiten um den Betrag von $2 \log a_w$. Für wässrige Lösungen niedriger Ionenstärke ($I < 1 \text{ M}$) ist dieser Unterschied vernachlässigbar. In konzentrierten Salzlösungen (z. B. Q-Lösung) kann dieser Unterschied in der Berechnung der Löslichkeit jedoch mehr als eine Größenordnung ausmachen. Zur Vermeidung eines Fehlers durch die Vernachlässigung der Hydratwassermoleküle aufgrund der in konzentrierten Salzlösungen stark vom Wert $a_w = 1$ abweichenden Wasseraktivität, bzw. zur Minimierung des Fehlers bei nicht exakt definiertem Hydratwassergehalt, wird in der THEREDA die Formulierung $\text{AnO}_2(\text{am, hyd})$ ersetzt durch die Bezeichnung $\text{An}(\text{OH})_4(\text{am}) \equiv \text{AnO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}(\text{am})$.

3.3.4 Polymere (kolloidale) Hydrolysespezies

Hochgeladene Metallionen (M^{3+} , M^{4+}) haben eine starke Tendenz zur Bildung polymerer, im neutralen und alkalischen Bereich elektrisch neutraler Oxyhydroxidspezies. Im Falle der tetravalenten Actinidionen (An^{4+}) bilden sich polymere Spezies $\text{An}_m\text{O}_{mx}(\text{OH})_{m(4-2x)}(\text{H}_2\text{O})_n$, bzw. in vereinfachender Schreibweise: $\text{An}_m(\text{OH})_{4m}(\text{aq})$ oder $\text{AnO}_2(\text{col,hyd, aq})$ [RAN/FUG2008]. In Löslichkeitsexperimenten mit amorphen Th(IV)- und Pu(IV)-Oxyhydroxiden sind z. B. die im klaren Überstand gemessenen Konzentrationen etwa 2 Größenordnungen höher als die $\text{An}(\text{OH})_4(\text{aq})$ -Konzentration nach Abtrennung der kolloidalen Polymere anhand Ultrazentrifugation oder 1 - 2 nm Ultrafiltration [NEC/MÜL2002], [NEC/ALT2007a], [RAN/FUG2008]. Diese Spezies, deren Größe im Bereich 1.5 - 2 nm liegt, besitzen sowohl Eigenschaften kleiner Festphasenpartikel als auch polymerer aquatischer Gleichgewichtsspezies und spielen eine bedeutende Rolle für die Löslichkeit und Sorption, im Falle von Plutonium auch für die Redoxchemie in natürlichen aquatischen Systemen. Die sowohl in Löslichkeitsexperimenten aus der Untersättigung als auch aus der Übersättigung beobachteten reproduzierbaren Konzentrationen im Gleichgewicht mit der jeweiligen $\text{AnO}_2(\text{am, hyd})$ -Festphase, $\log [\text{Th(IV)}]_{\text{coll}} = -6.3 \pm 0.8$ im Bereich pH 6 - 14 [NEC/MÜL2002],

[RAN/FUG2008] und $\log [\text{Pu(IV)}]_{\text{coll}} = - 8.3 \pm 1.0$ im Bereich pH 8 - 13 [NEC/ALT2007a] lassen sich vereinfachend beschreiben über die Gleichgewichtsreaktionen



mit $\log K^\circ = \log [\text{AnO}_2(\text{col,hyd,aq})] =$

- 6.3 \pm 0.8 für Th(IV) [RAN/FUG2008] bzw. - 8.3 \pm 1.0 für Pu(IV) [NEC/ALT2007a].

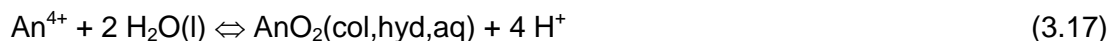
Reaktion (3.14) kann jedoch nicht in Parameterdateien für Codes wie EQ3/6, GWB, PHREEQC, CHEMAPP, usw. einfließen. Entsprechend der Restriktionen für Parameterdateien müssen Festphasen stets als Produkte definiert werden und dürfen nicht als Edukte in Reaktionen auftauchen. Auch die Umkehrreaktion



kann nicht in Parameterdateien einfließen, weil die stets als Produkt zu definierende Festphase $\text{AnO}_2(\text{s, hyd})$ entsprechend weiterer programmiertechnischer Restriktionen nur durch eine einzige Reaktion gebildet werden darf und dies der üblichen Bildungsreaktion vorbehalten ist:



Die Möglichkeit, $\text{AnO}_2(\text{col,hyd,aq})$ über die Bildungsreaktion

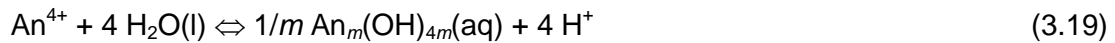


zu definieren verbietet sich ebenfalls, da eine solche Gleichgewichtsformulierung zu einem von der An(IV)-Gesamtkonzentration unabhängigen Quotienten der Konzentrationen $[\text{AnO}_2(\text{col,hyd,aq})]$ und $[\text{An}(\text{OH})_4(\text{aq})]$ führen würde. Da es sich bei $\text{AnO}_2(\text{col,hyd,aq})$ aber um Polymere $\text{An}_m(\text{OH})_{4m}(\text{aq})$ handelt, ist es trivial, dass das Gleichgewicht



von der An(IV)-Gesamtkonzentration abhängt: je tiefer die An(IV)-Gesamtkonzentration unterhalb der Sättigungskonzentration liegt, desto höher sind die relativen Anteile von $\text{An}(\text{OH})_4(\text{aq})$.

Die allen Anforderungen gerecht werdende Bildungsreaktion der An(IV)-Polymere



lässt sich jedoch nicht konkret formulieren, da die Polymere hinsichtlich des Polymerisationsgrades m vermutlich keine einheitliche Stöchiometrie besitzen. Selbst ein mittlerer Wert von m ist nicht bekannt und könnte bestenfalls abgeschätzt werden.

Aus obigen Ausführungen folgt, dass die in neutralen und alkalischen Lösungen die Gesamtlöslichkeit von An(IV)-Oxyhydroxiden dominierenden polymeren Spezies $\text{AnO}_2(\text{col,hyd,aq})$ in den üblichen geochemischen Codes nicht berücksichtigt werden können. Bei der Berechnung von Gesamtlöslichkeiten muss der Benutzer von THEREDA den Beitrag dieser Spezies "von Hand" hinzuaddieren.

3.3.5 Modellierung in Chloridlösung

Zahlreiche zwei-, drei- und vierwertige Übergangsmetallionen M^{z+} sowie die drei- bis sechswertigen Actinidionen bilden in wässriger Lösung mit zunehmender Chloridkonzentration schwache Komplexe MCl_n^{z-n} , die sich für manche dieser Ionen auch spektroskopisch nachweisen lassen. Mit zunehmender Chloridkonzentration ändert sich natürlich auch der Aktivitätskoeffizient der M^{z+} -Ionen. Sofern die Daten zur Chloridkomplexbildung nicht spektroskopisch als Funktion der Chloridkonzentration untersucht und entsprechend modelliert wurden (wie z. B. für Cm^{3+} [FAN/KIM1995], [KÖN/FAN1997]), ergibt sich für die Modellierung jedoch ein Problem. Im Falle von Daten, die lediglich auf der Basis der Aktivitätsänderung der M^{z+} -Ionen basieren (z. B. aus Phasengleichgewichten bei Flüssig-Flüssig-Extraktion oder Ionenaustausch-Methoden und isopiestic Messungen), können die Effekte der Aktivitätsänderung aufgrund einer Komplexbildung und der Änderung des Aktivitätskoeffizienten nicht separiert werden.

Osmotische Koeffizienten werden in der Regel ohne Miteinbeziehung von Chloridkomplexen ausgewertet [CIA1980], [PIT1991], d. h., die Daten werden ausschließlich über Ion-Wechselwirkungsparameter beschrieben. Phasengleichgewichts-Experimente werden hingegen oftmals bei konstanter Ionenstärke, in der Regel in Chlorid/Perchlorat-Mischungen, durchgeführt. Unter der stark vereinfachenden bzw. falschen Annahme, dass der Aktivitätskoeffizient in diesen Mischungen konstant bleibt – unabhängig vom Verhältnis $[\text{Cl}^-]:[\text{ClO}_4^-]$, d. h. unter Annahme gleicher Ion-Wechselwirkungskoeffizienten

für M^{z+}/Cl^- und M^{z+}/ClO_4^- – wird dann die beobachtete Aktivitätsänderung von M^{z+} ausschließlich mit der Bildung von Chloridkomplexen interpretiert [GRE/FUG1992], [RAN/FUG2008]. Diese beiden konträren Ansätze, zum einen das "strikte Ion-Wechselwirkungsmodell", zum anderen das "reine Komplexierungsmodell" sind jeweils in sich konsistent. Es ist jedoch trivial, dass die Ion-Wechselwirkungskoeffizienten und Komplexbildungskonstanten dieser beiden konträren Ansätze nicht miteinander kompatibel sind und in gar keinem Fall in einen gemeinsamen Datensatz zur Modellierung einfließen dürfen [RAN/FUG2008]. Dies wird bei der Erstellung von Datenbasen zur geochemischen Modellierung leider oftmals nicht beachtet, u. a. auch deshalb, weil die Modellierung in Chloridlösung unter Verwendung dieser beiden Ansätze in den verschiedenen Reviews der NEA-TDB nicht einheitlich gehandhabt wird. Deshalb wird diesem Problem in THEREDA besondere Aufmerksamkeit gewidmet.

3.3.5.1 Metallionen in Chloridlösung

Experimentelle Daten zur Chloridkomplexierung von Metallionen stammen üblicherweise aus Untersuchungen in sauren Lösungen, d. h. bei pH-Werten unterhalb der Einsatzschwelle der Hydrolysereaktionen des jeweiligen Metallions.

Reines Komplexierungsmodell

Dieser Ansatz wird oftmals angewandt auf experimentelle Daten in $(H^+/Na^+)(Cl^-/ClO_4^-)$ -Mischungen, in denen bei konstanter Ionenstärke und konstanter H^+ -Konzentration das nicht-komplexierende Perchlorat-Ion sukzessiv durch Chlorid ersetzt wird. Die Bildung von Komplexen zwischen M^{z+} und Cl^- wird beschrieben mit den Bildungskonstanten β_n für die Reaktionen



Die Konzentration an freien M^{z+} -Ionen ergibt sich dann aus der Gesamtkonzentration $[M]_{tot}$ über folgende Gleichung:

$$[M^{z+}] = [M]_{tot} - \sum [MCl_n^{z-n}] = [M]_{tot} / (1 + \sum \beta_n [Cl^-]^n) \quad (3.21)$$

Die Interpretation der experimentellen Daten erfolgt unter der Annahme, dass die Aktivitätskoeffizienten von M^{z+} bzw. der Komplexes MCl_n^{z-n} in reiner Perchloratlösung und in Chlorid/Perchlorat-Mischungen gleicher Ionenstärke gleich sind. Unter Verwendung

der SIT (mit $\log \gamma_i = - (z_i)^2 D + \sum \varepsilon_{ik} m_k$, wobei D der Debye-Hückel-Term und m_k die molalen Konzentrationen entgegengesetzt geladener Ionen k sind) impliziert dies folgende Vereinfachung für die spezifischen Ion-Wechselwirkungsparameter der M^{z+} -Ionen und der Komplexe MCl_n^{z-n} :

$$\varepsilon(M^{z+}, Cl^-) = \varepsilon(M^{z+}, ClO_4^-) \text{ und } \varepsilon(MCl_n^{z-n}, Cl^-) = \varepsilon(MCl_n^{z-n}, ClO_4^-) \quad (3.22)$$

Dementsprechend ist die Aktivität der M^{z+} -Ionen ($a_{M^{z+}}$) in Chloridlösungen und Chlorid/Perchlorat-Mischungen gegeben durch:

$$\log a_{M^{z+}} = \log [M]_{\text{tot}} - \log (1 + \sum \beta_n [Cl^-]^n) - (z_M)^2 D + \varepsilon(M^{z+}, ClO_4^-) \cdot ([Cl^-] + [ClO_4^-]) \quad (3.23)$$

Die meisten in der NEA-TDB angegebenen Bildungskonstanten für Metallion-Chloridkomplexe basieren auf diesem Ansatz. Analoge Gleichungen und Vereinfachungen gelten für andere in der NEA-TDB aufgelistete schwache Komplexe mit NO_3^- , ClO_3^- , BrO_3^- usw.

Beispiel 1

Die Bildungskonstanten $\log \beta_1^\circ = 0.17 \pm 0.02$ und $\log \beta_2^\circ = -1.1 \pm 0.4$ für die Komplexe UO_2Cl^+ und $UO_2Cl_2(aq)$ [GRE/FUG1992] gelten nicht in Kombination mit dem, ebenfalls in [GRE/FUG1992] aufgelisteten, aus osmotischen Koeffizienten abgeleiteten SIT-Koeffizienten $\varepsilon(UO_2^{2+}, Cl^-) = (0.21 \pm 0.02) \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ [CIA1980], sondern ausschließlich in Kombination mit folgenden SIT-Koeffizienten (s. Fußnoten Tab. B3 in [GRE/FUG1992]):

$$\varepsilon(\text{UO}_2^{2+}, \text{Cl}^-) = \varepsilon(\text{UO}_2^{2+}, \text{ClO}_4^-) = (0.46 \pm 0.03) \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1} \quad (3.24)$$

$$\varepsilon(\text{UO}_2\text{Cl}^+, \text{Cl}^-) = \varepsilon(\text{UO}_2\text{Cl}^+, \text{ClO}_4^-) = (0.33 \pm 0.04) \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1} \quad (3.25)$$

$$\varepsilon(\text{UO}_2\text{Cl}_2(\text{aq}), \text{k}) = 0 \text{ für } \text{k} = \text{H}^+, \text{Na}^+, \text{Cl}^-, \text{ClO}_4^-, \dots \quad (3.26)$$

Beispiel 2

Die Bildungskonstante $\log \beta_1^\circ = 1.70 \pm 0.10$ für den Komplex ThCl^{3+} [RAN/FUG2008] gilt nicht in Kombination mit dem, in anderem Zusammenhang in [RAN/FUG2008] benutzten, aus osmotischen Koeffizienten abgeleiteten SIT-Koeffizienten $\varepsilon(\text{Th}^{4+}, \text{Cl}^-) = (0.25 \pm 0.03) \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ [CIA1980], sondern ausschließlich in Kombination mit folgenden SIT-Koeffizienten:

$$\varepsilon(\text{Th}^{4+}, \text{Cl}^-) = \varepsilon(\text{Th}^{4+}, \text{ClO}_4^-) = (0.70 \pm 0.10) \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1} \quad (3.27)$$

$$\varepsilon(\text{ThCl}^{3+}, \text{Cl}^-) = \varepsilon(\text{ThCl}^{3+}, \text{ClO}_4^-) = (0.62 \pm 0.11) \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1} \quad (3.28)$$

Beispiel 3

Die Bildungskonstante $\log \beta_1^\circ = 1.05 \pm 0.06$ für den Komplex AmCl^{2+} [SIL/BID1995] gilt nicht in Kombination mit dem, im NEA-TDB Update [[GUI/FAN2003]] angegebenen, aus osmotischen Koeffizienten für NdCl_3 abgeleiteten Analogiewert $\varepsilon(\text{An}^{3+}, \text{Cl}^-) = (0.23 \pm 0.02) \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$, sondern ausschließlich in Kombination mit folgenden SIT-Koeffizienten:

$$\varepsilon(\text{Am}^{3+}, \text{Cl}^-) = \varepsilon(\text{Am}^{3+}, \text{ClO}_4^-) = (0.49 \pm 0.03) \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1} \quad (3.29)$$

$$\varepsilon(\text{AmCl}^{2+}, \text{Cl}^-) = \varepsilon(\text{AmCl}^{2+}, \text{ClO}_4^-) = (0.39 \pm 0.04) \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1} \quad (3.30)$$

Im Gegensatz dazu gelten die auf spektroskopischen Daten in Chloridlösungen basierenden, deutlich niedrigeren Bildungskonstanten $\log \beta_1^\circ = 0.24 \pm 0.03$ und $\log \beta_2^\circ = -0.74 \pm 0.05$ für die Komplexe AnCl^{2+} und AnCl_2^+ (für $\text{An} = \text{Am}, \text{Cm}$) [KÖN/FAN1997], [GUI/FAN2003] in Kombination mit dem Analogiewert $\varepsilon(\text{An}^{3+}, \text{Cl}^-) = (0.23 \pm 0.02) \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ bzw. den entsprechenden Pitzer-Parametern für $\text{Nd}^{3+}/\text{Cl}^-$ [KÖN/FAN1997].

• **Striktes Ion-Wechselwirkungsmodell**

In diesem Ansatz werden die schwachen Chloridkomplexe nicht explizit in das chemische Modell aufgenommen. In sauren Lösungen, d. h. bei Abwesenheit von Metallion-Hydroxidkomplexen, wird unter der vereinfachenden Annahme $[M^{z+}] = [M]_{\text{tot}}$, die Abnahme der Aktivität der M^{z+} -Aktivität ($a_{M^{z+}}$) mit zunehmender Chloridkonzentration allein mit der Abnahme des Aktivitätskoeffizienten beschrieben. Entsprechend der SIT gilt a) für die M^{z+} -Aktivität in reinen Chloridlösungen:

$$\log a_{M^{z+}} = \log [M]_{\text{tot}} - (z_M)^2 D + \varepsilon(M^{z+}, \text{Cl}^-) [\text{Cl}^-] \quad (3.31)$$

und b) für die M^{z+} -Aktivität Chlorid/Perchlorat-Mischungen:

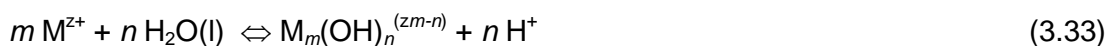
$$\log a_{M^{z+}} = \log [M]_{\text{tot}} - (z_M)^2 D + \varepsilon(M^{z+}, \text{Cl}^-) [\text{Cl}^-] + \varepsilon(M^{z+}, \text{ClO}_4^-) [\text{ClO}_4^-] \quad (3.32)$$

wobei hier $\varepsilon(M^{z+}, \text{Cl}^-)$ und $\varepsilon(M^{z+}, \text{ClO}_4^-)$ unterschiedliche Werte besitzen. In [RAN/FUG2008] wurde sowohl für Th(IV) in Chloridlösung als auch in analogen Ausführungen zu Th(IV)- und U(IV) in Nitratlösungen gezeigt, dass sich dieser Ansatz genauso gut zur Beschreibung experimenteller Daten für Phasengleichgewichte in Chlorid/Perchlorat-Mischungen (bzw. Nitrat/Perchlorat-Mischungen) eignet wie der Ansatz des Komplexierungsmodells. Speziell zur Modellierung von Metallionen in reiner Chloridlösung ist das strikte Ion-Wechselwirkungsmodell oftmals sogar besser geeignet, und besitzt einen größeren Gültigkeitsbereich (bis zu höheren Ionenstärken und Chloridkonzentrationen) als das reine Komplexierungsmodell.

Der Ansatz des strikten Ion-Wechselwirkungsmodells entspricht der üblichen Vorgehensweise bei der Berechnung von binären Pitzer-Parametern [PIT1991] oder SIT-Koeffizienten aus osmotischen Koeffizienten in Metallchlorid-Lösungen. Als Beispiele dienen hier die oben bereits erwähnten SIT-Koeffizienten $\varepsilon(\text{UO}_2^{2+}, \text{Cl}^-) = (0.21 \pm 0.02) \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$, $\varepsilon(\text{Th}^{4+}, \text{Cl}^-) = (0.25 \pm 0.03) \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ [CIA1980] und $\varepsilon(\text{An}^{3+}, \text{Cl}^-) = \varepsilon(\text{Nd}^{3+}, \text{Cl}^-) = (0.23 \pm 0.02) \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ [GUI/FAN2003]. Auch die auf experimentellen Daten von Actiniden als Spurenkomponenten in NaCl-Lösungen basierenden Ion-Wechselwirkungskoeffizienten $\varepsilon(\text{AnO}_2^+, \text{Cl}^-)$ und $\varepsilon(\text{An}^{4+}, \text{Cl}^-)$ für An = U, Np, Pu in [LEM/FUG2001], [GUI/FAN2003], [NEC/KIM2001], [RAN/FUG2008] entsprechen diesem Ansatz. Alle Wechselwirkungen zwischen den Metallionen und Chlorid sind in den Wechselwirkungskoeffizienten enthalten und dürfen nicht zusätzlich als Chloridkomplexe ein zweites Mal in die Berechnung der M^{z+} -Aktivität einfließen.

3.3.5.2 Kationische Hydrolysespezies in Chloridlösung

M^{z+} -Aquoionen von Übergangsmetallionen mit $z \geq 2$ oder Actinylionen $AnO_2^{2+}(aq)$ sind nur in saurer Lösung relevant (z. B. Fe^{3+} und Th^{4+} bei $pH < 3$, Pu^{4+} bei $pH < 0.5$ sowie sechswertige Actinidionen AnO_2^{2+} bei $pH < 5$). In natürlichen Systemen im pH-neutralen oder alkalischen Bereich liegen diese Metallionen stets als Hydroxidkomplexe vor, je nach Chloridkonzentration mit oder ohne zusätzlichen Chloridliganden. Für ternäre Metallion-Hydroxid-Chloridkomplexe existieren jedoch keine Daten. Bei der Untersuchung der Hydrolysegleichgewichte in Chlorid- oder auch Nitratlösung anhand der üblichen experimentellen Methoden (potentiometrische Titrations, Löslichkeitsmessungen) kann prinzipiell auch nicht zwischen der Bildung binärer Komplexe $M_m(OH)_n^{(zm-n)}$ und ternärer Komplexe $M_m(OH)_nCl_q^{(zm-n-q)}$ bzw. $M_m(OH)_n(NO_3)_q^{(zm-n-q)}$ unterschieden werden. Die in der Literatur üblicherweise angegebenen konditionellen Gleichgewichtskonstanten $\log^* \beta^{cond}_{m,n}$ für die Reaktion



entsprechen streng genommen der Reaktion



mit $["(1,0)"] = [M^{z+}] + \sum [MCl_n^{z-n}]$

und $["(m,n)"] = [M_m(OH)_n^{(zm-n)}] + \sum [M_m(OH)_nCl_q^{(zm-n-q)}]$.

Im Falle des nicht-hydrolysierten M^{z+} -Ions (Reaktion (3.34), linke Seite) hat man prinzipiell die Wahl zur thermodynamischen Beschreibung anhand des Komplexierungsmodells oder anhand des Ion-Wechselwirkungsmodells, im Falle der Hydrolysespezies $"(m,n)"$ (Reaktion (3.34), rechte Seite) jedoch nicht. Da die Information über die Anzahl der zusätzlichen Chloridliganden im Hydroxidkomplex experimentell nicht zugänglich ist, bleibt hier nur das Ion-Wechselwirkungsmodell, d. h. die Beschreibung aller Wechselwirkungen von $M_m(OH)_n^{(zm-n)}$ mit Cl^- anhand des Aktivitäts- bzw. Ion-Wechselwirkungskoeffizienten.

Beispiel 1: Kationische Th(IV)-Hydrolysespezies

Im Thorium-Review der NEA-TDB [RAN/FUG2008] wurden zur Ermittlung der Bildungskonstanten $\log^* \beta^{\circ}_{m,n}$ die konditionellen Konstanten $\log^* \beta^{cond}_{m,n}$ in Perchlorat-, Chlorid- und Nitratlösungen anhand linearer SIT-Regression zu einem gemeinsamen

Wert bei $l = 0$ extrapoliert. Um die Spezies, "(1,0)" und "(m,n)" anhand des gleichen Ansatzes zu beschreiben, wurden sowohl das Th^{4+} -Ion als auch die Th(IV)-Hydroxidkomplexe anhand des Ion-Wechselwirkungsmodells beschrieben ohne Mitbeziehung von Chloridkomplexen in das chemische Modell, d. h. mit $\varepsilon(\text{Th}^{4+}, \text{Cl}) = (0.25 \pm 0.03) \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$. Die SIT-Koeffizienten $\varepsilon(\text{Th}_m(\text{OH})_n^{(4m-n)}, \text{Cl})$ resultieren dann aus den Werten für $\log^* \beta_{m,n}^\circ$ und $\log^* \beta_{m,n}^{\text{cond}}$ in NaCl-Lösungen. Sie korrelieren sowohl mit der Ladung der Komplexe $\text{Th}_m(\text{OH})_n^{(4m-n)}$ als auch mit den entsprechenden Koeffizienten $\varepsilon(\text{Th}_m(\text{OH})_n^{(4m-n)}, \text{ClO}_4^-)$ aus Daten in nicht-komplexierender Perchlorat-Lösung (vgl. Kapitel 3.2.3.2).

Beispiel 2: Kationische U(VI)-Hydrolysespezies

Bei der Auswertung der experimentellen Hydrolysekonstanten von U(VI) wurde im Uran-Review der NEA-TDB [GRE/FUG1992] eine andere Vorgehensweise gewählt. Zur Ermittlung der Bildungskonstanten $\log^* \beta_{m,n}^\circ$ bei $l = 0$ wurden die zahlreichen konditionellen Konstanten in Perchloratlösung herangezogen. Die konditionellen Konstanten $\log^* \beta_{m,n}^{\text{cond}}$ in 1.0 und 3.0 M NaCl [RUS/JOH1962], [DUN/SIL1963], [DUN/HIE1963] wurden nicht direkt übernommen, sondern "korrigiert". Entsprechend dem reinen Komplexierungsmodell für das Uranylion wurde die Summenkonzentration ["(1,0)"] aufgespalten in die Anteile $[\text{UO}_2^{2+}]_{\text{frei}}$, $[\text{UO}_2\text{Cl}^+]$ und $[\text{UO}_2\text{Cl}_2(\text{aq})]$. Die korrigierten Werte für $\log^* \beta_{m,n}^{\text{cond}}$ in 1.0 und 3.0 M NaCl entsprechen somit der Reaktion



$$\text{mit } [(1,0)] = [\text{UO}_2^{2+}]_{\text{frei}} \text{ und } ["(m,n)"] = [(\text{UO}_2)_m(\text{OH})_n^{(2m-n)}] + \sum [(\text{UO}_2)_m(\text{OH})_n\text{Cl}_q^{(2m-n-q)}]$$

Aus den so korrigierten konditionellen Hydrolysekonstanten und den $\log^* \beta_{m,n}^\circ$ -Werten bei $l = 0$ wurden dann die SIT-Koeffizienten $\varepsilon((\text{UO}_2)_m(\text{OH})_n^{(2m-n)}, \text{Cl})$ abgeleitet (Tab. 3.9a). Diese Vorgehensweise ist zwar in sich konsistent, birgt aber unter logischen Gesichtspunkten eine Art von Inkonsistenz, weil das Uranylion entsprechend dem reinen Komplexierungsmodell beschrieben wird, während sich die Wechselwirkungen der U(VI)-Hydroxidkomplexe mit Cl^- lediglich in den Ion-Wechselwirkungskoeffizienten wiederfinden. Die Vermischung der beiden Ansätze (Komplexierungsmodell für das Aquoion, Ion-Wechselwirkungsmodell für die Hydroxidkomplexe) führt letztendlich zu SIT-Koeffizienten $\varepsilon((\text{UO}_2)_m(\text{OH})_n^{(2m-n)}, \text{Cl})$, die keiner Systematik unterliegen und keine physikalische Bedeutung mehr besitzen.

Bei einer konsequenten Anwendung des strikten Ion-Wechselwirkungsmodells (sowohl für das Uranylion als auch für seine Hydroxidkomplexe) analog zur Vorgehensweise bei der Auswertung der Daten zur Th(IV)-Hydrolyse in [RAN/FUG2008], erhält man völlig andere SIT-Koeffizienten $\varepsilon((\text{UO}_2)_m(\text{OH})_n^{(2m-n)}, \text{Cl}^-)$. Die unkorrigierten konditionellen Konstanten $\log^* \beta_{m,n}^{\text{cond}}$ in 1.0 und 3.0 M NaCl [RUS/JOH1962], [DUN/SIL1963], [DUN/HIE1963] und die in [GRE/FUG1992] aus Daten in Perchloratlösung ermittelten Bildungskonstanten $\log^* \beta_{m,n}^\circ$ bei $I = 0$, d. h. exakt dieselben Eingangsdaten, die auch in [GRE/FUG1992] benutzt wurden, führen zu dem Datensatz in Tab. 3.9b.

Tab. 3.9 Vergleich der Bildungskonstanten ($I = 0$, 25 °C) und SIT-Koeffizienten zur Modellierung des Uranylions und kationischer U(VI)-Hydroxidkomplexe in Chloridlösung

a) Datensatz in [GRE/FUG1992]			
Spezies	$\log \beta_n^\circ(\text{UO}_2\text{Cl}_n^{(2-n)})$ bzw. $\log^* \beta_{m,n}^\circ((\text{UO}_2)_m(\text{OH})_n^{(2m-n)})$	$\varepsilon(i, \text{ClO}_4^-)$ [kg·mol⁻¹]	$\varepsilon(i, \text{Cl}^-)$ [kg·mol⁻¹]
UO_2^{2+}	-	0.46 ± 0.03	0.46 ± 0.03
UO_2Cl^+	0.17 ± 0.02	0.33 ± 0.04	0.33 ± 0.04
$\text{UO}_2\text{Cl}_2(\text{aq})$	- 1.1 ± 0.4	0	0
$\text{UO}_2(\text{OH})^+$	- 5.2 ± 0.3	- 0.06 ± 3.7	keine Angabe
$(\text{UO}_2)_2(\text{OH})_2^{2+}$	- 5.62 ± 0.04	0.57 ± 0.07	0.69 ± 0.07
$(\text{UO}_2)_3(\text{OH})_4^{2+}$	- 11.9 ± 0.3	0.89 ± 0.23	0.50 ± 0.18
$(\text{UO}_2)_3(\text{OH})_5^+$	- 15.55 ± 0.12	0.45 ± 0.15	0.81 ± 0.17
$(\text{UO}_2)_4(\text{OH})_7^+$	- 21.9 ± 1.0	keine Angabe	keine Angabe
b) Reines Ion-Wechselwirkungsmodell (ohne Chloridkomplexe), basierend auf den gleichen Eingangsdaten wie der Datensatz in [GRE/FUG1992])^{a)}			
Spezies	$\log^* \beta_{m,n}^\circ((\text{UO}_2)_m(\text{OH})_n^{(2m-n)})$	$\varepsilon(i, \text{ClO}_4^-)$ [kg·mol⁻¹]	$\varepsilon(i, \text{Cl}^-)$ [kg·mol⁻¹]
UO_2^{2+}	-	0.46 ± 0.03	0.21 ± 0.02
$\text{UO}_2(\text{OH})^+$	- 5.2 ± 0.3	- 0.06 ± 3.7	(0.1 ± 0.1) ^{b)}
$(\text{UO}_2)_2(\text{OH})_2^{2+}$	- 5.62 ± 0.04	0.57 ± 0.07	0.30 ± 0.06
$(\text{UO}_2)_3(\text{OH})_4^{2+}$	- 11.9 ± 0.3	0.89 ± 0.23	- 0.07 ± 0.17
$(\text{UO}_2)_3(\text{OH})_5^+$	- 15.55 ± 0.12	0.45 ± 0.15	0.24 ± 0.15
$(\text{UO}_2)_4(\text{OH})_7^+$	- 21.9 ± 1.0	keine Angabe	0.17 ± 0.18

a) Detaillierte Angaben zur Ermittlung der von [GRE/FUG1992] abweichenden Werte für $\varepsilon((\text{UO}_2)_m(\text{OH})_n^{(2m-n)}, \text{Cl}^-)$, basierend auf $\log^* \beta_{m,n}^{\text{cond}}$ in 1,0 und 3,0 M NaCl [RUS/JOH1962], [DUN/SIL1963], [DUN/HIE1963]

b) Schätzwert

3.3.5.3 Datenauswahl in THEREDA

Prinzipiell liefern die beiden Ansätze "reines Komplexierungsmodell" und "striktes Ion-Wechselwirkungsmodell" zwei alternative Datensätze. Die Gleichgewichtskonstanten des reinen Komplexierungsmodells dürfen jedoch unter gar keinen Umständen kombiniert werden mit den Ion-Wechselwirkungskoeffizienten (SIT- oder die entsprechenden Pitzer-Parameter des strikten Ion-Wechselwirkungsmodells). Aufgrund des von THEREDA abzudeckenden Anwendungsgebiets für die geochemische Modellierung natürlicher Systeme und zur Vermeidung von Fehlern durch Mischen von Daten aus den beiden alternativen Datensätzen, wird in THEREDA jeweils nur ein Datensatz empfohlen. Aus den im Folgenden aufgelisteten Gründen sind dies die Datensätze aus dem reinen Ion-Wechselwirkungsansatz. (ohne Chloridkomplexe, sofern diese nicht explizit in Verbindung mit dem Ion-Wechselwirkungsansatz parameterisiert wurden):

1. Das von THEREDA abzudeckende Anwendungsgebiet betrifft in erster Linie die geochemische Modellierung natürlicher Systeme, nicht Chlorid/Perchlorat-Mischungen. Die in der NEA-TDB angegebenen SIT-Datensätze mit Metallion-Chloridkomplexen sind meistens nur bis zu Chloridkonzentrationen von ca. 2 mol/kg gültig, da in der Regel nur für den ersten und zweiten Chloridkomplex zuverlässige Daten vorliegen. Die Modellierung bei höheren Chloridkonzentrationen würde zusätzliche Bildungskonstanten und SIT-Koeffizienten für Komplexe mit drei und mehr Chloridliganden erfordern. Die Anwendbarkeit der reinen Ion-Wechselwirkungsmodelle (sowohl der Pitzer-Ansatz als auch die SIT) erstreckt sich hingegen bis hin zu hohen Chloridkonzentrationen.
2. Die Daten des in der NEA-TDB beschriebenen Komplexierungsmodells, Komplexbildungskonstanten in Kombination mit gleichen Ion-Wechselwirkungskoeffizienten für M^{z+}/Cl^- und M^{z+}/ClO_4^- basieren auf experimentellen Daten in Chlorid/Perchlorat-Mischungen konstanter Ionenstärke. Die Übertragbarkeit dieser Daten auf reine Chloridlösungen in natürlichen wässrigen Systemen, ist mit gewissen Unsicherheiten verbunden. Die Daten für das Ion-Wechselwirkungsmodell basieren hingegen auf Experimenten in Chloridlösungen.
3. Chloridkomplexe sind nur für die Aquoionen bekannt. Der Verlust an Information zur chemischen Speziation bei Verwendung des reinen Ion-Wechselwirkungsmodells gegenüber dem chemischen Modell mit Chloridkomplexen ist daher auf saure Lösungen beschränkt, d. h. nicht relevant bei der Modellierung natürlicher Systeme.

4. In den geochemisch relevanten Systemen im neutralen und alkalischen pH-Bereich liegen die meisten Übergangsmetall- und Actinidionen stets als Hydroxidkomplexe vor, je nach Chloridkonzentration mit oder ohne zusätzlichen Chloridliganden. Für ternäre Metallion-Hydroxid-Chloridkomplexe existieren aber keine Daten, so dass für die im pH-Bereich natürlicher aquatischer Systeme dominanten Hydroxidkomplexe ausschließlich das reine Ion-Wechselwirkungsmodell anwendbar ist. Die Vermischung der Ansätze in dem Sinne, dass die Modellierung des Aquoions mit Chloridkomplexen erfolgt, die Beschreibung der Hydrolysespezies hingegen mit dem reinen Ion-Wechselwirkungsmodell birgt eine Art von Inkonsistenz, die letztendlich dazu führt, dass die entsprechenden Ion-Wechselwirkungskoeffizienten der Hydrolysespezies valenztyp-untypische Zahlenwerte annehmen, die nicht den bekannten empirischen Korrelationen (Kapitel 3.2.3.2) folgen und keine physikalische Bedeutung besitzen.
5. Die Verwendung von SIT-Datensätzen entsprechend des strikten Ion-Wechselwirkungsmodells (ohne Chloridkomplexe) gewährleistet eine bessere Vergleichbarkeit mit Modellrechnungen anhand der Pitzer-Gleichungen. Der Ansatz des Komplexierungsmodells, Ion-Wechselwirkungskoeffizienten für das Paar M^{z+}/Cl^- gleichzusetzen mit den entsprechenden Koeffizienten für das Paar M^{z+}/ClO_4^- (in der Regel zur Auswertung von experimentellen Daten in Chlorid/Perchlorat-Mischungen konstanter Ionenstärke) ist nicht üblich bei Verwendung des Pitzer-Modells.

Literaturdaten für Metallion-Chlorid-Systeme (Komplexbildungskonstanten und Ion-Wechselwirkungsparameter) müssen daher einer sorgfältigen kritischen Prüfung hinsichtlich der Kompatibilität mit anderen Daten in THEREDA unterzogen werden. Die meisten in der NEA-TDB angegebenen Daten für Chloridkomplexe stammen aus experimentellen Daten in Chlorid/Perchlorat-Mischungen und basieren auf dem oben beschriebenen "reinen Komplexierungsmodell", d. h. sie sind nicht kompatibel mit den aus isopiestic Messungen stammenden SIT- und Pitzer-Parametern für M^{z+}/Cl^- in THEREDA. Das gleiche gilt für auf diesem Ansatz basierende Daten für Hydroxidkomplexe (z. B. die in der NEA-TDB [GRE/FUG1992] angegebenen SIT-Koeffizienten für die Wechselwirkung kationischer U(VI)-Hydroxidkomplexe mit Cl^-).

Komplexbildungskonstanten aus spektroskopischen Untersuchungen in reinen Chloridlösungen und simultan angepasste Pitzer-Parameter für die Chloridkomplexe existieren nur in wenigen Fällen. Die entsprechenden Bildungskonstanten für die Chloridkomple-

xe sind üblicherweise deutlich niedriger als die mit dem oben beschriebenen "reinen Komplexierungsmodell" abgeleiteten Werte. Am Beispiel der Cm(III)-Chloridkomplexe wurde dies ausführlich beschrieben [KÖN/FAN1997], [NEC/FAN1998], [GUI/FAN2003].

3.4 Redoxreaktionen

3.4.1 Reaktionsformulierungen

Redoxreaktionen können prinzipiell auf verschiedene Art und Weise beschrieben werden, wie im Folgenden anhand der Beispiele der Oxidation von Fe^{2+} zu Fe^{3+} und der Reduktion von Fe^{2+} zu Fe^{3+} veranschaulicht wird (mit numerischen Werten aus [HUM/BER2002] und [COX/WAG1989]):

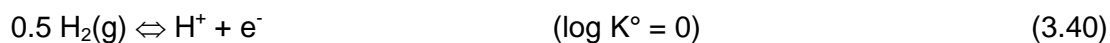
A) Formulierung direkt mit Elektronen e^- :



B) Formulierung über die Addition der Redoxreaktion zwischen $\text{H}_2(\text{g})$ und H^+ :



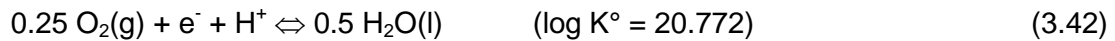
Oxidation:



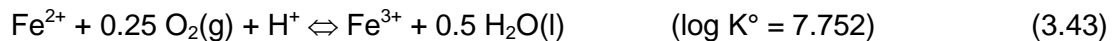
Reduktion:



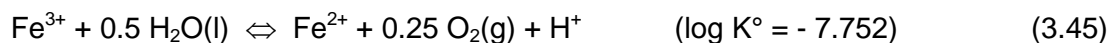
C) Formulierung über die Addition der Redoxreaktion zwischen $O_2(g)$, H^+ und $H_2O(l)$:



Oxidation:



Reduktion:



Für die Formulierung von Redoxreaktionen wird in THEREDA die Variante B) bevorzugt. Die entsprechenden Redoxreaktionen (bei einem Übergang von n Elektronen) und Gleichgewichtskonstanten für die Varianten A (Reduktion / Oxidation mit e^-) und C (Oxidation mit $O_2(g)$ / Reduktion unter Entstehung von $O_2(g)$) ergeben sich durch Addition / Subtraktion von $n \times$ Reaktion (3.38)/(3.40) bzw. (3.42)/(3.44) und $\log K^\circ\{(3.38)/(3.40)\}$ bzw. $\log K^\circ\{(3.42)/(3.44)\}$.

3.4.2 Primäre und sekundäre Basisspezies

In THEREDA ist vorgesehen, für jedes Element eine primäre Basisspezies zu definieren. Diese liegt in einer bestimmten Oxidationsstufe vor. Die Gewährleistung der Möglichkeit, Reaktionen aller Spezies dieses Elementes, auch in anderen Oxidationsstufen, unter Einhaltung der programmtechnischen Restriktionen zu formulieren, erfordert, dass für jede andere Oxidationsstufe eine sekundäre Basisspezies definiert wird. Für diese sekundären Basisspezies müssen Bildungsreaktionen (Redoxreaktion) formuliert werden, bei denen ausschließlich die primäre Basisspezies dieses Elementes und andere primäre Basisspezies (aus dem H_2O -System) als Edukte vorkommen dürfen.

Aus der in 3.4.1 beschriebenen Formulierung von Redoxreaktionen über Reaktionen mit $\text{H}_2(\text{g})$ und H^+ – d. h. wenn das Elektron e^- nicht als primäre Basisspezies für die Formulierung von Redoxreaktionen benutzt wird – ergibt sich, dass für das Element Wasserstoff zwei primäre Basisspezies. Daraus resultiert folgende Einteilung von primären Basisspezies, sekundären Basisspezies und Produktspezies der Komponenten des H_2O -Systems:

Spezies	Einordnung	Bildungsreaktion
$\text{H}^+(\text{aq})$	primäre Basisspezies für H	
$\text{H}_2(\text{g})$	primäre Basisspezies für EA	
$\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	primäre Basisspezies für O	
$\text{O}_2(\text{g})$	sekundäre Basisspezies für $\text{O}(0)$	$2\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \Leftrightarrow 2\text{H}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g})$
$\text{OH}^-(\text{aq})$	Produkt	$\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \Leftrightarrow \text{H}^+(\text{aq}) + \text{OH}^-(\text{aq})$
$\text{H}_2\text{O}(\text{g})$	Produkt	$\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \Leftrightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{g})$
$\text{H}_2(\text{aq})$	Produkt	$\text{H}_2(\text{g}) \Leftrightarrow \text{H}_2(\text{aq})$
$\text{O}_2(\text{aq})$	Produkt	$\text{O}_2(\text{g}) \Leftrightarrow \text{O}_2(\text{aq})$

Für alle anderen Elemente, z. B. Plutonium, für das thermodynamische Daten aquatischer Spezies in den Oxidationsstufen $\text{Pu}(\text{III})$, $\text{Pu}(\text{IV})$, $\text{Pu}(\text{V})$ und $\text{Pu}(\text{VI})$ vorliegen, gilt das oben beschriebene Prinzip mit einer primären Basisspezies (Pu^{4+}) und jeweils einer sekundären Basisspezies für alle weiteren Oxidationsstufen (Pu^{3+} , PuO_2^+ , PuO_2^{2+}), wobei in den Bildungsreaktionen der sekundären Basisspezies ausschließlich primäre Basisspezies (Pu^{4+} , H^+ , $\text{H}_2(\text{g})$ und $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$) beteiligt sein dürfen.

Spezies	Einordnung	Bildungsreaktion
$\text{Pu}^{4+}(\text{aq})$	primäre Basisspezies für $\text{Pu}(\text{IV})$	-
$\text{Pu}^{3+}(\text{aq})$	sekund. Basisspezies für $\text{Pu}(\text{III})$	$\text{Pu}^{4+} + 0.5 \text{H}_2(\text{g}) \Leftrightarrow \text{Pu}^{3+} + \text{H}^+$
$\text{PuO}_2^+(\text{aq})$	sekund. Basisspezies für $\text{Pu}(\text{V})$	$\text{Pu}^{4+} + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \Leftrightarrow \text{PuO}_2^+ + 0.5\text{H}_2(\text{g}) + 3\text{H}^+$
$\text{PuO}_2^{2+}(\text{aq})$	sekund. Basisspezies für $\text{Pu}(\text{VI})$	$\text{Pu}^{4+} + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \Leftrightarrow \text{PuO}_2^{2+} + \text{H}_2(\text{g}) + 2\text{H}^+$

3.4.3 Irreversible und kinetisch gehemmte Redoxreaktionen

Aufgrund der in den vorherigen Kapiteln beschriebenen Vorgehensweise bei der Definition von primären und sekundären Basisspezies und deren Bildungsreaktionen ist zu beachten, dass einige dieser Redoxreaktionen nicht reversibel oder zumindest kinetisch gehindert sind. Dies betrifft z. B. die Redoxreaktionen zwischen den Basisspezies $\text{Pu}^{4+}/\text{PuO}_2^+$, $\text{U}^{4+}/\text{UO}_2^{2+}$, $\text{S}^{2-}/\text{SO}_4^{2-}$, $\text{Cl}^-/\text{ClO}_4^-$ und vielen anderen, sowie die rechnerisch das Redoxpotential der Lösung bestimmenden Reaktionen mit $\text{H}_2(\text{g})$ und $\text{O}_2(\text{g})$:



bzw.



Entsprechend der Gleichgewichtskonstanten dieser Reaktionen sind pe (negativer dekadischer Logarithmus der Elektronen-Aktivität):

$$\text{pe} = -\log a_{\text{e}^-} \quad (3.48)$$

und Eh (Redoxpotential normiert gegen das Potential der Normalwasserstoffelektrode):

$$\text{Eh} = -(RT/F) \ln a_{\text{e}^-} \quad (3.49)$$

im Standardzustand ($T = 298,15 \text{ K}$) gegeben durch die Fugazitäten von $f(\text{H}_2(\text{g}))$ und $f(\text{O}_2(\text{g}))$ sowie den pH-Wert ($\text{pH} = -\log a_{\text{H}^+}$) und die Aktivität des Wassers (a_{w}):

$$\begin{aligned} \text{pe} &= -0,5 \log f(\text{H}_2(\text{g})) - \text{pH} \\ &= 20,772 + 0,25 \log p\text{O}_2(\text{g}) - \text{pH} - 0,5 \log a_{\text{w}} \end{aligned} \quad (3.50)$$

$$\text{Eh} [\text{V}] = 0,05916 \text{ pe} \quad (3.51)$$

Da die Reaktionen (3.46) und (3.47) jedoch kinetisch gehemmt sind, muss sich der Benutzer geochemischer Rechencodes im klaren darüber sein, dass experimentell gemessene Redoxpotentiale Eh oder pe -Werte und die entsprechenden (hypothetischen) $\text{H}_2(\text{g})$ - oder $\text{O}_2(\text{g})$ -Partialdrucke in der Regel nicht mit den realen $\text{H}_2(\text{g})$ - oder $\text{O}_2(\text{g})$ -Partialdrucken im System übereinstimmen. Ebenso wenig müssen die auf der

Basis realer H₂(g)- oder O₂(g)-Partialdrucke im System berechneten Spezies- und Oxidationsstufenverteilungen der Realität entsprechen.

3.5 Temperaturfunktionen und -koeffizienten

Der NEA-TDB entsprechend lässt sich die Temperaturabhängigkeit aller thermodynamischen Datentypen X prinzipiell anhand empirischer Funktionen des Typs

$$X(T) = a + bT + cT^2 + d/T + e/T^2 + f \ln T + g \cdot T \ln T + hT^{1/2} + i/T^{1/2} + jT^3 + k/T^3 \quad (3.52)$$

beschreiben. In der Regel sind jedoch Vereinfachungen dieser Gleichung mit 3 - 4 der Koeffizienten a bis k ausreichend.

3.5.1 Thermodynamische Bildungsdaten

Temperaturfunktionen und -koeffizienten für die Datentypen $\Delta_f G^\circ_m$, $\Delta_f H^\circ_m$ und S°_m werden üblicherweise nicht explizit aufgeführt. Die in den Reviews der NEA-TDB benutzte Temperaturfunktion für die Standardwärmekapazität eines festen, flüssigen, gasförmigen oder in Wasser gelösten Phasenkonstituenten, wird in THEREDA übernommen:

$$C^\circ_{p,m}(T) = a + bT + cT^2 + d/T + e/T^2 \quad (3.53)$$

Die oftmals benutzte Maier-Kelley-Gleichung [MAI/KEL1932] entspricht einer Vereinfachung dieser Gleichung, wobei $C^\circ_{p,m}(T)$ lediglich über die Koeffizienten a , b und e beschrieben wird ($c = 0$, $d = 0$). Bei der Übernahme der Temperaturkoeffizienten aus anderen Datenbasen, z. B. aus der Nagra/PSI-Datenbasis [HUM/BER2002], in der die Maier-Kelley-Gleichung wie folgt beschrieben ist:

$$C^\circ_{p,m} = a' + b'T - c'/T^2 \quad (3.54)$$

muss beim Temperaturkoeffizienten $c' = -e$ das Vorzeichen beachtet werden ($a = a'$, $b = b'$). Hierbei ist anzumerken, dass für zahlreiche Phasenkonstituenten, insbesondere für aquatische Komplexe, weder $C^\circ_{p,m}(298,15 \text{ K})$ und erst recht nicht die Temperaturkoeffizienten zur Beschreibung von $C^\circ_{p,m}(T)$ bekannt sind. In der NEA-TDB und THEREDA werden keine Schätzalgorithmen zur Abschätzung dieser Daten angewandt.

3.5.2 Thermodynamische Reaktionsdaten

Die Möglichkeiten zur Modellierung thermodynamischer Reaktionsdaten als Funktion der Temperatur werden in [PUI/RAR1997] im Rahmen des OECD / NEA-Buches [ALL/BAN1997] ausführlich beschrieben. Aus der Problematik fehlender Daten für $C_{p,m}^{\circ}(298,15 \text{ K})$ und $C_{p,m}^{\circ}(T)$ folgt, dass die Temperaturabhängigkeit von Gleichgewichtskonstanten chemischer Reaktionen anhand vereinfachender Gleichungen beschrieben wird. Falls $C_{p,m}^{\circ}(298,15 \text{ K})$ nicht für alle Reaktanden bekannt ist, erfolgt die Beschreibung der Temperaturabhängigkeit von $\log K^{\circ}$ unter der Annahme einer konstanten (temperaturunabhängigen) molaren Reaktionsenthalpie, $\Delta_r H^{\circ}(T) = \Delta_r H^{\circ}(298,15 \text{ K})$, und $\Delta_r C_{p,m}^{\circ} = 0$ über die integrierte Form der van't Hoff-Gleichung:

$$\log K^{\circ}(T) = \log K^{\circ}(T_0) + \{\Delta_r H_m^{\circ}(T_0) / R \ln(10)\} \{(1/T_0) - (1/T)\} \quad (3.55)$$

mit $T_0 = 298,15 \text{ K}$ ($25 \text{ }^{\circ}\text{C}$). Die Temperaturabhängigkeit der meisten Gleichgewichtskonstanten lässt sich anhand Gl. (3.55) bis zu $100 \text{ }^{\circ}\text{C}$ gut beschreiben.

Sind die molaren Standardwärmekapazitäten $C_{p,m}^{\circ}(298,15 \text{ K})$ aller Reaktanden bekannt, nicht aber die Temperaturfunktionen $C_{p,m}^{\circ}(T)$, dann erfolgt die Beschreibung der Temperaturabhängigkeit von $\log K^{\circ}$ unter der Annahme einer konstanten (temperaturunabhängigen) Änderung der Wärmekapazität, $\Delta_r C_{p,m}^{\circ}(T) = \Delta_r C_{p,m}^{\circ}(298,15 \text{ K})$ [PUI/RAR1997].

$$\begin{aligned} \log K^{\circ}(T) = \log K^{\circ}(T_0) + \{\Delta_r H_m^{\circ}(T_0) / R \ln(10)\} \{(1/T_0) - (1/T)\} \\ + \{\Delta_r C_{p,m}^{\circ}(T_0) / R \ln(10)\} \{(T_0/T) - 1 + \ln(T/T_0)\} \end{aligned} \quad (3.56)$$

mit $T_0 = 298,15 \text{ K}$ ($25 \text{ }^{\circ}\text{C}$). Der Anwendungsbereich von Gl. (3.56) erstreckt sich bis zu $150 - 200 \text{ }^{\circ}\text{C}$.

Die Temperaturabhängigkeit der molaren Gibbs'schen Standardreaktionsenthalpie $\Delta_r G_m^{\circ}(T)$ und der molaren Standardreaktionsentropie $\Delta_r S_m^{\circ}(T)$ ergibt sich aus folgender Beziehung:

$$\Delta_r G_m^{\circ}(T) = -RT \ln(10) \log K^{\circ}(T) = \Delta_r H_m^{\circ}(T) - T \Delta_r S_m^{\circ}(T) \quad (3.57)$$

Temperaturkoeffizienten in geochemischen Rechencodes

In den geochemischen Codes wird die Temperaturabhängigkeit von Gleichgewichtskonstanten häufig nicht über die Gln. (3.56) oder (3.57) beschrieben, sondern über Temperaturkoeffizienten. In EQ3/6 erfolgt die Beschreibung von $\log K^\circ(T)$ in EQ3/6 anhand folgender Gleichung:

$$\log K^\circ(T) = A + B\left\{\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right\} + C \ln(T/T_0) + D(T - T_0) \quad (3.58)$$

mit $T_0 = 298.15$ K (25 °C). Die Koeffizienten A , B , C und D sind jedoch keine empirischen Konstanten, sondern direkt verknüpft mit den thermodynamischen Reaktionsdaten, wie aus der Umformung der Temperaturfunktion in Gl. (3.56) in die Form von Gl. (3.58) hervorgeht:

$$\begin{aligned} \log K^\circ(T) &= \log K^\circ(T_0) + \{\Delta_r H_m^\circ(T_0) / R \ln(10)\} \left\{ \frac{1}{T_0} - \frac{1}{T} \right\} \\ &\quad + \{\Delta_r C_{p,m}^\circ(T_0) / R \ln(10)\} \left\{ \frac{T_0}{T} - 1 + \ln(T/T_0) \right\} \\ &= \log K^\circ(T_0) - \{\Delta_r H_m^\circ(T_0) / R \ln(10)\} \left\{ \frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right\} \\ &\quad + \{\Delta_r C_{p,m}^\circ(T_0) / R \ln(10)\} \ln(T/T_0) + \{\Delta_r C_{p,m}^\circ(T_0) / R \ln(10)\} (T_0/T - T/T) \\ &= \log K^\circ(T_0) - \{\Delta_r H_m^\circ(T_0) / R \ln(10)\} \left\{ \frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right\} \\ &\quad + \{\Delta_r C_{p,m}^\circ(T_0) / R \ln(10)\} \ln(T/T_0) - \{\Delta_r C_{p,m}^\circ(T_0) / RT \ln(10)\} (T - T_0) \\ &= A + B\left\{\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right\} + C \ln(T/T_0) + D(T - T_0) \end{aligned} \quad (3.59)$$

d. h. $A = \log K^\circ(T_0)$

$$B = - \Delta_r H_m^\circ(T_0) / R \ln(10)$$

$$C = \Delta_r C_{p,m}^\circ(T_0) / R \ln(10)$$

$$D = - \Delta_r C_{p,m}^\circ(T_0) / RT \ln(10) = - C/T$$

Mit $T_0 = 298,15$ K und $R \ln(10) = 19,145$ J mol⁻¹ können die Temperaturkoeffizienten für die Parameterdateien in EQ3/6 aus den thermodynamischen Reaktionsdaten berechnet werden. Der größte Teil der wenigen in der NEA-TDB für aquatische Actinidionkomplexe und Actinidfestphasen angegebenen, aus experimentellen $\log K^\circ(T)$ -Werten abgeleiteten Daten $\Delta_r H_m^\circ(298,15$ K) und der daraus berechneten Bildungsdaten $\Delta_r H_m^\circ(298,15$ K) basiert darüber hinaus auf Gl. (3.55) mit der Vereinfachung $\Delta_r C_{p,m}^\circ = 0$, d. h., für die Temperaturkoeffizienten in der EQ3/6-Gleichung gilt: $C = D = 0$.

Die in PHREEQC benutzte, allgemeine Gleichung zur Beschreibung der Temperaturabhängigkeit von $\log K^\circ$ wird in der Nagra/PSI-Datenbasis [HUM/BER2002] wie folgt beschrieben:

$$\log K^\circ(T) = A + BT + C/T + D \cdot \log T + E/T^2 \quad (3.60)$$

Sie resultiert aus der (hier mit a, b und e = -c' geschriebenen) Maier-Kelley-Gleichung

$$C_{p,m}^\circ(T) = a + bT + e/T^2 \quad (3.61)$$

und dem entsprechenden Term für die Änderung der Wärmekapazität bei der Reaktion:

$$\Delta_r C_{p,m}^\circ(T) = \Delta_r a + \Delta_r b T + \Delta_r e / T^2 \quad (3.62)$$

Die Koeffizienten A, B, C, D und E in Gl. (3.60) sind letztendlich gegeben durch die Temperaturkoeffizienten a, b und e für die Wärmekapazitäten und die thermodynamischen Reaktionsdaten $\Delta_r G_m^\circ(T_0) = -RT \ln K^\circ(T_0)$, $\Delta_r H_m^\circ(T_0)$ und $\Delta_r S_m^\circ(T_0)$ bei $T_0 = 298,15 \text{ K}$ (25 °C) [HUM/BER2002]:

$$\begin{aligned} E &= \Delta_r e / 2 R \ln(10) \\ D &= \Delta_r a / R \\ B &= \Delta_r b / 2 R \ln(10) \\ C &= \{ \Delta_r b / 2 T_0^2 + \Delta_r a T_0 - \Delta_r e / T_0 - \Delta_r H_m^\circ(T_0) \} / (R \ln(10)) \\ A &= \{ \Delta_r S_m^\circ(T_0) - \Delta_r b T_0^2 - \Delta_r a (1 + \ln(T_0)) + \Delta_r e / 2 T_0^2 \} / (R \ln(10)) \end{aligned} \quad (3.63)$$

Für den Fall, dass die molaren Standardwärmekapazitäten $C_{p,m}^\circ(298,15 \text{ K})$ aller Reaktanden bekannt sind, nicht aber die Temperaturfunktionen $C_{p,m}^\circ(T)$, d. h. entsprechend Gl. (3.56) unter der Annahme $\Delta_r C_{p,m}^\circ(T) = \Delta_r C_{p,m}^\circ(T_0) = \Delta_r a$ und $\Delta_r b = \Delta_r e = 0$ vereinfacht sich demnach Gl. (3.60) wie folgt:

$$\log K^\circ(T) = A + C/T + D \cdot \log T \quad (3.64)$$

und die Temperaturkoeffizienten sind gegeben durch:

$$\begin{aligned} D &= \Delta_r C_{p,m}^\circ(T_0) / R \\ C &= \{ T_0 \Delta_r C_{p,m}^\circ(T_0) - \Delta_r H_m^\circ(T_0) \} / (R \ln(10)) \end{aligned}$$

$$A = \{\Delta_r S^{\circ m}(T_0) - \Delta_r C^{\circ p, m}(T_0) \cdot (1 + \ln(T_0))\} / (R \ln(10))$$

3.5.3 Wechselwirkungskoeffizienten

3.5.3.1 SIT-Koeffizienten

Die in der NEA-TDB benutzte "specific ion interaction theory" (SIT) [CIA1980] beschreibt den Aktivitätskoeffizienten γ_i von aquatischen Spezies i anhand folgender Gleichung:

$$\log \gamma_i(T) = - z_i^2 D(T) + \sum \varepsilon_{ik}(T) m_k \quad (3.65)$$

z_i ist die Ladung des Ions i , $\varepsilon_{ik}(T)$ ist der Wechselwirkungsparameter für ein Paar entgegengesetzt geladener Ionen i und k , m_k (mol/kg H₂O) ist die molale Konzentration von Ion k und I_m die molale Ionenstärke. D steht für den temperaturabhängigen Debye-Hückel-Term

$$D(T) = A(T) (I_m)^{1/2} / (1 + B a_j(T) (I_m)^{1/2}) \quad (3.66)$$

wobei die Debye-Hückel-Parameter $A(T)$ und $B(T)$ Funktionen der Dielektrizitätskonstante des Wassers sind und a_j einen Abstandparameter zwischen den Ionen darstellt.

Temperaturabhängigkeit der Debye-Hückel-Parameter

Die temperaturabhängigen Debye-Hückel-Parameter $A(T)$ und $B(T)$ sind in Appendix B der NEA-TDB Reviews (z. B. [GUI/FAN2003]) tabellarisch aufgelistet für $T = 0 - 300^\circ\text{C}$, aber nicht als Funktion von T beschrieben. Die Werte basieren auf der aus [ARC/WAN1990] übernommenen Temperaturfunktion für die Dielektrizitätskonstante des Wassers. Abb. 3.11 zeigt die Funktionen $A(T)$ und $B(T) \times 10^{-10}$, die sich mit Polynomen 3. Ordnung im für THEREDA relevanten Temperaturbereich von 0 - 250°C mit hinreichender Genauigkeit empirisch beschreiben lassen. Für die Behandlung der Temperaturabhängigkeit des Produktes $B a_j$ werden in der NEA-TDB verschiedene Möglichkeiten aufgelistet:

1. Verwendung eines konstanten Wertes von $B a_j(T) = B a_j(298.15 \text{ K}) = 1.5 \text{ kg}^{1/2} \cdot \text{mol}^{-1/2}$ im Temperaturbereich 0 – 200 °C.

2. Berechnung von $Ba_j(T)$ mit temperaturabhängigen Werten $B(T)$ und einem konstanten Wert für a_j , wobei der Wert $Ba_j(298.15\text{ K}) = 1.5\text{ kg}^{1/2}\cdot\text{mol}^{-1/2}$ einem Abstandsparameter von $a_j = 4.568 \times 10^{-10}\text{ m}$ entspricht.
3. Berechnung von $Ba_j(T)$ mit temperaturabhängigen Werten $B(T)$ und $a_j(T)$, wobei die von der Helgeson-Gruppe vorgeschlagenen Temperaturfunktionen für den Abstandsparameter $a_j(T)$ unterhalb 175°C praktisch keinen Einfluss haben.

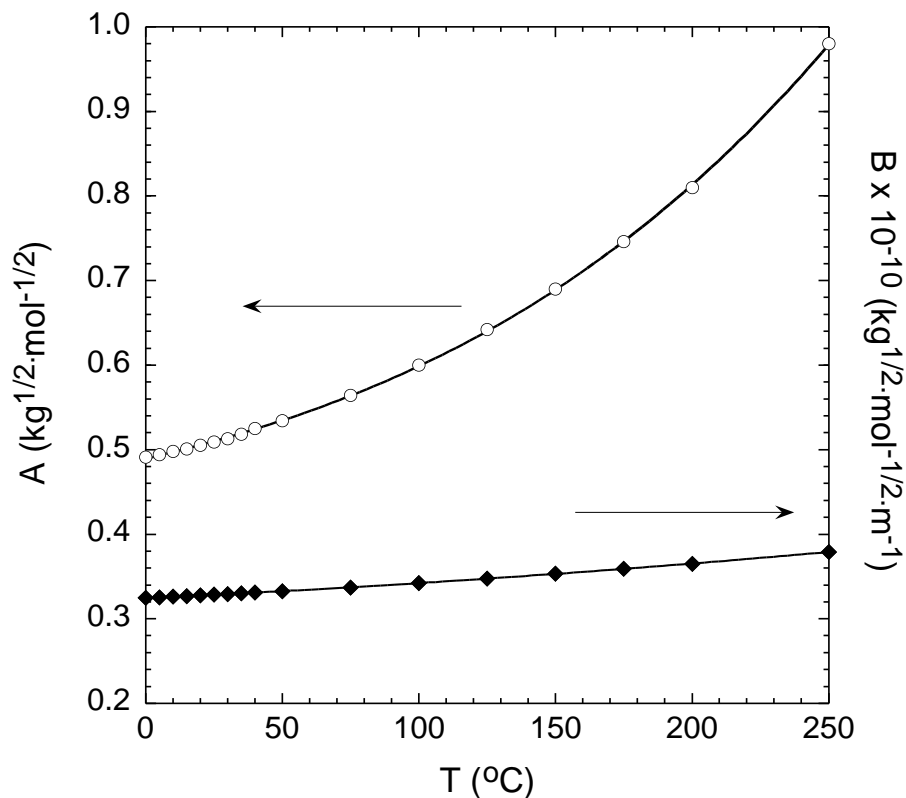


Abb. 3.11 Debye-Hückel-Parameter $A(T)$ und $B(T) \times 10^{-10}$ als Funktion der Temperatur, (aus [GUI/FAN2003]), empirisch beschrieben anhand folgender Polynome

$$A = a_0 + a_1x + a_2x^2 + a_3x^3 \quad (3.67)$$

mit $a_0 = 0.48932$, $a_1 = 7.7006 \times 10^{-4}$, $a_2 = 2.2237 \times 10^{-6}$, $a_3 = 1.0110 \times 10^{-8}$, $x = T [^\circ\text{C}]$;

$$B \times 10^{-10} = b_0 + b_1x + b_2x^2 + b_3x^3 \quad (3.68)$$

mit $b_0 = 0.32459$, $b_1 = 1.4669 \times 10^{-4}$, $b_2 = 3.0401 \times 10^{-7}$, $b_3 = -8.7247 \times 10^{-11}$, $x = T [^\circ\text{C}]$.

Temperaturabhängigkeit der Wechselwirkungskoeffizienten

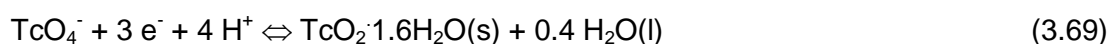
Die Temperaturabhängigkeit der Ion-Wechselwirkungskoeffizienten ε_{ik} , in der NEA-TDB [GRE/PLY1997] beschrieben über den Parameter $(\varepsilon_{ik})_L = \partial\varepsilon_{ik}/\partial T$ ist in der Regel sehr gering und im Bereich 0 - 100°C praktisch vernachlässigbar. In [GRE/PLY1997] ist die Anwendung der SIT zur Beschreibung der Temperaturabhängigkeit einiger Gleichgewichtsreaktionen beschrieben. Im Bereich 0 - 200°C liegt der Betrag von $(\Delta\varepsilon)_L = \partial(\Delta\varepsilon)/\partial T$ unterhalb $0.002 \text{ kg mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$. In der NEA-TDB existiert keine systematische Zusammenstellung von Temperaturkoeffizienten $(\varepsilon_{ik})_L$ oder $(\Delta\varepsilon)_L$ und es wird darauf hingewiesen, dass Literaturdaten oftmals nicht direkt vergleichbar sind, da die Behandlung des Terms $B_{ij}(T)$ (siehe oben) nicht einheitlich gehandhabt wird.

3.6 Fehlerbetrachtung, Fehlerfortpflanzung

Die Anforderung der Erstellung von Parameterdateien für die geochemischen Rechen-codes erfordert die Formulierung von Reaktionen entsprechend den in den Codes vorgeschriebenen Bedingungen für primäre und sekundäre Basisspezies bzw. Produktspezies. In zahlreichen Fällen erfordert dies, dass experimentell bestimmte Daten für eine betreffende Reaktion nicht direkt in THEREDA übernommen werden können, sondern dass, entsprechend der erwähnten Anforderungen, Reaktionen umformuliert, d. h. mit anderen Reaktionen kombiniert werden müssen. Über Fehlerfortpflanzungsrechnungen führt dies zwangsläufig zu falschen (zu großen) Fehlern bei intern berechneten THEREDA-Werten. Dieses Problem betrifft eine Reihe von Basisspezies von Uranium, Neptunium, Plutonium, Americium und Technetium und damit auch die Produktspezies dieser Elemente.

Beispiel 1: $\text{TcO}_2 \cdot 1.6\text{H}_2\text{O}(\text{s})$

In THEREDA wurde TcO_4^- (aq) als primäre Basisspezies für Technetium(VII) und $\text{TcO}(\text{OH})_2$ (aq) als sekundäres Basisspezies für Technetium(IV) ausgewählt. In der NEA-TDB [RAR/RAN1999], [GUI/FAN2003], deren Datenauswahl nicht die Restriktionen in den geochemischen Rechen-codes berücksichtigt, besitzt die Redoxreaktion

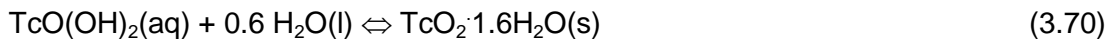


mit $\log K^\circ(3.69) = 37.829 \pm 0.609$ [GUI/FAN2003] eine zentrale Bedeutung. Diese Reaktion stellt das einzige experimentell abgesicherte Redoxgleichgewicht zwischen

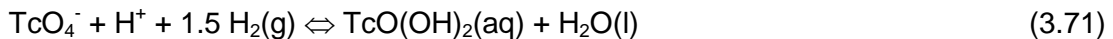
Tc(VII) und Tc(IV) dar. Aus $\log K^\circ(3.69) = 37.829 \pm 0.609$ sowie $\Delta_f G^\circ_m(\text{TcO}_4^-, 298.15 \text{ K}) = (-637.406 \pm 7.616) \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ (berechnet aus $\Delta_f H^\circ_m$ und S°_m), $\Delta_f G^\circ_m(\text{e}^-, 298.15 \text{ K}) = 0$, $\Delta_f G^\circ_m(\text{H}^+, 298.15 \text{ K}) = 0$ und $\Delta_f G^\circ_m(\text{H}_2\text{O}(\text{l}), 298.15 \text{ K}) = (-237.140 \pm 0.041) \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, wurde in der NEA-TDB die molare Gibbs'sche Standardbildungsenthalpie für $\text{TcO}_2 \cdot 1.6\text{H}_2\text{O}(\text{s})$ berechnet:

$$\Delta_f G^\circ_m(\text{TcO}_2 \cdot 1.6\text{H}_2\text{O}(\text{s}), 298.15 \text{ K}) = (-758.479 \pm 8.372) \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} \text{ [GUI/FAN2003]}.$$

Reaktion (3.69) kann jedoch in den geochemischen Rechenodes nicht übernommen werden, weil a) die Festphase $\text{TcO}_2 \cdot 1.6\text{H}_2\text{O}(\text{s})$ in den Rechenodes nicht sekundäre Basisspezies für Tc(IV) sein darf, sondern Produkt sein muss und b) jedes Produkt nur aus einer einzigen Bildungsreaktion hervorgehen darf. Zur Beschreibung der Löslichkeit innerhalb der Tc(IV)-Chemie muss $\text{TcO}_2 \cdot 1.6\text{H}_2\text{O}(\text{s})$ jedoch bereits als Produkt folgender Reaktion hervorgehen:



mit $\log K^\circ(3.70) = -8.4 \pm 0.5$ [GUI/FAN2003]. Die Bildungsreaktion für den in THEREDA als sekundäre Basisspezies für vierwertiges Technetium ausgewählten Komplex $\text{TcO}(\text{OH})_2(\text{aq})$:



und die entsprechende Gleichgewichtskonstante $\log K^\circ(3.71)$ ergeben sich aus der Aufsummierung folgender Reaktionen (mit entsprechender Fehlerfortpflanzung):

Reaktion $\log K^\circ$ (NEA-TDB)

$\text{TcO}_4^- + 3 \text{e}^- + 4 \text{H}^+ \Leftrightarrow \text{TcO}_2 \cdot 1.6\text{H}_2\text{O}(\text{s}) + 0.4 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$	$37,829 \pm 0,609$
$\text{TcO}_2 \cdot 1.6\text{H}_2\text{O}(\text{s}) \Leftrightarrow \text{TcO}(\text{OH})_2(\text{aq}) + 0.6 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$	$-8,4 \pm 0,5$
$3 \times \{0.5 \text{H}_2(\text{g}) \Leftrightarrow \text{H}^+ + \text{e}^-\}$	3×0
$\Sigma \text{TcO}_4^- + \text{H}^+ + 1.5 \text{H}_2(\text{g}) \Leftrightarrow \text{TcO}(\text{OH})_2(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$	$29,429 \pm 0,788$

Aus $\log K^\circ(3.71) = 29,429 \pm 0,788$, bzw. $\Delta_r G^\circ_m(3.71) = (-167,976 \pm 4,498) \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ und den $\Delta_f G^\circ_m$ -Werten für TcO_4^- , H^+ und $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ folgt durch interne Berechnung:

$$\Delta_f G_m^\circ(\text{TcO}(\text{OH})_2(\text{aq}), 298,15 \text{ K}) = (-568,247 \pm 8,845) \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} \quad (3.72)$$

Da $\log K^\circ(3.32)$ ($0,5 \text{ H}_2(\text{g}) \Leftrightarrow \text{H}^+ + \text{e}^-$) per Definition gleich null gesetzt ist, stimmt der Fehler für $\Delta_f G_m^\circ(\text{TcO}(\text{OH})_2(\text{aq}))$ überein mit dem in der NEA-TDB über die Reaktionen (3.69) und (3.70) abgeleiteten Wert. Für die molare Gibbs'sche Standardbildungsenthalpie von $\text{TcO}_2 \cdot 1,6\text{H}_2\text{O}(\text{s})$ ist dies jedoch nicht der Fall. In der NEA-TDB wurde der Wert für $\Delta_f G_m^\circ(\text{TcO}_2 \cdot 1,6\text{H}_2\text{O}(\text{s}), 298,15 \text{ K})$ direkt aus $\log K^\circ(3.69) = 37,829 \pm 0,609$ und $\Delta_f G_m^\circ(\text{TcO}_4^-, 298,15 \text{ K}) = (-637,406 \pm 7,616) \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ berechnet:

$$\Delta_f G_m^\circ(\text{TcO}_2 \cdot 1,6\text{H}_2\text{O}(\text{s}), 298,15 \text{ K}) = (-758,479 \pm 8,372) \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} \quad [\text{GUI/FAN2003}]. \quad (3.73)$$

Bei der internen Berechnung in THEREDA muss jedoch aufgrund der Restriktionen bezüglich der Reaktionsformulierungen der Umweg über die Bildungsreaktion (3.70), mit $\log K^\circ(3.70) = -8,4 \pm 0,5$ und $\Delta_f G_m^\circ(\text{TcO}(\text{OH})_2(\text{aq}), 298,15 \text{ K}) = (-568,247 \pm 8,845) \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ erfolgen. Daraus ergibt sich logischerweise der gleiche Wert, aber ein signifikant größerer Fehler:

$$\Delta_f G_m^\circ(\text{TcO}_2 \cdot 1,6\text{H}_2\text{O}(\text{s}), 298,15 \text{ K}) = (-758,479 \pm 9,294) \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} \quad (\text{THEREDA}) \quad (3.74)$$

Beispiel 2: $\text{Pu}^{3+}(\text{aq})$

In der NEA-TDB [LEM/FUG2001] werden für die primäre Basisspezies $\text{Pu}^{4+}(\text{aq})$ und die sekundäre Basisspezies $\text{Pu}^{3+}(\text{aq})$ die folgenden molaren Gibbs'sche Standardbildungsenthalpien angegeben:

$$\Delta_f G_m^\circ(\text{Pu}^{4+}, 298,15 \text{ K}) = (-477,988 \pm 2,705) \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} \quad (3.75)$$

$$\Delta_f G_m^\circ(\text{Pu}^{3+}, 298,15 \text{ K}) = (-578,984 \pm 2,688) \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} \quad (3.76)$$

Der Wert für $\text{Pu}^{3+}(\text{aq})$ resultiert aus $\Delta_f H_m^\circ(\text{Pu}^{3+}, 298,15 \text{ K}) = (-591,790 \pm 1,964) \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ und $S_m^\circ(\text{Pu}^{3+}, 298,15 \text{ K}) = (-184,510 \pm 6,154) \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ [LEM/FUG2001]. Bei interner Berechnung der molaren Gibbs'sche Standardreaktionsenthalpie und $\log K^\circ(3.77)$ für die Bildungsreaktion der sekundären Basisspezies $\text{Pu}^{3+}(\text{aq})$



ergibt sich aus $\Delta_f G^\circ_m(\text{Pu}^{4+}, 298.15 \text{ K})$ und $\Delta_f G^\circ_m(\text{Pu}^{4+}, 298.15 \text{ K})$ ein Wert von

$$\log K^\circ(3.77) = 17.694 \pm 0.668$$

Der Fehler dieses Wertes ist um ein Vielfaches größer als bei der experimentell, aus dem Redoxpotential bestimmten Konstanten:

$$\log K^\circ(3.77) = 17.69 \pm 0.04 \text{ [LEM/FUG2001]} \quad (3.78)$$

Benutzt man in THEREDA umgekehrt die Konstante $\log K^\circ(3.77) = 17.694 \pm 0.04$ als "ENTER"-Wert, so führt dies in Kombination mit $\Delta_f G^\circ_m(\text{Pu}^{4+}, 298.15 \text{ K}) = (-477.988 \pm 2.705) \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ zu

$$\Delta_f G^\circ_m(\text{Pu}^{3+}, 298.15 \text{ K}) = (-578.984 \pm 2.715) \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} \quad (3.79)$$

Auch in diesem Fall ist der Fehler nicht konsistent (größer) als der in der NEA-TDB angegebene Fehler von $\pm 2.688 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Entsprechendes gilt dann natürlich auch für die daraus weiter intern zu berechnende Entropie $S^\circ_m(\text{Pu}^{3+}, 298.15 \text{ K})$.

Um realistische Fehlerangaben zu gewährleisten, werden die Fehler in solchen Fällen nicht intern berechnet aus den "ENTER"-Daten bzw. den in THEREDA formulierten Bildungsreaktionen, sondern die Original-Fehlerangaben aus der NEA-TDB übernommen.

Alternativ könnte man den intern berechneten Fehler eintragen und den experimentell begründeten (tatsächlichen) Fehler im Description-Feld vermerken. Für die Berechnung des Fehlers für $\log K$ geht man genau so vor. Die DFG-Werte jedoch werden aus der NEA-TDB übernommen (d. h. berechnet und die Richtigkeit der Berechnung mit dem eingetragene Wert überprüft, bei calcmode z. B. CRLOGK) und als Fehler wird der in der NEA-TDB eingetragene Wert übernommen, wie oben erläutert wurde (und nicht neu berechnet aus dem neuen $\log K$ und DRG der umgeschriebenen Reaktion)! Auf jeden Fall soll die Herkunft des Fehlers im Feld für Anmerkungen gekennzeichnet bzw. ein Alternativ-Wert angegeben sein.

Welche Fehler eingetragen werden und welche Fehler-Werte im Feld Anmerkungen eingetragen werden, muss noch diskutiert werden.

4 Qualitätssicherung

Die Qualität der Daten – nicht nur von Einzeldaten sondern auch von zusammengehörigen Datensätzen – hat hohe Priorität in THEREDA. Gleichzeitig steht der Anwendungsbezug im Fokus. Die fünf daher im Verbundprojekt THEREDA definierten Qualitätsziele lauten:

- **Transparenz:** Die Daten und ihre Herleitung müssen für den Anwender nachvollziehbar sein.
- **Konsistenz:** Die Daten sollen soweit möglich in sich konsistent sein.
- **Vollständigkeit:** Der Datenbestand soll für definierte Anwendungsfelder komplett sein (Schließen von Datenlücken durch qualifizierte Schätzwerte).
- **Unsicherheiten:** Die Unsicherheiten sollen soweit möglich explizit benannt und in Form numerischer Werte (Bandbreiten) ausgedrückt werden.
- **Datenbewertung:** Alle Daten werden mit Informationen versehen, die ihre Art, ihre Qualität und ihre Herkunft beschreiben.

Einen Überblick über den dazu notwendigen Arbeitsablauf in THEREDA gibt Abb. 4.1. Die fünf Qualitätsziele stehen an oberster Stelle. An ihnen orientieren sich die Richtlinien zur Datenauswahl, welche im Wesentlichen auf den NEA-Richtlinien basieren. Spezielle Anforderungen im Verbundprojekt THEREDA bedingen jedoch Änderungen und Erweiterungen zu diesen (vgl. Kapitel 3).

Die Datenbewertung in THEREDA führt zur Zuweisung einer Reihe von Informationen, die dem Anwender in verschiedener Form hilfreich sein können. Neben spezifischen Informationen wie Fehlerangaben, Angaben zu Gültigkeits- bzw. Anwendungsbereich wie Medium, Ionenstärke, Temperatur usw. (vgl. Kapitel 4.2), werden die primären Eingabedaten nach verschiedenen Kriterien eingeteilt und mit entsprechenden Qualitätsmerkmalen versehen. Diese Kriterien (Kapitel 4.1) betreffen Art und experimentellen Ursprung der Daten (Kategorie und Datenklasse), Art der zugrunde liegenden Literaturstelle (Datenquelle) und Güte bzw. Belastbarkeit für geochemische Modellrechnungen (Datenqualität). Die Qualitätssicherung findet innerhalb des THEREDA-Verbunds statt und beinhaltet die Überprüfung der Datenkonsistenz (dies geschieht zum Teil bereits bei der Dateneingabe, siehe Kapitel 4.3), der Gewährleistung der Rückverfolgbarkeit der Daten und der Dokumentation der Datenauswahl (Kapitel 4.4).

Der Aspekt der Vollständigkeit wird u. a. durch die Bereitstellung nicht abgesicherter Schätzwerte zur Schließung von Datenlücken (vgl. Kapitel 1 und 3) berücksichtigt und wird im vorliegende Handbuch daher nicht weiter ausgeführt.

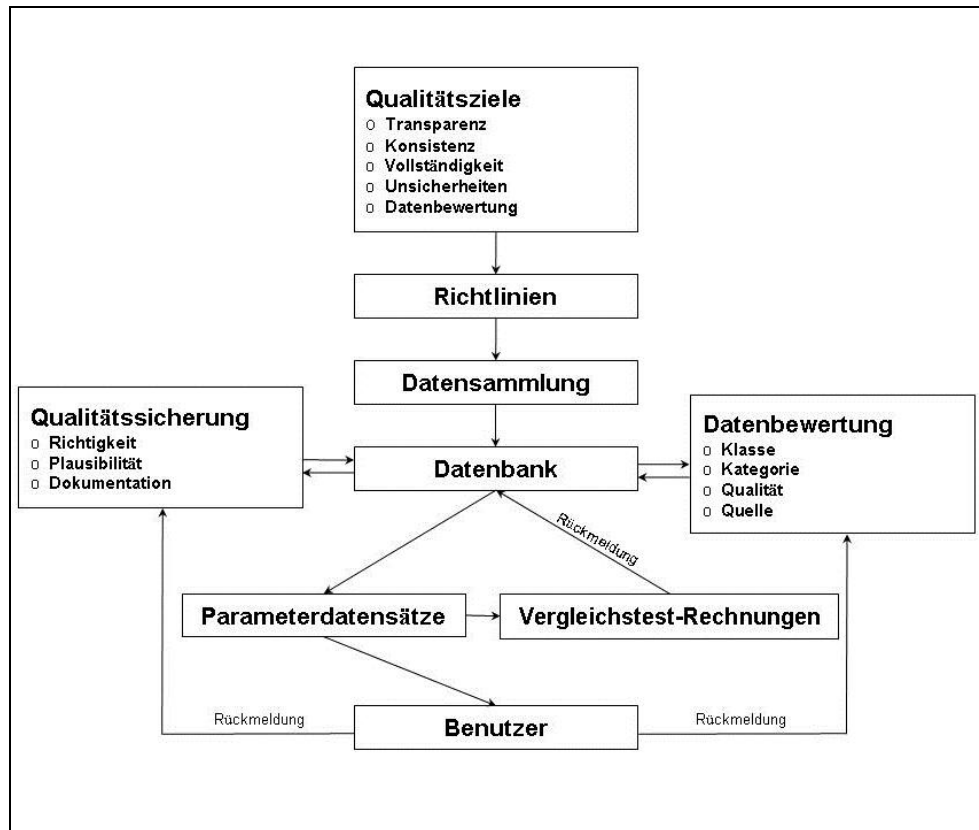


Abb. 4.1 Arbeitsablaufschemata im Verbundvorhaben THEREDA

4.1 Kriterien – Angaben zu Art, Quelle und Qualität der Daten

Wie im Handbuch Teil 2 ausführlich beschrieben, werden in THEREDA folgende Datentypen aufgenommen (bei Standardbedingungen von $T = 298.15 \text{ K}$ und $p = 1 \text{ bar}$ und, soweit möglich, über entsprechende Funktionen und Koeffizienten als Funktion der Temperatur):

- Thermodynamische Daten für Festphasen, Flüssigkeiten, Gase und gelöste Spezies
 - Molare Gibbs'sche Standardbildungsenthalpien ($\Delta_f G^\circ_m$)
 - Molare Standardbildungsenthalpien ($\Delta_f H^\circ_m$)

- Standardentropien (S°_m)
- Standardwärmekapazitäten ($C^\circ_{p,m}$)
- Molare Volumina (Feststoffen, Gasen, Flüssigkeiten) und partielle molare Volumina in Wasser gelöster Spezies (V°_m)
- Thermodynamische Daten für Gleichgewichtsreaktionen:
 - Gleichgewichtskonstanten im Standardzustand ($\log K^\circ$)
 - Molare Standardreaktionsgrößen $\Delta_r G^\circ_m$, $\Delta_r H^\circ_m$, $\Delta_r S^\circ_m$ und $\Delta_r C^\circ_{p,m}$
- Wechselwirkungsparameter
 - SIT-Koeffizienten (ϵ_{ik}) für Spezies in wässriger Lösung
 - Pitzer-Parameter für Spezies in wässriger Lösung
Binäre Parametersets (α_1 , α_2 , $\beta^{(0)}_{ik}$, $\beta^{(1)}_{ik}$, $\beta^{(2)}_{ik}$, C^Φ_{ik} oder $\lambda_{n,i}$)
Ternäre Parametersets (θ_{ij} , Ψ_{ijk})
 - Wechselwirkungsparameter für Festphasen als Endglieder fester Lösungen
- Temperaturkoeffizienten entsprechend der Temperaturfunktionen für oben beschriebene thermodynamische Daten und Wechselwirkungsparameter

Die in THEREDA enthaltenen thermodynamischen Daten sind über physikalische Beziehungen mathematisch miteinander verknüpft. Dadurch wird die Anzahl der direkt eingegebenen ("entered") Daten (primäre Eingabedaten) auf das notwendige Minimum beschränkt. Alle anderen damit verknüpften thermodynamischen Daten werden intern berechnet anhand der in der Datenbank implementierten Berechnungsmodi (s. Handbuch Teil 5). Dies gewährleistet ein höchstmögliches Maß an Datenkonsistenz.

Die internen Berechnungen thermodynamischer Daten basieren auf der Gibbs-Helmholtz-Beziehung (Gl. (4.1) für einzelne Phasenkonstituenten, Gl. (4.2) für Reaktionen) sowie den Beziehungen zwischen den jeweiligen Daten für die Gleichgewichtsreaktion (Index "r") und $\Delta_r G^\circ_m$, $\Delta_r H^\circ_m$, S°_m und $C^\circ_{p,m}$ der Reaktanden (Gln. (4.3) - (4.6)):

$$\Delta_r G^\circ_m = \Delta_r H^\circ_m - T \Delta_r S^\circ_m \quad (4.1)$$

$$\Delta_r G^\circ_m = \Delta_r H^\circ_m - T \Delta_r S^\circ_m \quad (4.2)$$

$$\Delta_r G^\circ_m = \sum \Delta_f G^\circ_m(\text{Produkte}) - \sum \Delta_f G^\circ_m(\text{Edukte}) \quad (4.3)$$

$$\Delta_r H^\circ_m = \sum \Delta_f H^\circ_m(\text{Produkte}) - \sum \Delta_f H^\circ_m(\text{Edukte}) \quad (4.4)$$

$$\Delta_r S^\circ_m = \sum S^\circ_m(\text{Produkte}) - \sum S^\circ_m(\text{Edukte}) \quad (4.5)$$

$$\Delta_r C^\circ_{p,m} = \sum C^\circ_{p,m}(\text{Produkte}) - \sum C^\circ_{p,m}(\text{Edukte}) \quad (4.6)$$

Die Gleichgewichtskonstante $\log K^\circ$ und die molare Gibbs'sche Standardreaktionsenthalpie ($\Delta_r G^\circ_m$) sind über Gl. (4.7) miteinander verknüpft. Alle genannten Datentypen können auch als p,T-Funktionen gespeichert werden. Die entsprechenden Werte für Standardbedingungen werden dann intern berechnet.

Wechselwirkungskoeffizienten bei Standardbedingungen von $T_0 = 298.15 \text{ K}$ (25°C) sind in der Regel primäre Eingabedaten. Sie werden nur in Ausnahmefällen aus der Temperaturfunktion intern berechnet.

Die hier angegebenen Datentypen sind jene, die derzeit im Verbundvorhaben THEREDA betrachtet werden. Technisch gesehen kann jedoch eine beliebige Anzahl weiterer Datentypen in der Datenbank verwaltet werden.

4.1.1 Kategorien

Die thermodynamischen Daten lassen sich einteilen in folgende Kategorien:

- Kategorie F für Bildungsdaten (formation data)
- Kategorie R für Reaktionsdaten (reaction data).

Daten der Kategorie F basieren in der Regel auf thermochemischen Daten (kalorimetrische Messungen), Daten der Kategorie R auf Daten aus Gleichgewichtsreaktionen. Auf diese Einteilung wird in den meisten Datenbasen, so auch in den "selected values" der NEA-TDB, verzichtet. Insbesondere im Falle von Festphasendaten ist die Kenntnis des experimentellen Ursprungs jedoch von großem Nutzen. Zahlreiche thermodynamisch stabile Festphasen (z. B. wasserfreie kristalline M(IV)-Oxide, Hochtemperaturphasen, Magnesit, usw.), deren Daten ausschließlich auf thermochemischen Messungen basieren, werden in wässriger Lösung nicht gebildet. Sie sind somit auch nicht löslichkeitsbestimmend und sollten nicht für geochemische Modellrechnungen

benutzt werden. Dies wird in jedem Einzelfall in THEREDA zusätzlich vermerkt. Die Angabe, dass sämtliche Daten für eine betreffende Festphase ausschließlich der Kategorie F angehören, gibt jedoch schon einen Hinweis darauf, dass Modellrechnungen zur Bildung und Löslichkeitslimitierung durch eine solche Festphase mit Vorsicht zu betrachten sind. Umgekehrt sind Festphasendaten der Kategorie R stets durch experimentelle Löslichkeitsdaten belegt und somit relevant für geochemische Modellrechnungen, auch wenn es sich streng thermodynamisch betrachtet, lediglich um metastabile Festphasen handelt. Die Problematik, dass thermodynamische Festphasendaten der Kategorie F oftmals nicht zu belastbaren (in der Regel zu signifikant zu niedrigen) Löslichkeitsvorhersagen führen, ist in Kapitel 3.4.2 ausführlich beschrieben. Als Beispiel sei an dieser Stelle auf die Diskrepanz zwischen der auf thermochemischen Daten (Kategorie F) basierenden Löslichkeitskonstanten des thermodynamisch stabilen, in wässriger Lösung jedoch nicht relevanten Schoepits und der aus Löslichkeitsgleichgewichten (Kategorie R) stammenden, ca. 0.5 log-Einheiten höheren Löslichkeitskonstanten für Metaschoepit hingewiesen.

Im Falle der Wechselwirkungsparameter ist die Definition der Kategorien trivialerweise gegeben durch das zugrunde liegende Wechselwirkungsmodell:

- Kategorie SIT oder Kategorie Pitzer für die in THEREDA aufgenommenen Ion-Wechselwirkungsparameter für aquatische Spezies
- Kategorie RKMP für Wechselwirkungsparameter der Endglieder fester Lösungen

Derzeit werden nur SIT- und Pitzer-Parameter in der Datenbank gespeichert. Technisch besteht jedoch die Möglichkeit, beliebig viele weitere Wechselwirkungsmodelle für alle Phasen zu verwalten.

4.1.2 Datenklassen

Über das Qualitätsmerkmal der Datenklasse (Data Class DC) werden die in THEREDA enthaltenen thermodynamischen Daten, Reaktionsdaten und Wechselwirkungsparameter sowie die Temperaturkoeffizienten für die jeweiligen Temperaturfunktionen nach Art bzw. Ursprung wie folgt eingeteilt:

Primäre Eingabedaten ("entered"):

- 1 Per Definition / Konvention fixierter Wert

- 2 Auf experimentellen Daten basierender Wert
- 3 Analogiewert, basierend auf experimentellen Daten für ein chemisches Analogon
- 4 Schätzwert, basierend auf abgesicherten Korrelationen und Modellen
- 5 Wert mit unbekanntem Ursprung für Datenkategorie F oder R (z. B. aus Datensammlungen ohne entsprechende Angaben);
Hilfswert für unbekannte und nicht abschätzbare Pitzer- und SIT-Parameter bei Ion-Wechselwirkungsparametern:
- 6 Wert nicht kompatibel (inkonsistent) mit anderen Daten der THEREDA
- 7 Eingabe der Datenklasse steht noch aus.

Intern berechnete Daten ("internally calculated"):

- 1 Intern berechneter Wert aus primären Eingabedaten anhand der in THEREDA implementierten Berechnungsmodi und Temperaturfunktionen.
(Anmerkung: Aus programmiertechnischen Gründen sind intern berechnete Daten mit dem Qualitätsmerkmal "-1" versehen, s. Handbuch Teil 5)

In den folgenden Unterkapiteln werden die oben beschriebenen Datenklassen für Bildungsdaten (Kategorie F), Reaktionsdaten (Kategorie R) und Wechselwirkungsparameter näher erläutert und anhand von Beispielen veranschaulicht.

4.1.2.1 Datenklassen für Bildungsdaten (F)

- 0 Per Definition / Konvention fixierter Wert
- 1 Auf experimentellen thermochemischen Daten basierender Wert
- 2 Analogiewert, basierend auf experimentellen thermochemischen Daten für ein chemisches Analogon
- 3 Schätzwert, basierend auf abgesicherten Korrelationen und Modellen für Bildungsdaten
- 4 Wert mit unbekanntem Ursprung (z. B. aus Datensammlungen ohne weitere Angaben)
- 5 Wert nicht kompatibel (inkonsistent) mit anderen Daten der THEREDA

6 Eingabe der Datenklasse steht noch aus

-1 Wert intern berechnet aus primären THEREDA-Eingabedaten der Kategorie F

Zu Datenklasse DC 0

Per Definition / Konvention fixierter Wert

Die molaren Gibbs'schen Standardbildungsenthalpien ($\Delta_f G_m^\circ$) und die molaren Standardbildungsenthalpien ($\Delta_f H_m^\circ$) kristalliner Elemente (Metalle) und gasförmiger Elemente (Edelgase, $H_2(g)$, $O_2(g)$, $N_2(g)$, etc) sind per Definition / Konvention fixiert ($\Delta_f G_m^\circ = 0$ und $\Delta_f H_m^\circ = 0$). Die thermodynamischen Daten für gelöste Spezies basieren auf der Konvention für H^+ -Ionen ($\Delta_f G_m^\circ = 0$, $\Delta_f H_m^\circ = 0$, $S_m^\circ = 0$ und $C_{p,m}^\circ = 0$) und $e^-(aq)$ ($\Delta_f G_m^\circ = 0$, $\Delta_f H_m^\circ = 0$).

Zu Datenklasse DC 1

Auf experimentellen thermochemischen Daten basierender Wert

Diese Datenklasse beinhaltet experimentell bestimmte thermochemische Daten (z. B. aus kalorimetrischen Messungen): $\Delta_f H_m^\circ$, S_m° und $C_{p,m}^\circ$ für Festphasen, Gase und gelöste Spezies, zumeist Aquoionen. Daten für Metallionkomplexe stammen in der Regel aus chemischen Gleichgewichtsreaktionen (s. Kapitel 4.1.2.2).

Zu Datenklassen DC 2 und DC 3

Analogiewert, basierend auf experimentellen thermochemischen Daten für ein chemisches Analogon.

Schätzwert, basierend auf abgesicherten Korrelationen und Modellen für Bildungsdaten.

Diese Datenklassen beinhalten in erster Linie Analogie- und Schätzwerte für Standardentropien (S_m°) oder -wärmekapazitäten ($C_{p,m}^\circ$); Schätzwerte für molare Gibbs'sche Standardbildungsenthalpien ($\Delta_f G_m^\circ$) sind eher selten. Die Anwendung von semiempirischen Ansätzen und Gleichungen zur Abschätzung von Wärmekapazitäten und Entropien für feste Phasen und insbesondere für gelöste Spezies ist im THEREDA-Projekt derzeit nicht vorgesehen. Die NEA-TDB enthält jedoch eine Reihe sinnvoller

Analogie- und Schätzwerte, z. B. für $S^{\circ}_m(\text{Am}^{3+}(\text{aq}))$, $S^{\circ}_m(\text{AmO}_2^+(\text{aq}))$ und $S^{\circ}_m(\text{Am}(\text{OH})_3(\text{cr}))$ [SIL/BID1995], [GUI/FAN2003].

Zu Datenklasse DC 4

Wert mit unbekanntem Ursprung

In einigen thermodynamische Datensammlungen (z. B. [WAG/EVA1982]) ist die zugrunde liegende Originalliteratur und der experimenteller Ursprung der angegebenen thermodynamischen Daten nicht dokumentiert. Die Kategorie (thermochemische Bildungsdaten F oder Reaktionsdaten R) und die Datenklasse (experimenteller Wert DC 1 oder intern berechnet DC -1) sind in solchen Fällen nicht ersichtlich. In THEREDA kann jedoch nicht völlig auf solche Daten verzichtet werden.

Zu Datenklasse DC 5

Wert nicht kompatibel mit anderen Daten der THEREDA

Bildungsdaten für Festphasen oder aquatische Spezies, die aufgrund des zugrunde liegenden chemischen Speziationsmodells nicht kompatibel (inkonsistent) sind mit anderen Daten in THEREDA, dürfen nicht in geochemische Modellrechnungen einfließen.

Zu Datenklasse DC 6

Eingabe der Datenklasse steht noch aus.

Aus verschiedenen Gründen kann es vorkommen, dass einem Wert noch keine Datenklasse zugeordnet wurde. Dieser Zustand wird mit der Datenklasse DC 6 gekennzeichnet und ist baldmöglichst zu beheben.

Zu Datenklasse DC -1

Intern berechnete Werte

Die molaren Gibbs'schen Standardbildungsenthalpien ($\Delta_f G^{\circ}_m$) für Aquoionen (primäre Basisspezies), kristalline Festphasen und Hochtemperaturphasen sowie für Gase sind zumeist über die Gibbs-Helmholtz-Beziehung, Gl. (4.1), intern berechnet aus den molaren Standardbildungsenthalpien ($\Delta_f H^{\circ}_m$) und -entropien (S°_m) der Kategorie F. Aus

$\Delta_f H^\circ_m$, S°_m , $C^\circ_{p,m}$ und $\Delta_f G^\circ_m$ können über die Gln. (4.3) - (4.6) auch die entsprechenden Größen für Reaktionen, $\Delta_r H^\circ_m$, $\Delta_r S^\circ_m$, $\Delta_r C^\circ_{p,m}$ und $\Delta_r G^\circ_m$ und daraus, über die Gln. (4.7) und (4.8) wiederum $\log K^\circ(298.15\text{ K})$ und $\log K^\circ(T)$ intern berechnet werden. Letzteres betrifft in der Regel Festphasen, die bei 25 °C nicht in Lösung gebildet werden und dementsprechend keine verlässliche Gleichgewichtskonstante aus Reaktionsdaten vorliegt. Beispiele hierfür sind die Löslichkeitskonstanten für kristalline An(IV)-Dioxide $AnO_2(\text{cr})$ mit $An = \text{Th, U, Np und Pu}$ [GUI/FAN2003] oder für Magnesit $MgCO_3(\text{cr})$ [HAR/MØL1984] deren interne Berechnung ausschließlich auf Bildungsdaten der Kategorie F basiert.

Eine weitere Möglichkeit besteht darin, dass Standarddaten aus p,T-Funktionen intern berechnet werden.

4.1.2.2 Datenklassen für Reaktionsdaten (R)

- 0 Per Definition / Konvention fixierter Wert
- 1 Auf experimentellen Gleichgewichtsdaten basierender Wert
- 2 Analogiewert, basierend auf experimentellen Gleichgewichtsdaten in wässriger Lösung für ein chemisches Analogon
- 3 Schätzwert, basierend auf abgesicherten Korrelationen und Modellen für Reaktionsdaten
- 4 Wert mit unbekanntem Ursprung (z. B. aus Datensammlungen ohne weitere Angaben)
- 5 Wert nicht kompatibel (inkonsistent) mit anderen Daten der THEREDA
- 6 Eingabe der Datenklasse steht noch aus
- 1 Intern berechneter Wert; aus primären Eingabedaten in THEREDA.

Zu Datenklasse DC 0

Per Definition / Konvention fixierter Wert

Aus den per Definition / Konventionen fixierten Bildungsdaten der Datenklasse DC 0 ($\Delta_f G^\circ_m = 0$ sowie $\Delta_f H^\circ_m = 0$ für $H^+(\text{aq})$, $e^-(\text{aq})$ und $H_2(\text{g})$) ergibt sich folgende Kon-

vention für die grundlegende Redoxreaktion $\text{H}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons 0.5 \text{H}_2(\text{g})$: $\log K^\circ = 0$, $\Delta_r G^\circ_{\text{m}} = 0$ und $\Delta_r H^\circ_{\text{m}} = 0$.

Zu Datenklasse DC 1

Auf experimentellen Gleichgewichtsdaten in wässriger Lösung basierender Wert

Diese Datenklasse enthält Gleichgewichtskonstanten $\log K^\circ$ bei 25 °C und $I = 0$, die auf experimentellen Daten für Gleichgewichtsreaktionen in wässriger Lösung basieren, in selteneren Fällen auch Daten für $\Delta_r H^\circ_{\text{m}}$, $\Delta_r S^\circ_{\text{m}}$ und $\Delta_r C^\circ_{\text{p,m}}$. Letztere basieren auf experimentellen Daten zur Temperaturabhängigkeit $\log K^\circ(T)$.

Zu Datenklasse DC 2

Analogiewert, basierend auf experimentellen Gleichgewichtsdaten in wässriger Lösung für ein chemisches Analogon.

In dieser Datenklasse befinden sich dieselben Datentypen wie in DC 1, sie stammen jedoch aus experimentellen Daten für ein chemisches Analogon. Das allgemein bekannte und anerkannte Oxidationsstufen-Analogieprinzip für Komplexbildungs- und Löslichkeitskonstanten von Actiniden und Lanthaniden ist in den Kapiteln 3.2.1.1 und 3.2.1.2 ausführlich beschrieben.

Beispiel 1:

Unbekannte, weil experimentell schwer zugängliche Bildungskonstanten von mononuklearen Pu(III)-, Pu(V)- und Pu(VI)-Komplexen können den $\log K^\circ$ -Werten der analogen Komplexe von Am(III) oder Cm(III), Np(V) und U(VI) gleichgesetzt werden.

Beispiel 2:

Da Gleichgewichtskonstanten von analogen, isostrukturellen Np(V)- und Am(V)-Carbonatfestphasen im Rahmen der Unsicherheiten miteinander übereinstimmen, können sie in erster Näherung verwendet werden als Analoga für die entsprechenden, experimentell nicht verifizierten Daten für analoge Pu(V)-Festphasen. Ähnliches gilt für Daten bekannter U(VI)-Oxyhydroxidfestphasen und analoger, experimentell nicht verifizierter Festphasen von Np(VI) bzw. Pu(VI).

Zu Datenklasse DC 3

Schätzwert, basierend auf abgesicherten Korrelationen und Modellen für Reaktionsdaten

Im Gegensatz zu den direkt übertragbaren Analogiedaten existieren für eine Reihe von Gleichgewichtskonstanten für Actinid- und Übergangsmetallionen lediglich systematische Trends (entsprechend effektiver Ladung und Ionenradius der Metallionen). Die Anwendung bekannter Korrelationen und semi-empirischer Zusammenhänge zur Abschätzung unbekannter Gleichgewichtskonstanten ist in Kapitel 3.2.1.2 anhand zahlreicher Beispiele beschrieben. Diese Daten sind mit wesentlich größeren Unsicherheiten verbunden als die Analogiewerte der Datenklasse DC 2.

Zu Datenklasse DC 4

Wert mit unbekanntem Ursprung

In einigen thermodynamischen Datensammlungen (z. B. [WAG/EVA1982]) ist die zugrunde liegende Originalliteratur und der experimentelle Ursprung der angegebenen thermodynamischen Daten nicht dokumentiert. Die Kategorie (thermochemische Bildungsdaten F oder Reaktionsdaten R) und die Datenklasse (experimenteller Wert DC 1 oder intern berechnet DC -1) sind in solchen Fällen nicht ersichtlich. In THEREDA kann jedoch nicht völlig auf solche Daten verzichtet werden.

Zu Datenklasse DC 5

Wert nicht kompatibel mit anderen Daten der THEREDA

Diese Daten sind nicht kompatibel mit anderen Daten der THEREDA, d. h., ihre Kombination mit anderen Daten der THEREDA führt zu fehlerhaften Modellrechnungen. Daten der Datenklasse DC 5 dürfen daher nicht in geochemische Modellrechnungen einfließen.

Beispiel 1:

Die in der NEA-TDB angegebenen Gleichgewichtskonstanten für U(VI)-Chloridkomplexe sind nicht kompatibel mit den in der THEREDA benutzten Ion-Wechselwirkungskoeffizienten. Der SIT-Koeffizient $\varepsilon(\text{UO}_2^{2+}, \text{Cl}^-) = (0.21 \pm 0.02) \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ aus [CIA1980],

[GUI/FAN2003] und die binären Pitzer-Parameter [PIT1991] für $\text{UO}_2^{2+}/\text{Cl}^-$ wurden aus osmotischen Koeffizienten abgeleitet, wobei die Ionenpaarbildung oder Komplexbildung über die Ion-Wechselwirkungskoeffizienten beschrieben werden (s. Kapitel 3.3.5). Die in der NEA-TDB angegebenen Bildungskonstanten für U(VI)-Chloridkomplexe wurden hingegen abgeleitet unter der Annahme $\varepsilon(\text{UO}_2^{2+}, \text{Cl}^-) = \varepsilon(\text{UO}_2^{2+}, \text{ClO}_4^-) = (0.46 \pm 0.03) \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$. Die Kombination der in der NEA-TDB angegebenen Gleichgewichtskonstanten für die U(VI)-Chloridkomplexe mit den SIT- oder Pitzer-Parametern der THEREDA würde zu fehlerhaften Modellrechnungen führen.

Beispiel 2:

Aus dem gleichen Grund sind die in verschiedenen Review-Artikeln und Datenbasen (z. B. [BAE/MES1976], [HUM/BER2002]) angegebenen Gleichgewichtskonstanten für den Komplex $\text{Ca}(\text{OH})^+$ nicht kompatibel mit den in THEREDA aus dem HMW-Modell [HAR/MØL1984] übernommenen Pitzer-Parametern für $\text{Ca}^{2+}/\text{OH}^-$ ($\beta(0) = -0.1747$, $\beta(1) = -0.2303$, $\beta(2) = -5.72$, $C\Phi = 0$) bzw. dem entsprechenden SIT-Koeffizienten $\varepsilon(\text{Ca}^{2+}, \text{OH}^-) = (-0.45 \pm 0.03) \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ aus [ALT/NEC2008]. Diese stark negativen Parameter beschreiben die starke Wechselwirkung zwischen Ca^{2+} und OH^- ohne die Formulierung eines Komplexes $\text{Ca}(\text{OH})^+$. Ein chemisches Modell, das zu diesen Parametern auch noch den Komplexes $\text{Ca}(\text{OH})^+$ enthält, würde zu stark fehlerhaften Modellrechnungen führen.

Zu Datenklasse DC 6

Eingabe der Datenklasse steht noch aus.

Aus verschiedenen Gründen kann es vorkommen, dass einem Wert noch keine Datenklasse zugeordnet wurde. Dieser Zustand wird mit der Datenklasse DC 6 gekennzeichnet und ist baldmöglichst zu beheben.

Zu Datenklasse DC -1

Intern berechnete Werte

Gleichgewichtskonstanten $\log K^\circ$ bei 25 °C sind in der Regel die primären Eingabedaten zur internen Berechnung von $\Delta_r G^\circ$ nach Gl. (4.7) und der daran anschließenden internen Berechnung von $\Delta_f G^\circ$ des Reaktionsproduktes (aquatische Spezies und Löslichkeitsbestimmende Festphasen) mit Hilfe von Gl. (4.3). Entsprechend können aus

$\log K^\circ(T)$ und Gl. (4.8) die Werte $\Delta_r H^\circ_m$, $\Delta_r S^\circ_m$ und $\Delta_r C^\circ_{p,m}$ (in eher seltenen Fällen) und daraus wiederum, mit Hilfe der Gln. (4.4) - (4.6) die Daten $\Delta_f H^\circ_m$, S°_m und $C^\circ_{p,m}$ für die Reaktionsprodukte intern berechnet werden.

4.1.2.3 Datenklassen für Wechselwirkungsparameter

- 0 Per Definition / Konvention fixierter Wert
- 1 Aus experimentellen Daten berechneter Wert
- 2 Analogiewert aus experimentellen Daten für ein chemisches Analogon
- 3 Schätzwert, basierend auf abgesicherten Korrelationen und Modellen
- 4 Hilfswert für unbekannte und nicht abschätzbare Pitzer- und SIT-Parameter
- 5 Parameter nicht kompatibel (inkonsistent) mit anderen Daten der THEREDA
- 7 Eingabe der Datenklasse steht noch aus
- 1 Intern berechneter Wert; aus der Temperaturfunktion

Parameter der Datenklasse DC 0

Per Definition / Konvention fixierter Wert

Beispiel 1:

SIT-Koeffizienten für die Wechselwirkung zwischen gleichnamig geladenen Ionen oder zwischen Neutralspezies n und einem Ion i werden in der Regel gleich null gesetzt [GUI/FAN2003].

Beispiel 2:

Pitzer-Parameter α_1 werden in der Regel nicht angepasst, sondern bei konstanten Werten $\alpha_1 = 2$ und $\alpha_2 = 0$ fixiert, im Falle von 2:2-Elektrolyten auch bei $\alpha_1 = 1.4$ in Kombination mit $\alpha_2 = 12$ [PIT1991].

Beispiel 3:

Für Ionen, die lediglich als Spurenkomponenten in wässrigen Lösungen vorliegen, z. B. NpO_2^+ in NaCl-Lösung [FAN/NEC1995], [FAN/KIM1995], können streng genommen keine reinen binären Pitzer-Parameter bestimmt werden. Die binären Parameter $\beta(0)(\text{NpO}_2^+, \text{Cl}^-)$ und $C\Phi(\text{NpO}_2^+, \text{Cl}^-)$ lassen sich nicht von den ternären Parametern $\theta(\text{NpO}_2^+, \text{Cl}^-)$ und $\Psi(\text{NpO}_2^+, \text{Na}^+, \text{Cl}^-)$ separieren. Letztere sind in diesem Fall in den entsprechenden binären Parametern mit enthalten, d. h., die Parameter $\theta(\text{NpO}_2^+, \text{Cl}^-)$ und $\Psi(\text{NpO}_2^+, \text{Na}^+, \text{Cl}^-)$ werden per Konvention gleich null gesetzt. Diese Vorgehensweise ist generell üblich bei Pitzer-Parametern für kationische und anionische Metallionkomplexe, von denen keine binären Lösungen hergestellt und damit auch keine "reinen" binären Parameter ermittelt werden können.

Parameter der Datenklasse DC 1

Aus experimentellen Daten berechneter Wert

Diese Datenklasse enthält Ion-Wechselwirkungsparameter, die aus experimentell bestimmten Daten der entsprechenden Paare von Ionen abgeleitet wurden, z. B. aus osmotischen Koeffizienten in binären oder ternären Systemen, aus emf-Messungen oder aus der Ionenstärke-Abhängigkeit von Gleichgewichtskonstanten.

Parameter der Datenklasse DC 2

Analogiewert aus experimentellen Daten für ein chemisches Analogon

Das häufig benutzte und auch experimentell verifizierte Analogieprinzip für Ion-Wechselwirkungsparameter von Actinid- und Lanthanidionen und ihre aquatischen Komplexe ist in Kapitel 3.2.3.1 ausführlich beschrieben. SIT- und Pitzer-Parameter für die dreiwertigen Lanthanid und Actinidionen Nd^{3+} , Eu^{3+} , Am^{3+} und Cm^{3+} , und insbesondere für Komplexe dieser Ionen mit anorganischen Liganden können ohne Weiteres einander gleich gesetzt werden. Das Gleiche gilt für die Aquoionen und Komplexe pentavalenter (AnO_2^+ mit $\text{An} = \text{Np}, \text{Pu}, \text{Am}$) oder hexavalenter Actiniden (AnO_2^{2+} mit $\text{An} = \text{U}, \text{Np}, \text{Pu}$) sowie für Komplexe der tetravalenten Actinidionen (An^{4+} mit $\text{An} = \text{Th}, \text{U}, \text{Np}, \text{Pu}$).

Parameter der Datenklasse DC 3

Schätzwert, basierend auf abgesicherten Korrelationen und Modellen

Die Möglichkeiten zur Abschätzung unbekannter SIT- und Pitzer-Parameter und die mit diesen Schätzwerten verbundenen Ungenauigkeiten sind in den Kapiteln 3.2.3.1 und 3.2.3.2 näher beschrieben.

Beispiel 1:

Zahlreiche SIT-Koeffizienten in der NEA-TDB sind grobe Schätzwerte, die auf Parametern für Paare von Ionen analoger Ladung und vergleichbarer Struktur basieren. Unbekannte SIT-Koeffizienten $\varepsilon(M^{Z+}, Cl^-)$ lassen sich relativ zuverlässig aus der linearen Korrelation zwischen $\varepsilon(M^{Z+}, Cl^-)$ und $\varepsilon(M^{Z+}, ClO_4^-)$ abschätzen, falls $\varepsilon(M^{Z+}, ClO_4^-)$ bekannt ist (s. Kapitel 3.2.3.1).

Beispiel 2:

Bei einer Reihe von Sätzen binärer Pitzer-Parameter $\beta_{ik}^{(0)}$, $\beta_{ik}^{(1)}$ (und $C_{ik}^\Phi = 0$), wurde für $\beta_{ik}^{(1)}$ ein für den jeweiligen Valenztyp typischer Wert eingesetzt und $\beta_{ik}^{(0)}$ aus der Beziehung mit dem SIT-Koeffizient ε_{ik} abgeschätzt (s. Kapitel 3.2.3.2). Bei Pitzer-Parametern, die aus SIT-Koeffizienten abgeleitet oder umgerechnet wurden, muss der begrenzte Gültigkeitsbereich entsprechend gekennzeichnet werden durch eine kurze Anmerkung im Datenblatt.

Beispiel 3:

Unbekannte ternäre Mischungsparameter für die Wechselwirkung zwischen Actinidionen oder Actinidionkomplexen und einwertigen oder zweiwertigen Kationen der Lösung werden in erster Näherung gleich gesetzt mit bekannten Parametern für die Wechselwirkung mit einem Kation derselben Ladung, z. B. $\theta(Mg^{2+}, Cm(OH)_n^{3-n}) = \theta(Ca^{2+}, Cm(OH)_n^{3-n})$ und $\Psi(Mg^{2+}, Cm(OH)_n^{3-n}, Cl^-) = \Psi(Ca^{2+}, Cm(OH)_n^{3-n}, Cl^-)$.

Parameter der Datenklasse DC 4

Hilfswert für unbekannte und nicht abschätzbare Pitzer- und SIT-Parameter

Komplexe aquatische Systeme beinhalten zahlreiche Ion-Wechselwirkungen, für die weder Pitzer-Parameter bekannt, noch experimentell zugänglich oder sinnvoll abschätzbar sind. Da die geochemische Modellierung anhand der Pitzer-Gleichungen Zahlenwerte für alle im betreffenden System auftretenden Ion-Wechselwirkungen erfordert, müssen zum Teil Hilfswerte für unbekannte und nicht abschätzbare Pitzer-Parameter eingesetzt werden.

Beispiel 1:

In zahlreichen Fällen können die Hilfswerte gleich null gesetzt werden. Dies ist der Fall, wenn der betreffende Parameter keinen signifikanten Einfluss auf die Berechnung der Aktivitätskoeffizienten hat, d. h. wenn der betreffende Term mit den binären Parametern $\beta_{ik}^{(0)}$, $\beta_{ik}^{(1)}$, $\beta_{ik}^{(2)}$, C_{ik}^{Φ} oder $\lambda_{n,i}$ oder den ternären Parametern θ_{ij} und Ψ_{ijk} bei Berechnung von $\ln \gamma_i$ mit einer Spurenkonzentration multipliziert wird. Dies ist der Fall bei binären Kation-Anion- und bei Anion-Anion- und Kation-Kation-Paaren wie (H^+, OH^-) , (H^+, CO_3^{2-}) , $(NpO_2^+, NpO_2(CO_3)_n^{1-2n})$, $(OH^-, NpO_2(CO_3)_n^{1-2n})$, bei denen stets eines oder beide Ionen in sehr geringer Konzentration vorliegt oder bei Triple-Wechselwirkungen, welche obige Paare enthalten.

Beispiel 2:

Aufgrund der geringen Löslichkeit von Mg(II)- und Ca(II)-Carbonatfestphasen sind die Wechselwirkungsparameter zwischen Mg^{2+} bzw. Ca^{2+} und CO_3^{2-} nicht zugänglich und im HMW-Modell [HAR/MØL1984] gleich null gesetzt. Auch für Metallion-Carbonatkomplexe $M(CO_3)_n^{z-2n}$ existieren in $MgCl_2$ - oder $CaCl_2$ -Lösungen keine experimentellen Daten. Speziell für die höheren Metallion-Carbonatkomplexe $M(CO_3)_n^{z-2n}$ mit Ladungen von $(z-2n) = -3$ bis -6 können die Wechselwirkungsparameter auch nicht näherungsweise abgeschätzt werden, da keine Valenztyp-Analoga bekannt sind. Mit binären Pitzer-Parameter-Hilfswerten von "null" werden jedoch die $\log \gamma$ -Werte der hochgeladenen anionischen Komplexe (z. B. $NpO_2(CO_3)_3^{5-}$ oder $Cm(CO_3)_4^{5-}$) stark negativ, so dass Modellrechnungen genau diese Komplexe als dominante Lösungsspezies in carbonatgesättigten $MgCl_2$ - oder $CaCl_2$ -Lösungen vorhersagen. Dieses Problem erfordert sinnvolle Hilfswerte, die zum einen den oben geschilderten Modellrechnungs-Artefakt in $MgCl_2$ - oder $CaCl_2$ -Lösungen zu vermeiden hilft, zum anderen zumindest in NaCl-Lösungen mit geringen Anteilen von Mg^{2+} und Ca^{2+} sinnvolle Modellrechnungen ermöglicht (vgl. Handbuch Teil 3, Kapitel 3.2.3.4 "Problemfälle").

Zu Datenklasse DC 5

Parameter nicht kompatibel (inkonsistent) mit anderen Daten der THEREDA

Diese Parameter sind nicht kompatibel (inkonsistent) mit anderen Daten der THEREDA und dürfen daher nicht in Parameterdateien für geochemische Modellrechnungen einfließen.

Beispiel 1:

Die in der NEA-TDB angegebenen SIT-Koeffizienten für die Wechselwirkung von kationischen U(VI)-Hydrolysespezies mit Chloridionen, $\varepsilon((\text{UO}_2)_m(\text{OH})_n^{2m-n}, \text{Cl}^-)$, wurden abgeleitet aus Hydrolysegleichgewichten in NaCl-Lösungen, unter Miteinbeziehung der Komplexe $\text{UO}_2\text{Cl}_n^{2-n}$ und der Annahme $\varepsilon(\text{UO}_2^{2+}, \text{Cl}^-) = \varepsilon(\text{UO}_2^{2+}, \text{ClO}_4^-) = (0.46 \pm 0.03) \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ (s. Handbuch Teil 3, Kapitel 3.3.5.2). Diese Annahme ist nicht kompatibel mit dem in THEREDA enthaltenen SIT-Koeffizienten $\varepsilon(\text{UO}_2^{2+}, \text{Cl}^-) = (0.21 \pm 0.02) \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ [CIA1980], [GUI/FAN2003] und den entsprechenden binären Pitzer-Parametern für $\text{UO}_2^{2+}/\text{Cl}^-$ [PIT1991]. Diese Parameter wurden aus osmotischen Koeffizienten für binäre UO_2Cl_2 -Lösungen abgeleitet, wobei die Ionenpaarbildung oder Komplexbildung über die Ion-Wechselwirkungskoeffizienten beschrieben werden, d. h. mit einem chemischen Modell, das keine U(VI)-Chloridkomplexe enthält. Sie unterscheiden sich signifikant von $\varepsilon(\text{UO}_2^{2+}, \text{ClO}_4^-) = (0.46 \pm 0.03) \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ [CIA1980], [GUI/FAN2003] und den binären Pitzer-Parametern für $\text{UO}_2^{2+}/\text{ClO}_4^-$ [PIT1991].

Beispiel 2:

Die in [RAI/FEL1995] berechneten Pitzer-Parameter für die Ion-Wechselwirkung zwischen Am^{3+} bzw. Nd^{3+} und SO_4^{2-} ($\beta^{(0)} = 3.04$, $\beta^{(1)} = 0$, $\beta^{(2)} = -2500$, $C^\Phi = 0$) basieren auf einem Modellansatz, der keine M(III)-Sulfatkomplexe enthält. Sie sind daher nicht kompatibel mit den Gleichgewichtskonstanten für M(III)-Sulfatkomplexe in der NEA-TDB und THEREDA.

Zu Datenklasse DC 6

Eingabe der Datenklasse steht noch aus.

Aus verschiedenen Gründen kann es vorkommen, dass einem Wert noch keine Datenklasse zugeordnet wurde. Dieser Zustand wird mit der Datenklasse DC 6 gekennzeichnet und ist baldmöglichst zu beheben.

Zu Datenklasse DC -1

Intern berechneter Wert

Wechselwirkungsparameter für bestimmte Temperaturen, z. B. 25 °C, werden intern aus den Temperaturfunktionen berechnet.

4.1.3 Datenquelle

Die Art der Datenquelle stellt ebenfalls ein gewisses Qualitätsmerkmal dar und wird in THEREDA entsprechend der folgenden Kriterien eingeteilt.

- 0 Per Definition / Konvention fixierter Wert
- 1 Daten übernommen aus einem internationalen Review (z. B. CODATA, NEA-TDB) oder einem international anerkannten Übersichtstartikel (z. B. [HAR/MØL1984])
- 2 Daten übernommen aus institutionellem Review (z. B. PSI-Nagra, FZK-INE)
- 3 Daten basieren auf mehreren öffentlich zugänglichen Publikationen (Paper / Report), begutachtet und bewertet durch Partner des THEREDA-Projektes
- 4 Daten basieren auf einer einzigen öffentlich zugänglichen Publikation (Paper / Report), begutachtet und bewertet durch Partner des THEREDA-Projektes
- 5 Daten aus internen, nicht öffentlich zugängigen Berichten, aber zugänglich für und begutachtet durch Partner des THEREDA-Projektes
- 6 Eingabe des Qualitätsmerkmals für die Datenquelle steht noch aus
- 1 Intern berechnet aus primären Eingabedaten in THEREDA

Die in THEREDA per Definition / Konvention fixierten Daten (Datenquelle DS 0) entsprechen der üblichen Vorgehensweise in internationalen Standarddatenbasen wie CODATA [COX/WAG1989] und der NEA-TDB. Um zu gewährleisten, dass die aufgenommenen Daten konsistente Datensätze ergeben, müssen sämtliche aus der Literatur übernommenen Eingabedaten aus Datenquellen DS 1 bis DS 5 auf Konsistenz

mit den Eingabedaten aus CODATA und der NEA-TDB, der Basis von THEREDA, überprüft werden. Diese Überprüfung beinhaltet zum einen das zugrunde liegende chemische Modell, zum anderen die Konsistenz der zugrunde liegenden Basisdaten. Im Falle von Literaturdaten, bei deren Berechnung von CODATA und NEA-TDB abweichende Daten benutzt wurden, müssen die Originaldaten von den Autoren der THEREDA entsprechend korrigiert und neu berechnet werden. Dies sollte im entsprechenden Datenblatt als Anmerkung vermerkt und aus Gründen der Rückverfolgbarkeit der Daten auch in schriftlicher, dem Anwender zugänglicher Form dokumentiert werden (s. Kapitel 4.3 und 4.4). Die numerische Konsistenz der aus primären Eingabedaten intern berechneten Daten ist gewährleistet durch die in THEREDA implementierten Berechnungsmodi.

4.1.4 Qualitätsstufen

Mithilfe der folgenden, unten näher erläuterten und anhand von Beispielen veranschaulichten Qualitätsstufen wird in THEREDA die Belastbarkeit der Daten für geochemische Modellrechnungen beschrieben.

- 0 Per Definition / Konvention fixierter Wert
- 1 Zuverlässig abgesicherte Werte
- 2 Werte abgesichert innerhalb der Fehlerangaben, aber mit relativ hohem Fehler (aufgrund experimenteller Probleme oder zusätzlich einfließender Fehler von Hilfsdaten)
- 3 Fragliche Werte (unsicheres chemisches Speziationsmodell oder Unsicherheiten bzgl. der Anwendbarkeit von Analogiedaten oder Schätzmethoden), aber geeignet und notwendig zur Beschreibung experimenteller Daten im betreffenden System
- 4 Werte mit nicht überprüfter Zuverlässigkeit und Anwendbarkeit für Modellrechnungen
- 5 Überprüfte und als ungeeignet für Modellrechnungen eingestufte Werte (aufgrund experimenteller Unzulänglichkeiten oder falschen Annahmen bei der Auswertung experimenteller Daten oder zugrunde liegenden Schätzmethoden)
- 6 Eingabe der Qualitätsstufe steht noch aus
- 1 Intern berechnet aus primären Eingabedaten in THEREDA

In diesem Zusammenhang ist anzumerken, dass die Qualitätsstufe (DQ) nicht zwangsläufig mit dem Qualitätsmerkmal der Datenklasse (DC) oder der Datenquelle (DS) korreliert. Die in THEREDA aus den Datenquellen DS 1 (z. B. Reviews der NEA-TDB oder dem HMW-Modell [HAR/MØL1984]) übernommenen Daten besitzen nicht automatisch die Qualitätsstufen DQ 1 oder DQ 2. Eine Reihe dieser Daten sind durchaus fraglich und der Qualitätsstufe DQ 3 zuzuordnen. Umgekehrt existieren auch eine Reihe von Daten, die aus verschiedenen Gründen nicht in den "Selected Values" der NEA-TDB aufgenommen wurden, die aber durchaus eine hohe Qualitätsstufe aufweisen (z. B. thermodynamische Daten für Löslichkeitsbestimmende metastabile Festphasen wie Metaschoepit) oder erst nach dem Erscheinen weiterer Publikationen zuverlässig evaluiert werden konnten (z. B. im Rahmen des THEREDA-Projektes evaluierte Daten für ternäre An(IV)-Hydroxocarbonatkomplexe).

Ebenso wenig muss die Qualitätsstufe DQ mit der Datenklasse DC korrelieren. Sehr gut abgesicherte Analogiewerte (DC 2) können sehr wohl der Qualitätsstufe DQ 1 zugeordnet werden (z. B. Ion-Wechselwirkungsparameter aquatischer Nd(III)-Spezies oder Bildungskonstanten von Cm(III)-Komplexen als Analoga für Am(III)-Daten), während weniger gut abgesicherte oder fragliche experimentelle Daten (DC 1) lediglich die Qualitätsstufen DQ 2 oder DQ 3 besitzen.

Zu Qualitätsstufe DQ 0

Per Definition / Konvention fixierter Wert

Bei Daten, die per Definition bzw. Konvention festgelegt sind, erübrigt sich die Frage nach der Datenqualität.

Zu Qualitätsstufe DQ 1

Zuverlässig abgesicherte Werte

Daten der Qualitätsstufe DQ 1 basieren auf der Evaluierung wohl dokumentierter Arbeiten, in denen experimentelle Fehlerquellen ausgeschlossen werden können und die Dateninterpretation eindeutig und korrekt durchgeführt wurde. Darüber hinaus ist erforderlich, dass die experimentellen Daten und Randbedingungen eine Extrapolation zu Standardbedingungen erlauben, ohne dass dies größere Unsicherheiten mit sich bringt. Im besten Fall existieren gut übereinstimmende bzw. vergleichbare Daten von mehreren Autoren, eventuell basierend auf verschiedenen experimentellen Methoden.

Zu Qualitätsstufe DQ 2

Werte abgesichert innerhalb der Fehlerangaben, aber mit relativ hohem Fehler

Daten der Qualitätsstufe DQ 2 sind zwar zuverlässig abgesichert innerhalb der Fehlerangaben, sie sind jedoch mit relativ hohem Fehler behaftet. Dieser kann auf unvermeidbaren experimentellen Problemen basieren (Beispiel 1) oder auf Fehlern von anderen in die Auswertung einfließenden Daten (Beispiele 2 und 3).

Beispiel 1:

Die Löslichkeitsprodukte von Oxyhydroxiden tetravalenter Metallionen, z. B. der Actiniden Th, U, Np und Pu ($\text{AnO}_2(\text{s, hyd})$ oder $\text{An}(\text{OH})_4(\text{am})$) sind mit relativ großen experimentellen Fehlern behaftet. Die Streuung der experimentellen Daten liegt zum einen an experimentellen Problemen (unvollständige Abtrennung kolloidaler Partikel, Sorption an Filtermaterialien etc.), zum anderen am prinzipiellen Problem, dass im Falle solcher chemisch nicht exakt definierten Festphasen der Wassergehalt und die mittlere Partikelgröße und damit auch die thermodynamischen Eigenschaften in der Regel von der Präparationsmethode und dem Alterungszustand abhängen. Die ausgewählten Gleichgewichtskonstanten und thermodynamische Daten repräsentieren einen "mittleren Wert".

Beispiel 2:

Die Ionenstärke-Abhängigkeit der Reaktion $4 \text{Th}^{4+} + 8 \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \Leftrightarrow \text{Th}_4(\text{OH})_8^{8+} + 8 \text{H}^+$ in NaClO_4 -Lösung ist mit einem relativ kleinen Fehler behaftet (SIT-Modell: $\Delta\varepsilon = (0.01 \pm 0.08) \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ [RAN/FUG2008]). Der in den "selected values" angegebene Wechselwirkungskoeffizient $\varepsilon(\text{Th}_4(\text{OH})_8^{8+}, \text{ClO}_4^-) = \Delta\varepsilon + 4 \varepsilon(\text{Th}^{4+}, \text{ClO}_4^-) - 8 \varepsilon(\text{H}^+, \text{ClO}_4^-) = (1.69 \pm 0.42) \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ [RAN/FUG2008] ist jedoch mit einem großen Fehler behaftet, weil die Unsicherheiten der Werte $\varepsilon(\text{Th}^{4+}, \text{ClO}_4^-) = (0.70 \pm 0.10) \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ und $\varepsilon(\text{H}^+, \text{ClO}_4^-) = (0.14 \pm 0.02) \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ entsprechend der Fehlerfortpflanzung (s. NEA-TDB, Guideline TDB-3) in die Berechnung mit einfließen.

Beispiel 3:

Aus vergleichbaren Gründen ist die Gleichgewichtskonstante für die Bildung des Komplexes $\text{Th}(\text{OH})_4(\text{CO}_3)^{2-}$ ($\log K^\circ$ für die Reaktion $\text{Th}^{4+} + 4 \text{H}_2\text{O}(\text{l}) + \text{CO}_3^{2-} \Leftrightarrow \text{Th}(\text{OH})_4(\text{CO}_3)^{2-}$) mit einem relativ großen Fehler von $\pm 0.6 \text{ log-Einheiten}$ behaftet. Die

Löslichkeitskonstante für die Reaktion $\text{Th}(\text{OH})_4(\text{am}) + \text{CO}_3^{2-} \leftrightarrow \text{Th}(\text{OH})_4(\text{CO}_3)^{2-}$ ist zwar wesentlich genauer bekannt ($\log K^\circ = -7.2 \pm 0.3$ [RAN/FUG2008]), aufgrund der Restriktionen bei der Erstellung von Parameterdateien für geochemische Rechencodes darf diese Reaktion jedoch nicht direkt eingegeben werden, sondern muss zu obiger Bildungsreaktion umformuliert werden. Dies erfordert die Addition der Bildungsreaktion von $\text{Th}(\text{OH})_4(\text{am})$, mit einem Fehler von ± 0.5 log-Einheiten.

Zu Qualitätsstufe DQ 3

Fragliche Werte

Die stöchiometrische Zusammensetzung der betreffenden Spezies oder die angegebenen thermodynamischen Daten sind zwar fraglich, aber geeignet und notwendig zur Beschreibung experimenteller Daten im betreffenden System.

Beispiel 1:

Die molaren Standardbildungsenthalpien $\Delta_f H^\circ_m$ und speziell die Standardentropien S°_m einer Reihe von Actinid-Aquoionen (primäre und sekundäre Basisspezies) sind recht fraglich [FUG/OET1976], [LEM/FUG2001]. Diese Daten sind jedoch notwendig für die Erstellung einer vollständigen, in sich konsistenten Datenbasis.

Beispiel 2:

Die in den Reviews von [NEC/FAN2001] und der NEA-TDB [GUI/FAN2003], [RAN/FUG2008] angegebenen Daten für die Komplexe $\text{An}(\text{OH})_4(\text{aq})$ für $\text{An} = \text{Th}, \text{U}, \text{Np}$ und Pu sind für einen weiten pH-Bereich notwendig zur Beschreibung der Löslichkeit. Es ist allerdings fraglich, ob die zugrunde liegenden gemessenen Metallkonzentrationen (unterhalb 10^{-8} M) tatsächlich von mononuklearen Spezies stammen. In [RAN/FUG2008] wird explizit darauf hingewiesen, dass diese Konzentrationen wahrscheinlich von polynuklearen Spezies $\text{An}_m\text{O}_m\text{x}(\text{OH})_{m(4-2\text{x})}(\text{aq})$, vereinfachter formuliert als $\text{An}_m(\text{OH})_{4m}(\text{aq})$, mit einem Nukleationsgrad im Bereich $m = 4 - 10$ stammen.

Beispiel 3:

In der NEA-TDB [GUI/FAN2003] wurden die thermodynamischen Daten für U(VI)-Silikat-Festphasen wie Soddyit $(\text{UO}_2)_2\text{SiO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}(\text{cr})$, Uranophan $\text{Ca}(\text{UO}_2)_2(\text{SiO}_3\text{OH})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}(\text{cr})$ und Na-Weeksite $\text{Na}_2(\text{UO}_2)_2(\text{Si}_2\text{O}_5)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}(\text{cr})$ zwar dis-

kutiert und Richtwerte zur geochemischen Modellierung empfohlen, aber nicht als zuverlässige oder abgesicherte Werte in die Tabellen der "Selected Values" aufgenommen.

Zu Qualitätsstufe DQ 4

Werte mit nicht überprüfter Zuverlässigkeit und Anwendbarkeit

Die stöchiometrische Zusammensetzung der betreffenden Spezies oder die angegebenen thermodynamischen Daten sind fraglich, aber notwendig zur Beschreibung experimenteller Daten im betreffenden System. Die Eignung ist jedoch z. B. aufgrund großer Streuung der ausgewerteten experimentellen Daten bzw. zu geringer Anzahl und/oder Verlässlichkeit der Daten derzeit nicht eindeutig zu klären. Diese Qualitätsstufe betrifft z. B. viele geochemische Daten für Wirtsgesteine oder Bestandteile der Matrixkomponenten (Zement, usw.). Gründe hierfür können z. B. in Realität komplexere als für die vereinfachten untersuchten/modellierten Systeme angenommene Stöchiometrien, variable Zusammensetzungen oder inkongruentes Lösungsverhalten sein. Die Qualitätsstufe DQ 4 wird auch (vorläufig) neuen Literaturdaten zugeordnet, die noch nicht anhand entsprechender Modellrechnungen überprüft wurden.

Zu Qualitätsstufe DQ 5

Überprüfte und als ungeeignet für Modellrechnungen eingestufte Werte

Daten der Qualitätsstufe DQ 5 dürfen nicht in Parameterdateien für geochemische Modellrechnungen einfließen und sollen in der internen, nur für die Partner des THEREDA-Projektes zugänglichen, Version aufgeführt werden, jedoch nicht in einer öffentlichen Version.

Beispiel 1:

Die in der NEA-TDB [GRE/FUG1992], [GUI/FAN2003] angegebenen Daten für U(VI)-Chloridkomplexe und die unter Verwendung dieser Daten berechneten SIT-Koeffizienten für die Wechselwirkung zwischen kationischen U(VI)-Hydroxidkomplexen und Chloridionen basieren auf Annahmen, die nicht kompatibel sind mit den in THEREDA aufgenommenen Ion-Wechselwirkungsparametern für $\text{UO}_2^{2+}/\text{Cl}^-$ (s. Handbuch Teil 3, Kapitel 3.3.5.2).

Beispiel 2:

In [RAO/SRI2004] wurden $\log K(T)$ und Reaktionsenthalpien ($\Delta_r H_m$) für die Hydrolysereaktionen von Np(V) bestimmt und daraus Bildungsenthalpien und Entropien für die Komplexe $\text{NpO}_2\text{OH}(\text{aq})$ und $\text{NpO}_2(\text{OH})_2^-$ abgeleitet. Die ermittelten Werte sind jedoch nicht kompatibel mit den aus der NEA-TDB [GRE/FUG1992], [GUI/FAN2003] übernommenen Daten für $\log K^\circ(298.15 \text{ K})$. Die in [RAO/SRI2004] ermittelten Daten für $\log K(T)$ weichen bei 25 °C stark von den Werten der NEA-TDB und THEREDA ab; Ursache sind vermutlich Artefakte durch interferierende Komplexierung mit Carbonat (s. [NEC/ALT2006]).

Zu Qualitätsstufe DQ 6

Eingabe der Datenklasse steht noch aus.

Aus verschiedenen Gründen kann es vorkommen, dass einem Wert noch keine Qualitätsstufe zugeordnet wurde. Dieser Zustand wird mit der Qualitätsstufe DQ 6 gekennzeichnet und ist baldmöglichst zu beheben.

Zu Qualitätsstufe DQ -1

Intern berechneter Wert

Die Qualität intern berechneter Daten ist gegeben durch die Qualitätsstufen der in die Berechnung einfließenden primären Eingabedaten.

4.2 Fehlerangaben, Gültigkeitsbereiche und andere Anmerkungen

Die in THEREDA aufgenommenen Daten und Parameter sollen, soweit möglich, eine Fehlerangabe enthalten. Eine Ausnahme bilden hier die Pitzer-Parameter zur Beschreibung der Wechselwirkungen zwischen gelösten Spezies, da die einzelnen Parameter stark redundant sind und keine sinnvolle Fehlerangabe von einzelnen Parametern möglich ist. Die Parameter werden stets angegeben als zusammenhängende Sets von binären Parametern (α_1 , α_2 , $\beta_{ik}^{(0)}$, $\beta_{ik}^{(1)}$, $\beta_{ik}^{(2)}$, C_{ik}^Φ oder $\lambda_{n,i}$) und darauf aufbauende Sets von ternären Parametern (θ_{ij} , Ψ_{ijk}). Eine analoge Situation wird mit Koeffizienten anderer Wechselwirkungsmodelle auftreten.

In diesem Zusammenhang ist anzumerken, dass bei intern berechneten Daten Fehlerangaben resultieren können, welche von den in der NEA-TDB für dieselben Daten angegebenen Fehler abweichen können. Dieses Problem betrifft eine Reihe von Basisspezies von Uranium, Neptunium, Plutonium, Americium und Technetium und damit auch die Produktspezies dieser Elemente. Die unterschiedlichen Fehlerangaben resultieren nicht aus anderen mathematischen Gleichungen zur Fehlerrechnung, sondern aus der Anforderung an THEREDA, Parameterdateien für geochemische Rechen-codes zu erstellen. Dies erfordert die hierarchische Einteilung in primäre Basisspezies, sekundäre Basisspezies und Produktspezies, d. h. eine bestimmte Sequenz der Dateneingabe, und ist somit mit Restriktionen bezüglich der Dateneingabe verbunden, insbesondere bei Reaktionsdaten. Oftmals sind bei internen Berechnungen in THEREDA Umwege erforderlich, z. B. Umformulierungen von Reaktionen durch Kombination mit anderen Reaktionen. Daraus resultieren letztendlich über Fehlerfortpflanzung größere Fehler als in der NEA-TDB (s. Beispiel in Handbuch Teil 3, Kapitel 3.7.). In solchen Fällen sollen die in der NEA-TDB berechneten kleineren Fehler als Anmerkung im entsprechenden Kommentarfeld der Datentabelle eingetragen werden.

Kommentarfelder in der Datenbank enthalten darüber hinaus, falls erforderlich, eine Reihe zweckdienlicher Hinweise für die Anwendung der betreffenden thermodynamischen Daten und Wechselwirkungsparameter in geochemischen Modellrechnungen:

- Hinweise auf die Relevanz bzw. Irrelevanz von Festphasendaten der Kategorie F (z. B. Angabe relevanter pH- oder Temperaturbereiche)
- Im Falle von Daten der Datenklassen DC 2 und DC 3: Information über benutzte Analoga oder die zugrunde liegende Schätzmethode
- Hinweise auf konsistenzbedingte Umrechnungen der Originaldaten mit Verweis auf die entsprechende Dokumentation

Gültigkeits- und Anwendungsbereiche von thermodynamischen Daten und Wechselwirkungsparametern (Medium, Lösungszusammensetzung, Ionenstärke, Temperatur, etc.) können vom Editor in speziell zugewiesenen Bereichen in der Datenbank eingetragen werden. Diese werden dem Anwender entsprechend der angeforderten Daten zur Verfügung gestellt.

4.3 Konsistenzprüfungen

Die in CODATA [COX/WAG1989] evaluierten und von der NEA-TDB übernommenen thermodynamischen Daten dienen auch THEREDA als grundlegende Standarddaten. Darauf aufbauend werden die in den NEA-TDB Reviews evaluierten Standarddaten für Uran, Neptunium, Plutonium, Americium und Technetium [GUI/FAN2003], Nickel [GAM/BUG2005], Selen [OLI/NOL2005] und Zirkonium [BRO/CUR2005] sowie die kürzlich publizierten Daten für Thorium [RAN/FUG2008] weitgehend in THEREDA übernommen. Um zu gewährleisten, dass die aus weiteren Quellen aufgenommenen Daten (z. B. die Daten aus dem HMW-Modell für das erweiterte System der ozeanischen Salze [HAR/MØL1984]) einen konsistenten Datensatz ergeben, müssen sämtliche aus der Literatur übernommenen Eingabedaten aus Datenquellen DS 1 bis DS 5 auf Konsistenz mit den Eingabedaten aus CODATA und der NEA-TDB überprüft werden. Diese Überprüfung beinhaltet zum einen das zugrunde liegende chemische Modell, zum anderen die Konsistenz der zugrunde liegenden Basisdaten. Im Falle von Literaturdaten, bei deren Berechnung von CODATA und NEA-TDB abweichende Daten benutzt wurden, müssen die Originaldaten von den Autoren der THEREDA entsprechend korrigiert und neu berechnet werden.

Beispiel:

Die im HMW-Modell für 25 °C [HAR/MØL1984] aufgeführten normierten molaren Gibbs'schen Standardbildungsenthalpien ($\Delta fG^\circ_m/RT_0$) für das um die hydroxidischen und carbonathaltigen Komponenten erweiterte ozeanischen Salzsystems (aquatische Spezies, Festphasen und Gase) basieren auf leicht von CODATA abweichenden ΔfG°_m -Werten für die Aquoionen dieses Systems. In THEREDA werden daher nicht die angegebenen ΔfG°_m -Werte, sondern die entsprechenden Gleichgewichtskonstanten $\log K^\circ$ (die eigentlich in [HAR/MØL1984] evaluierten, jedoch nicht explizit aufgeführten Größen) als Eingabedaten eingetragen. Aus diesen Eingabedaten werden dann, in Kombination mit CODATA-konsistenten ΔfG°_m -Werten für die Aquoionen, die ΔfG°_m -Werte der Produktspezies (aquatische Komplexe und Festphasen) anhand der in THEREDA implementierten Berechnungsmodi intern neu berechnet.

4.4 Rückverfolgbarkeit und Dokumentation der Datenauswahl

Die Rückverfolgbarkeit der Daten in THEREDA ist ein wesentlicher Bestandteil der Qualitätssicherung. Aus diesem Grund beinhaltet die Datentabelle stets ein entspre-

chendes Literaturzitat, möglichst der Literaturstelle mit der originalen Datenauswertung oder, im Falle von Review- oder Übersichtsartikeln, der originalen Datenevaluierung. Auf diese Art soll gewährleistet werden, dass die Rückverfolgung keine Durchforstung einer Reihe von Review-Artikeln erfordert, die sukzessive aufeinander verweisen. Im Falle solcher Eingabedaten aus Datenquellen DS 1 und DS 2 (z. B. aus CODATA, NEA-TDB Reviews, HMW-Modell) ist die Datenauswahl bereits hinreichend dokumentiert und leicht öffentlich zugänglich.

Als weiteren Beitrag für die Rückverfolgbarkeit von Daten wurde im Rahmen des THEREDA-Verbunds ein Archiv erstellt, in dem alle relevanten Primärquellen vorgehalten werden.

Im Falle von Daten, die von den Partnern der THEREDA neu evaluiert werden, basierend auf einzelnen oder mehreren Veröffentlichungen und öffentlichen oder internen Berichten (Datenquellen DS 3, DS 4 und DS 5), erfordert die Rückverfolgbarkeit der Daten zusätzlich eine Dokumentation der Datenauswahl. Diese soll – ähnlich wie in den Reviews der NEA-TDB – sowohl die Begründung der Datenauswahl bzw. die Beurteilung der Daten als auch die Beschreibung der Neuberechnung und Testprozeduren, falls möglich oder erforderlich, inklusive entsprechender Illustrationen enthalten. Diese Dokumentation soll, soweit nicht von den Partnern der THEREDA anderweitig publiziert, in der Datenbank hinterlegt werden und für die Anwender zugänglich sein.

4.5 Interne Qualitätssicherung bei der Datenerfassung und –bewertung

Ein weiterer wichtiger Aspekt in THEREDA ist die interne Qualitätssicherung bei der Eingabe von Einzeldaten. Diese umfasst die Prüfung der Richtigkeit, die Plausibilität und die Vollständigkeit der Dokumentation. Aus dem Datenbankinhalt werden Code-spezifische Parameterdateien generiert. Auch diese werden einer Qualitätsprüfung unterzogen.

4.5.1 Richtigkeitsprüfung bei der Eingabe von Einzeldatensätzen

Nach Abschluss der Literaturrecherche werden die ermittelten Einzeldaten, deren Bandbreiten (sofern vorhanden) und die Angaben zur Datenbewertung in die Datenbank übernommen. Dabei werden verschiedene grobe Eingabefehler durch programminterne Routinen mit entsprechenden Fehlermeldungen angezeigt. Darüber hinaus gilt

es noch eine Reihe weiterer Aspekte hinsichtlich der Richtigkeit der Eingaben zu prüfen:

Sind die Phasenkonstituenten richtig benannt?

Hierzu ist die aktuelle Richtlinie zur Benennung von Phasenkonstituenten (internes THEREDA-Dokument, derzeit nahezu finalisiert) zu verwenden. Existiert keine entsprechende Richtlinie zur Benennung, so sollte man einen eigenen Vorschlag erstellen und vor der Dateneingabe im THEREDA-Arbeitskreis abstimmen.

Sind für die Phasenkonstituenten mindestens $\log K^{298}$ bzw. $\Delta_f G^{298}$ erfasst?

Sind die Angaben zu Datenklassifizierung, Datenqualität und Datenherkunft erfasst und stimmig?

Gibt es für SIT-konsistente Phasenkonstituenten alternativ die entsprechenden Pitzer-konsistenten Datensätze?

Andernfalls muss geprüft werden, ob der zuständige Editor eine ergänzende Dateneingabe vornehmen kann.

Gibt es Pitzer-Daten für die Phasenkonstituenten bzw. existieren Pitzer-Parameter für die Wechselwirkungen der Phasenkonstituenten mit den Anionen (Cl^- , SO_4^{2-}) bzw. den Kationen (Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+}) des ozeanischen Salzsystems?

Andernfalls dürfen diese Daten nicht für Rechnungen benutzt werden, in denen das Pitzer-Modell Anwendung findet. Falls Pitzer-Parameter nur für eine Auswahl der oben genannten Wechselwirkungen vorhanden sind, dann dürfen diese Daten nur zur Modellierung in den entsprechenden Lösungen verwendet werden, es muss zusätzlich eine Anmerkung über den Gültigkeitsbereich der Daten gemacht werden.

Sind die Phasenkonstituenten "schwache" Metallion-Komplexe mit Liganden wie Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} oder andere "schwache" Metallion-Komplexe wie $\text{Ca}(\text{OH})^+$ und sind die Daten für diese Phasenkonstituenten kompatibel mit den eingegebenen SIT- und/oder Pitzer-Parametern?

Andernfalls (der Effekt der Komplexbildung ist dann bereits in den Wechselwirkungskoeffizienten enthalten) dürfen diese Phasenkonstituenten bei der Erstellung von Pa-

parameterdateien nicht berücksichtigt werden, es muss eine Anmerkung über den Gültigkeitsbereich der Daten gemacht werden.

Wurden Datenabhängigkeiten durch die Zusammenfassung in Datensets gekennzeichnet?

Wurden die eingegebenen Datensätze zur Kontrolle von einem weiteren Projektpartner des THEREDA-Arbeitskreises gegengelesen?

Andernfalls ist dies zu initiieren.

Wurde die Prüfung der eingegebenen Datensätze in den zusätzlich eingefügten Spalten „Editor“ und „Prüfkommentar“ (geprüft / nicht geprüft) vermerkt?

4.5.2 Plausibilitätsprüfung der Einzeldatensätze

Neben der Richtigkeit der Daten ist auch deren Plausibilität zu beachten. Auch hierzu werden verschiedene Plausibilitätsprobleme durch programminterne Routinen mit entsprechenden Fehlermeldungen angezeigt. Dies geschieht insbesondere im Zusammenhang mit intern berechneten thermodynamischen Daten. Diese berechneten Daten können aber auch mit Literaturangaben verglichen werden. Die nachfolgende Fragenliste gibt den Editoren Hilfestellung bei der Prüfung der Plausibilität:

Gibt es zwischen den intern berechneten Werten und vorliegenden publizierten Daten Unterschiede? Wie groß sind diese Abweichungen prozentual? Können diese Unterschiede ggf. berichtigt werden?

Sind „per Hand“ ausgeführte Vergleichsrechnungen mit den in THEREDA verwendeten physikalischen Konstanten (z. B. $R = 8,31451 \text{ J}/(\text{K}\cdot\text{mol})$, $T = 298,15 \text{ K}$, ...) ausgeführt worden? Stimmt der Umrechnungsfaktor zwischen $\log K$ und $\Delta_R G$ nach der Gleichung $\Delta_R G = -RT \cdot \ln K$?

Passen eingegebene Pitzer-Parameter zusammen ($\alpha_1 = 2 \rightarrow \alpha_2 = 0$, $\alpha_1 = 1,4 \rightarrow \alpha_2 = 12$)?

Sind für die eingegebenen Daten Einschränkungen für die Gültigkeit von Temperatur- und Druckfunktionen in den entsprechenden Registern angegeben worden?

Ist in diesen Registern die zu den eingegebenen Daten gehörige Temperaturfunktion ausgewählt worden?

Wurde die Prüfung der eingegebenen Datensätze in den zusätzlich eingefügten Spalten „Editor“ und „Prüfkommentar“ (geprüft / nicht geprüft) vermerkt?

4.5.3 Dokumentation der eingegebenen Einzeldaten

Ergänzend zur Prüfung der Richtigkeit und der Plausibilität der Eingaben zu Einzeldatensätzen erfolgt die Prüfung der Vollständigkeit und Richtigkeit der Angaben zur Herkunft der Daten. Das kann im einfachsten Fall die Angabe eines Literaturzitates sein und reicht bis hin zur Dokumentation der Herleitung und Berechnung von Daten in THEREDA-internen Dokumenten. Auch für diese Prüfung existiert ein Fragenkatalog:

Wurden für die eingegebenen Einzeldatensätze vollständige Referenzen angegeben?

Ist die Originalliteratur als pdf-Datei elektronisch hinterlegt und für alle Mitarbeiter aus dem THEREDA-Arbeitskreis zugänglich?

Entsprechen die Referenz-Bezeichner der aktuellen Richtlinie?

Sind nötige interne bzw. nicht publizierte Referenzen zur Beschreibung der Einzeldatensätze notwendig und entsprechend in der Datenbank abgelegt?

Wurde die Prüfung der eingegebenen Datensätze in den zusätzlich eingefügten Spalten „Editor“ und „Prüfkommentar“ (geprüft / nicht geprüft) vermerkt?

4.5.4 Prüfung Code-spezifischer Parameterdatensätze

Die für definierte Systeme bzw. Anwendungsprofile veröffentlichten Code-spezifischen Parameterdatensätze (vgl. Handbuch Teil 1) sowie die vorgehaltenen alternative Datensätze (vgl. Kapitel 4.3), sollen soweit möglich durch Rechenbeispiele, Testprozeduren (Sensitivitätsanalyse) bewertet, untermauert bzw. illustriert werden. Dies ist wesentlich, da im Laufe der Zeit der Datenbestand in der THEREDA-Datenbank Änderungen unterliegen wird, die auch Auswirkung auf die zuvor genannten Parameterdateien haben werden.

Um die hohe Qualität der Parameterdatensätze fortlaufend zu gewährleisten, werden Vergleichstest-Rechnungen definiert und ebenfalls in der Datenbank vorgehalten werden. Zu diesen Vergleichstest-Rechnungen gehört jeweils eine Dokumentation, die insbesondere die erwarteten Ergebnisse beschreibt. Nach jedem Herunterladen eines neuen Parameterdatensatzes sind die entsprechenden Vergleichstest-Rechnungen durchzuführen, um sicherzustellen, dass kein größerer Fehler während des Prozesses der Datenbereitstellung, internen Berechnungen und Generierung Code-spezifischen Parameterdatensatzes erfolgt ist.

4.6 Nutzer und Qualitätssicherung

Wie aus Abb. 4.1 ersichtlich, kann auch der Nutzer der THEREDA-Datenbank einen Beitrag zur Qualitätssicherung leisten. Dies beschränkt sich nicht nur auf die Rückmeldung zu möglichen Problemen mit Code-spezifischen Parameterdateien bei der Durchführung der Vergleichstest-Rechnungen. (Dies ist in Abb. 4.1 nur verkürzend so dargestellt.) Letztlich kann der Nutzer jede von ihm bemerkte Beobachtung zu den in der THEREDA-Datenbank vorgehaltenen Informationen mitteilen. Der THEREDA-Arbeitskreis wünscht sich eine solche aktive Teilnahme der Nutzer an der Qualitätssicherung ausdrücklich.

4.7 Testrechnungen zum Vergleich verschiedener geochemischer Rechencodes

Da im Rahmen des THEREDA-Projektes Parameterdateien für verschiedene gängige geochemische Rechencodes erstellt werden sollen, wurden mit diesen Codes bei gleicher Datenbasis Testrechnungen durchgeführt. Hierbei traten bei einigen Beispielen Abweichungen auf, die vermutlich auf programmspezifischen Unterschieden bei der Implementierung des Pitzer-Algorithmus basieren. Folgende geochemischen Codes wurden dabei betrachtet (die Abkürzung setzt sich zusammen aus dem verwendeten Rechenprogramm und einem Kürzel für die jeweilige Institution des Projektpartners, der die Rechnung durchgeführt hat):

- ChemApp(GRS): ChemApp v 4 [ERI/HAC1990]
- ChemSage(TUBAF): ChemSage v 4.23 [ERI/HAC1990]
- EQ3/6(FZD): EQ3/6 v 7.2b [WOL1992]

- EQ3/6(INE): EQ3/6 v 8.0a [WOL/DAV2002]
- GWB(AFC): Geochemist`s Workbench v 7.0.5 [BET/YEA2007]
- GWB(INE): Geochemist`s Workbench v 8.0.8 [BET/YEA2009]
- Phreeqc(AFC): Phreeqc v 2.15.0 [PAR/APP1999]
- Phreeqc(GRS): Phreeqc v 2.15.0 [PAR/APP1999]

4.7.1 Programmspezifische Unterschiede

Während der Durchführung der Vergleichsrechnungen konnte festgestellt werden, dass die geochemischen Codes verschiedene Parameter in den Parameterdateien unterschiedlich behandeln. Die hierbei identifizierten Unterschiede sollen hier knapp dargestellt werden. Eine vollständige Behandlung programmspezifischer Eigenheiten ist in diesem Rahmen jedoch nicht möglich.

4.7.1.1 Unterschiede im Umgang mit den Pitzer-Parametern α_1 und α_2

Phreeqc: Hier können die Parameter α_1 und α_2 explizit in der Parameterdatei gesetzt werden. Falls jedoch kein Wert vorgegeben wird, setzt das Programm die üblichen Default-Werte der gängigen Literatur: a) $\alpha_1=2$, $\alpha_2=0$ für Wechselwirkungen zwischen einfach und ein- oder mehrfach geladenen Ionen; b) $\alpha_1=1.4$, $\alpha_2=12$ für Wechselwirkungen zwischen zwei zweifach geladenen Ionen; c) $\alpha_1=2$, $\alpha_2=50$ für Wechselwirkungen zwischen zweifach und mehrfach geladenen Ionen.

ChemSage: Wird $\beta(2)$ bei einer Nicht-2:2-Wechselwirkung gesetzt, dann wird α_2 automatisch der Wert 50 zugewiesen. Für 2:2-Wechselwirkungen wird α_1 der Wert 1.4 zugewiesen.

ChemApp: Arbeitsweise analog zu ChemSage. Allerdings wurde hier nachträglich ein neues Datenmodell implementiert, das es erlaubt, die Alpha-Parameter explizit zu setzen. Dieses Datenmodell nennt sich PIMZ und kann nach derzeitigem Stand nur mit ChemApp, nicht jedoch mit ChemSage verwendet werden.

EQ3/6: Hier können α_1 und α_2 beliebige Werte zugewiesen werden. Falls kein Wert im Datenfile steht, wird auf Default-Werte zurückgegriffen: a) $\alpha_1=2$, α_2 ist irgendein Wert

ungleich Null für die Paare, für die der $\beta(2)$ -Term nicht verwendet wird; b) $\alpha_1=2$, $\alpha_2=12$ für Wechselwirkungen von mehr als einfach geladenen Ionen (2:2, 2:3, 3:3, 2:4 und andere Kombinationen aus mehrfach geladenen Ionen).

GWB: Auch bei diesem Programm können α_1 und α_2 beliebige Werte zugewiesen werden. Der Default-Wert für α_2 ist 12.

In allen hier verwendeten Programmen (mit Ausnahme von ChemSage) können folglich die Werte für α_1 und α_2 in der Parameterdatei vorgegeben werden. Hierfür wurden die Werte α_1 und α_2 aus der THEREDA-Datenbasis gewählt, was der Parametrisierung von [HAR/MØL1984] entspricht.

Fazit: Aufgrund der z. T. unterschiedlichen Default-Werte sollte somit darauf geachtet werden, dass die Werte für α_1 und α_2 stets explizit in der Parameterdatei angegeben werden.

4.7.1.2 Unterschiede im Umgang mit $A_{\Phi}(T)$

Phreeqc und ChemApp: Die temperaturabhängigen Werte für A_{Φ} werden aus thermodynamischen Größen nach [BRA/PIT1979] berechnet. Der Nutzer hat auf diese Rechnung keinen Einfluss.

EQ3/6 und GWB: Hier werden Stützstellen für jeweils acht verschiedene Temperaturen (und zugehörige Drücke) im Parameterfile angegeben. Die letztlich verwendete Temperaturfunktion wird durch einen polynomischen Fit an diese Stützstellen angepasst.

Da auf die Berechnung des Koeffizienten in ChemApp und Phreeqc kein Einfluss genommen werden kann, werden die in diesen Programmen verwendeten Werte für A_{Φ} als Stützstellen in den Parameterdateien der anderen Codes verwendet (ausführlichere Informationen hierzu im entsprechenden Technical Paper).

4.7.2 Aufgabenstellung der Testrechnungen

Um quantifizieren zu können, wie sich die Abweichungen in den Implementierungen verschiedener geochemischer Rechencodes auf die Ergebnisse auswirken, wurden im

Rahmen von THEREDA Testrechnungen mit vereinfachten Parameterdateien (s. Tab. 4.2, Anhang) durchgeführt.

Es wurden drei Systeme ausgewählt, die Ionen verschiedener Wertigkeiten (1:1, 1:2, 1:3) beinhalten und somit als stellvertretend für eine Vielzahl anderer Systeme betrachtet werden können. Für diese Systeme wurden Beispielrechnungen bei verschiedenen Konzentrationen (siehe Tab. 4.1) mit dem in dem jeweiligen Programm implementierten Pitzer-Algorithmus gerechnet:

- Binäres System: Na-Cl
- Ternäres System I: Mg-Ca-Cl
- Ternäres System II: Na-Nd-Cl

In diesen Parameterdateien waren jeweils keine Festphasen enthalten und für die beiden NaCl-Systeme ausschließlich die Komplexierungsreaktion von H^+ und OH^- zu H_2O , für das System Mg-Ca-Cl zusätzlich dazu die Komplexierung von Mg^{2+} und OH^- zu $MgOH^+$. Für das System Na-Nd-Cl wurde ein pH-Wert gewählt ($pH=3$), bei dem die Hydrolysespezies vernachlässigt werden können. Die Pitzer-Parameter und die jeweiligen Komplexbildungskonstanten sind in Tab. 4.2 im Anhang angegeben.

Zusätzlich zu den Testrechnungen mit unterschiedlichen Programmen wurde in Rechnungen mit GWB untersucht, in wieweit sich leichte Variationen der Randbedingungen auf die Rechenergebnisse auswirken (siehe 4.7.3.1). Hierbei wurde u. a. die Anzahl der Nachkommastellen bei den Pitzer-Parametern und bei A_{phi} variiert.

Tab. 4.1 Ausgewählte Systeme und entsprechende Konzentrationen, für die Vergleichsrechnungen durchgeführt wurden (T=25 °C)

Binäres System	Na	Cl	
	mol (kg H ₂ O) ⁻¹	mol (kg H ₂ O) ⁻¹	
pH = 7			
a)	0,0001	0,0001	
b)	0,1	0,1	
c)	1	1	
d)	6	6	
Ternäres System I (symmetrisch)	Mg	Ca	Cl
	mol (kg H ₂ O) ⁻¹	mol (kg H ₂ O) ⁻¹	mol (kg H ₂ O) ⁻¹
pH = 6			
a)	5	0,5	11
b)	3	4	14
c)	0,5	6	13
Ternäres System II (asymmetrisch)	Na	Nd	Cl
	mol (kg H ₂ O) ⁻¹	mol (kg H ₂ O) ⁻¹	mol (kg H ₂ O) ⁻¹
pH = 3			
a)	5	0,001	5,003
b)	1	1	4

Für jedes System wurden u. a. die resultierenden Molalitäten, Aktivitäten und mittleren Aktivitätskoeffizienten berechnet und miteinander verglichen.

4.7.3 Ergebnisse der Testrechnungen

4.7.3.1 Variation der Randbedingungen

Um den Einfluss kleiner Variationen der Randbedingungen auf die Rechenergebnisse zu untersuchen, wurden verschiedene Rechnungen mit GWB durchgeführt, in denen

- 1-3) die Genauigkeit der vorgegebenen Pitzer-Parameter (und Aphi) variiert wurde (4 Nachkommastellen, ungerundet, 3 Nachkommastellen)
- 4) ohne pH-Wert-Vorgabe gerechnet wurde
- 5) die Ladungsbilanz über Cl⁻ ausgeglichen wurde.

In Rechnung 1) (Referenzfall) wurden die Randbedingungen so belassen, wie sie für die eigentlichen Testrechnungen (4.7.3.2) festgelegt waren, d. h. Angabe der Pitzer-

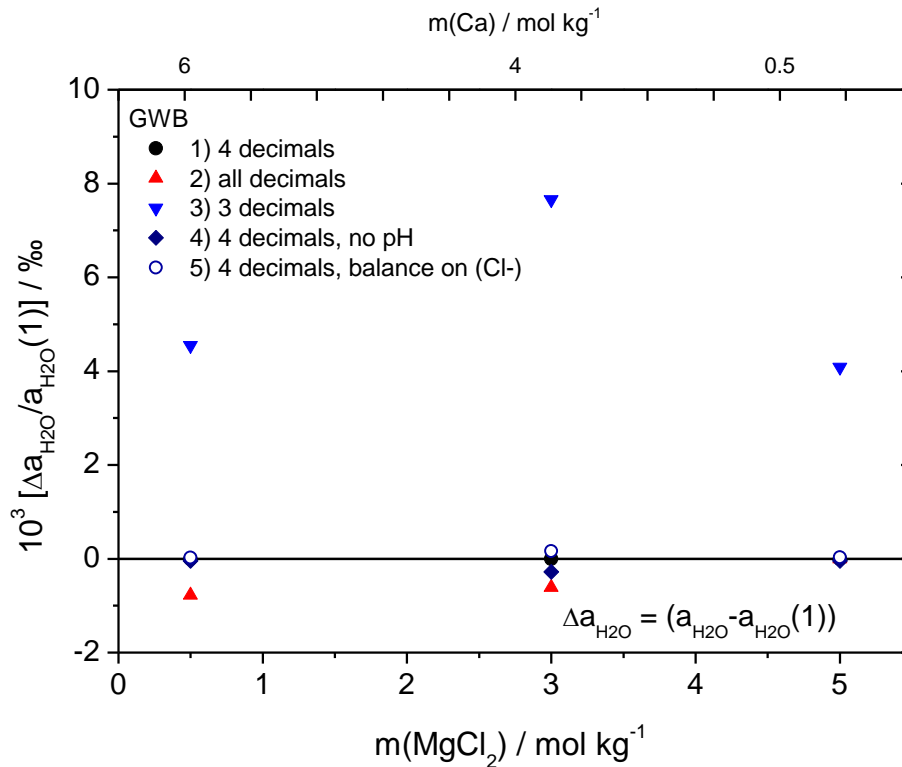


Abb. 4.3 Abweichung der Aktivität von Wasser ($a_{\text{H}_2\text{O}}$) verschiedener GWB- Rechnungen in ‰ vom Referenzfall (1) aufgrund von Variationen der Randbedingungen; 1) Referenzfall: Pitzer-Parameter mit 4 Nachkommastellen, $\text{pH}=6$, keine Ladungsbilanz; Variationen: 2) alle Nachkommastellen, 3) 3 Nachkommastellen, 4) ohne pH , 5) Ladungsbilanz mit Cl^-

Der Ausgleich der Ladungsbilanz, sowie der Ausschluss des pH -Wertes haben jeweils eine geringe Auswirkung auf die Ergebnisse. Dies wird in Abb. 4.2 und Abb. 4.3 am Beispiel des mittleren Aktivitätskoeffizienten von CaCl_2 bzw. der Aktivität von H_2O veranschaulicht. Die Angabe der ungerundeten Pitzer-Parameter in der Parameterdatei führt zu leicht abweichenden Werten, wohingegen ein Kürzen der Nachkommastellen (hier untersucht für eine maximale Rundung auf 3 Nachkommastellen) deutliche Abweichungen in den Ergebnissen zur Folge hat.

Fazit: Die Pitzer-Parameter (und A_{phi}) sollten also mit mindestens 4 Nachkommastellen in die Parameterdateien exportiert werden.

4.7.3.2 Geochemische Rechencodes im Vergleich

Die Ergebnisse der Testrechnungen sind als Absolutwerte dargestellt, sowie als Abweichung vom Wert, der mit GWB berechnet wurde. Die Verwendung dieses Wertes als Referenz ist willkürlich und stellt keine Aussage über die „Richtigkeit“ des Wertes dar. Die Zahlenwerte der Ergebnisse sind in Tab. 4.3 bis Tab. 4.5 im Anhang zusammengestellt.

4.7.3.2.1 System Na-Cl

Für die Rechnungen wurde der pH-Wert auf 7 festgelegt, was Abb. 4.4 und Abb. 4.6 zeigen, dass die von den verschiedenen geochemischen Codes berechneten Aktivitätskoeffizienten im System Na-Cl in ihren Absolutwerten kaum voneinander abweichen. Trägt man die relative Abweichung auf (Abb. 4.5 und Abb. 4.7), so liegen die Abweichungen des mittleren Aktivitätskoeffizienten von NaCl und der Aktivität von H₂O bei <1.8 ‰ bzw. <0.35 ‰. Wie erwartet stimmen die Ergebnisse, die jeweils von verschiedenen Partnern im Verbund mit derselben Software (z. T. mit unterschiedlichen Versionen) ermittelt wurden, im Allgemeinen überein. Die Abweichungen, die bei den mit Phreeqc berechneten Aktivitäten von Wasser zu sehen sind (Abb. 4.5) können durch die unterschiedliche Genauigkeit bei der Ausgabe der Aktivität von H₂O erklärt werden (3 bzw. 4 Nachkommastellen). Wird dies berücksichtigt, so verringert sich die Abweichung (im Betrag) der Aktivität von Wasser auf <0.15 ‰.

Beim Betrag des mittleren Aktivitätskoeffizienten von NaCl ist erkennbar, dass die Abweichungen der Ergebnisse mit zunehmender Ionenstärke ansteigen (Abb. 4.7).

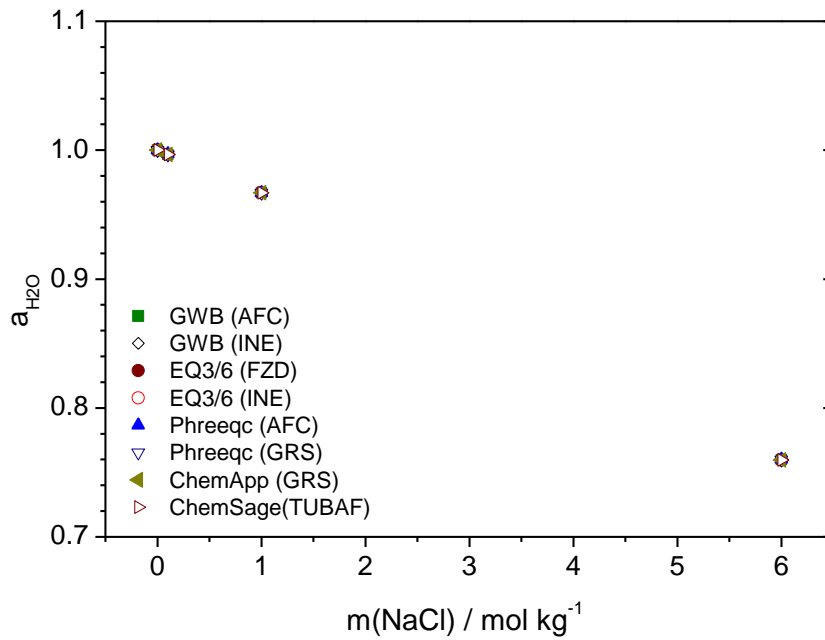


Abb. 4.4 Absolutwerte der Aktivität von Wasser im System Na-Cl bei verschiedenen NaCl-Molalitäten (pH fixiert auf 7)

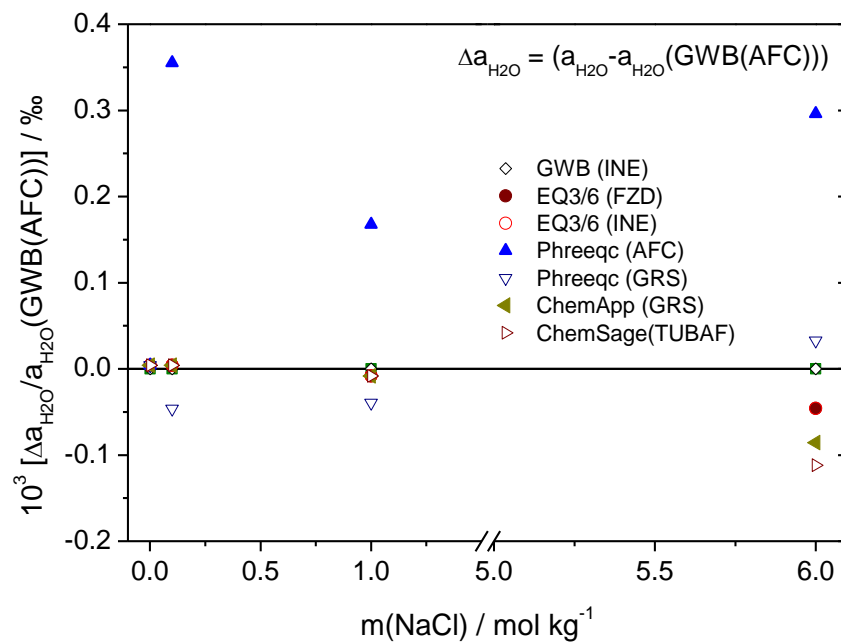


Abb. 4.5 Abweichung der Aktivität von Wasser (in ‰) vom Wert, der mit GWB berechnet wurde; Darstellung für das System Na-Cl (pH fixiert auf 7)

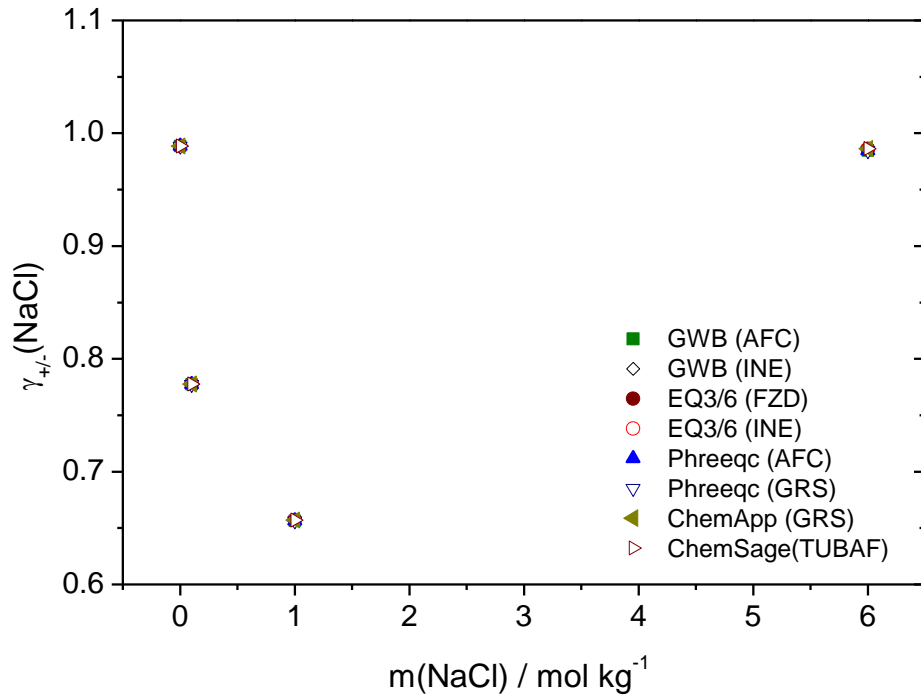


Abb. 4.6 Absolutwerte des mittleren Aktivitätskoeffizienten von NaCl ($\gamma_{+/-\text{NaCl}}$) im System Na-Cl bei verschiedenen NaCl-Molalitäten

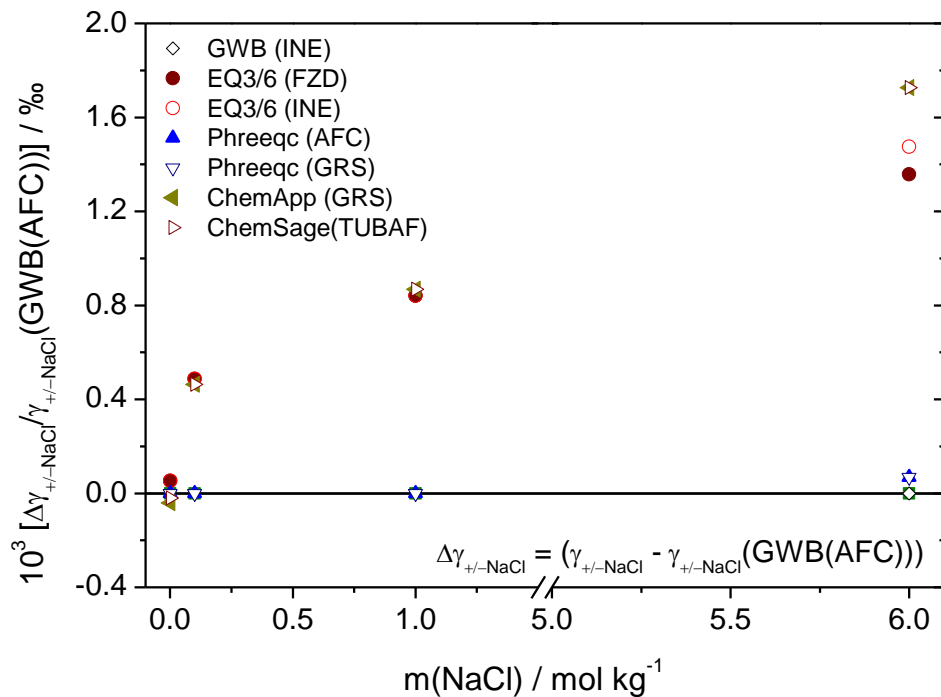


Abb. 4.7 Abweichung des mittleren Aktivitätskoeffizienten von NaCl (in ‰) vom Wert, der mit GWB berechnet wurde; Darstellung für das System Na-Cl (pH fixiert auf 7)

4.7.3.2.2 System Mg-Ca-Cl

In diesem System sind die Abweichungen zwischen den verschiedenen Programmen etwas größer, als im System mit Na und Cl, was auf die größere Komplexität und/oder die höheren Ionenstärken zurückzuführen sein kann. Die relativen Abweichungen bei der Aktivität von Wasser (Abb. 4.9) liegen im Promille-Bereich, wenn man die Ergebnisse mit EQ3/6 v. 7.2b als Ausreißer betrachtet. Die Ergebnisse der anderen Programme stimmen bei den Aktivitäten von H₂O deutlich besser überein (Abb. 4.9) und erreichen Abweichungen von kleiner 2 ‰.

Die relativen Abweichungen der mittleren Aktivitätskoeffizienten von CaCl₂ (Abb. 4.11) und MgCl₂ (Abb. 4.13) liegen bei <0.8 % und <0.7 %.

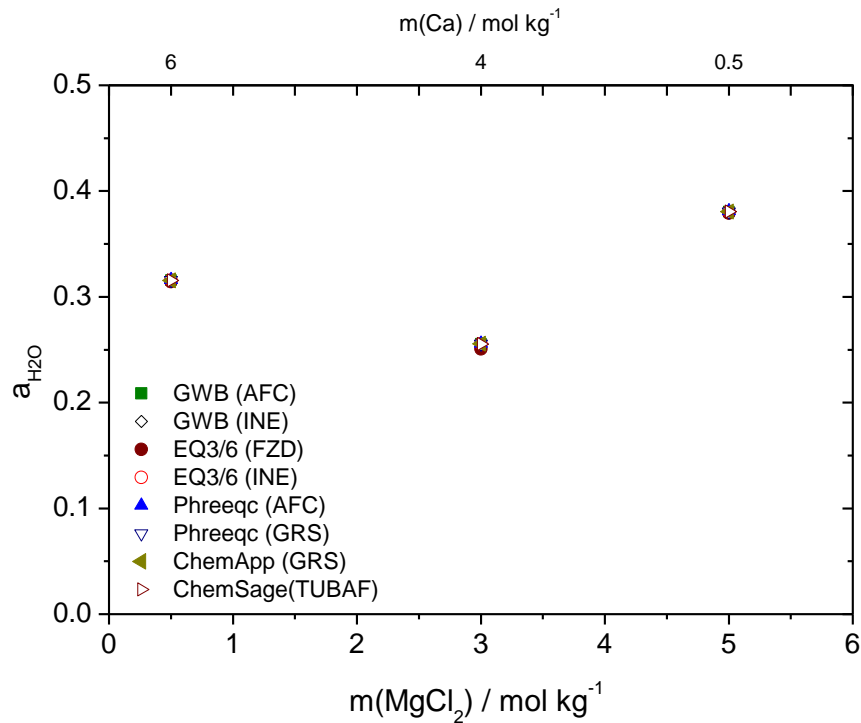


Abb. 4.8 Absolutwerte der Aktivität von Wasser im System Mg-Ca-Cl bei verschiedenen Mg/Ca-Molalitäten (pH fixiert auf 6)

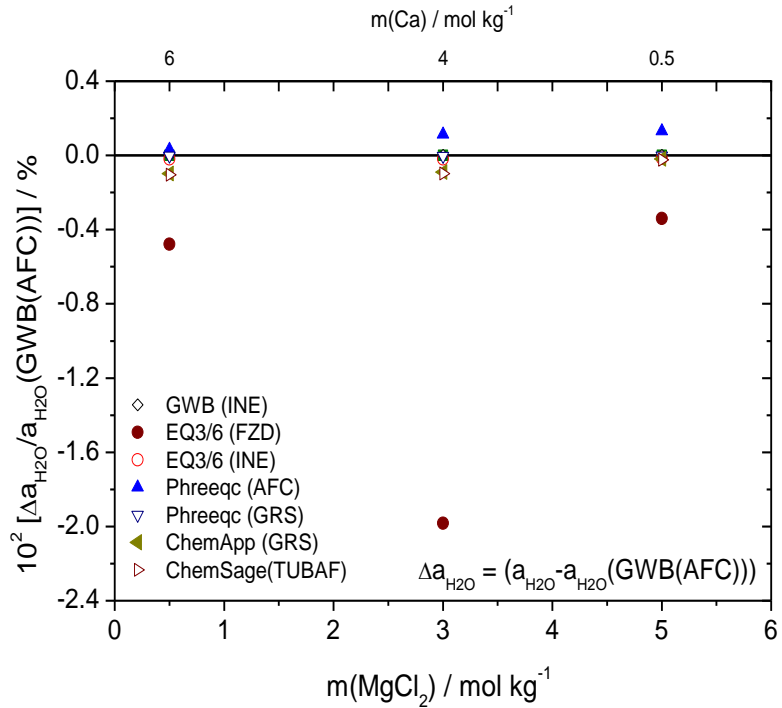


Abb. 4.9 Abweichung der Aktivität von Wasser (in %) vom Wert, der mit GWB berechnet wurde; Darstellung für das System Mg-Ca-Cl (pH fixiert auf 6)

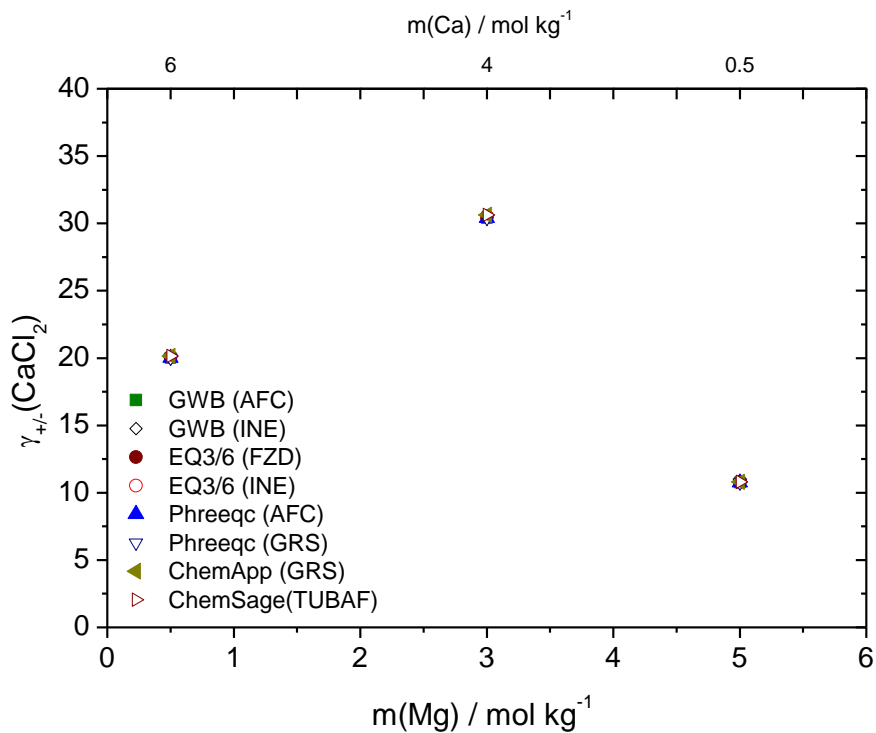


Abb. 4.10 Absolutwerte des mittleren Aktivitätskoeffizienten von CaCl₂ (γ_{±-CaCl₂}) im System Mg-Ca-Cl bei verschiedenen Mg/Ca-Molalitäten (pH fixiert auf 6)

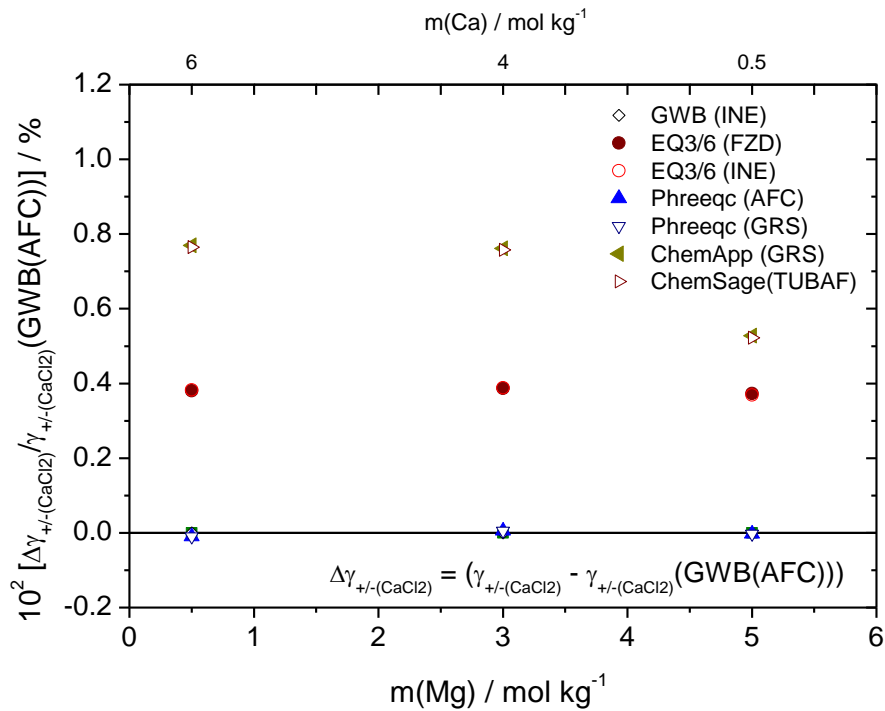


Abb. 4.11 Abweichung des mittleren Aktivitätskoeffizienten von CaCl_2 (in %) vom Wert, der mit GWB berechnet wurde; Darstellung für das System Mg-Ca-Cl (pH fixiert auf 6)

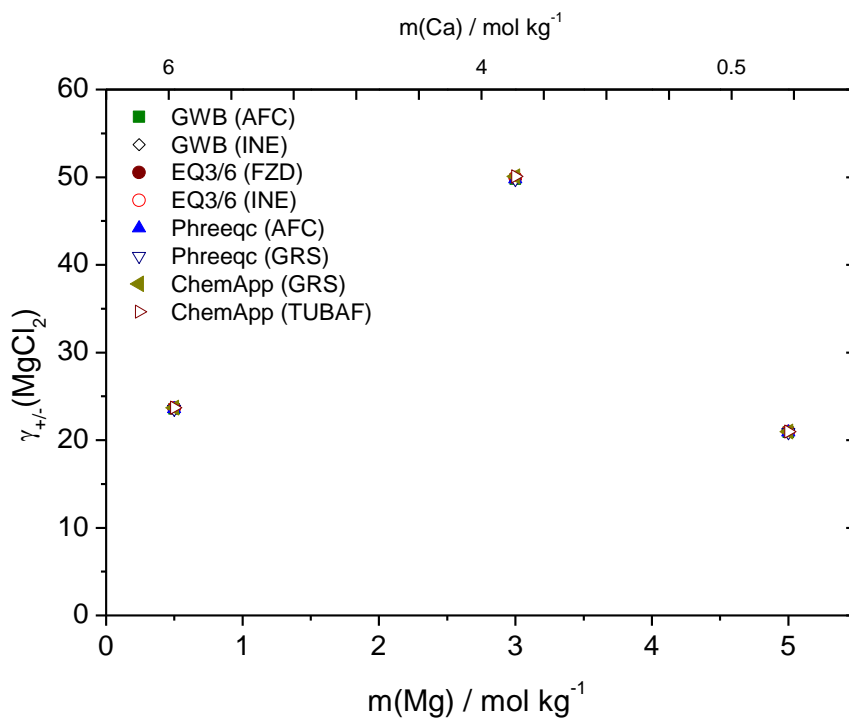


Abb. 4.12 Absolutwerte des mittleren Aktivitätskoeffizienten von MgCl_2 ($\gamma_{+/-\text{MgCl}_2}$) im System Mg-Ca-Cl bei verschiedenen Mg/Ca-Molalitäten (pH fixiert auf 6)

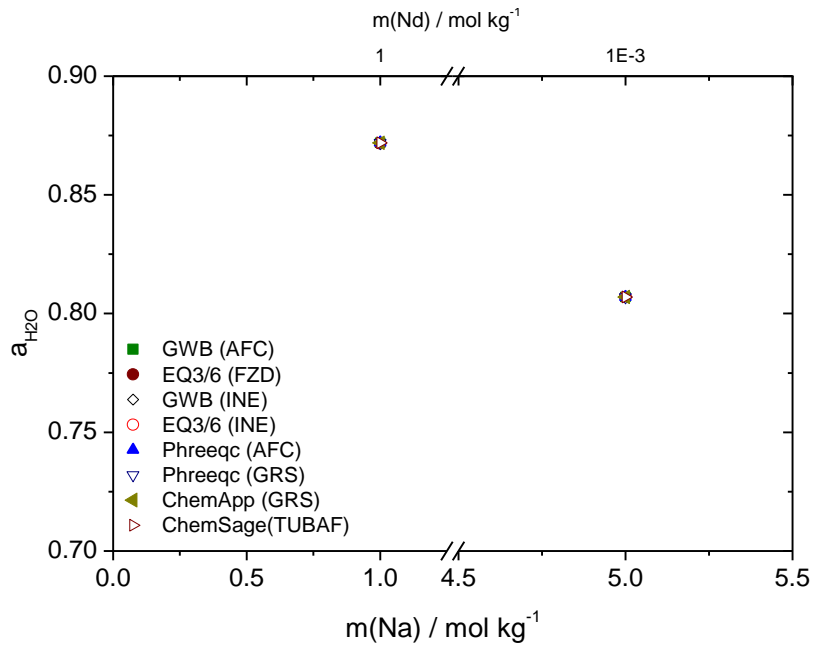


Abb. 4.14 Absolutwerte der Aktivität von Wasser im System Na-Nd-Cl bei verschiedenen Na/Nd-Molalitäten (pH fixiert auf 3)

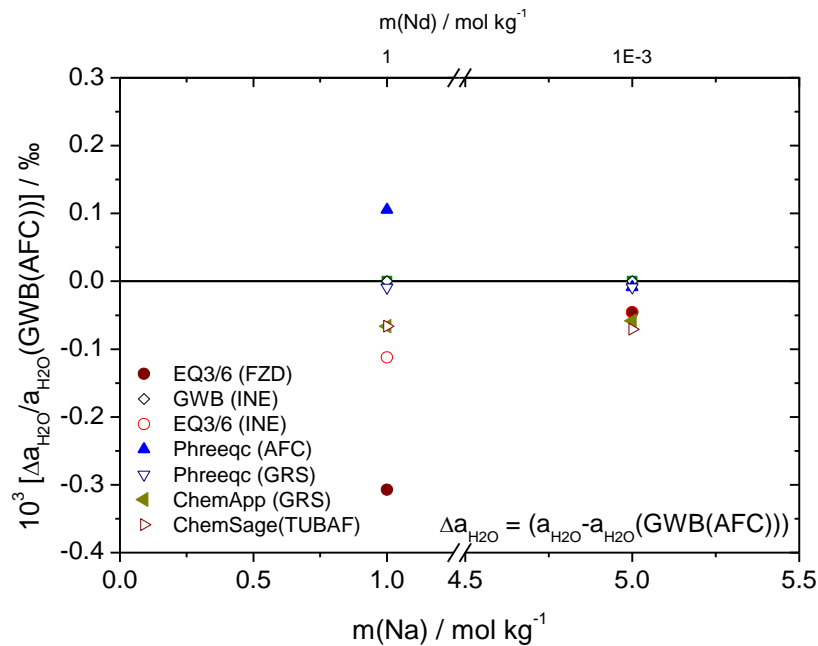


Abb. 4.15 Abweichung der Aktivität von Wasser (in ‰) vom Wert, der mit GWB berechnet wurde; Darstellung für das System Na-Nd-Cl (pH fixiert auf 3)¹

¹ Die Abweichungen, die bei den mit Phreeqc berechneten Aktivitäten von Wasser zu sehen sind (Abb. 4.15) können mit einer unterschiedlichen Genauigkeit bei der Angabe der Ergebnisse erklärt werden (einmal wurde das Ergebnis mit 3 Nachkommastellen angegeben, im anderen Fall mit 4).

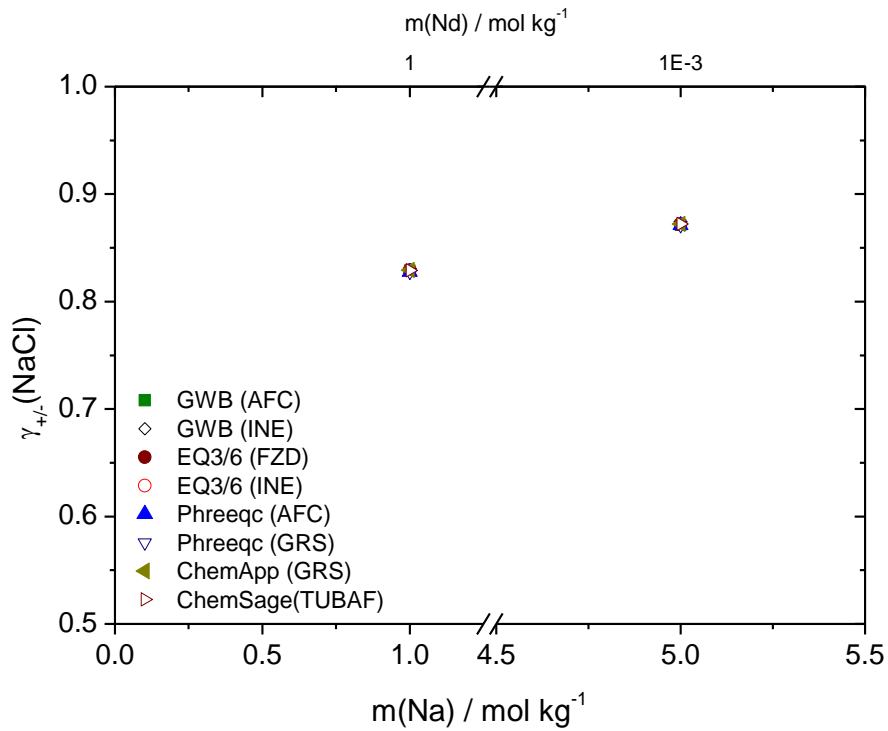


Abb. 4.16 Absolutwerte des mittleren Aktivitätskoeffizienten von NaCl ($\gamma_{+/-\text{NaCl}}$) im System Na-Nd-Cl bei verschiedenen Na/Nd-Molalitäten (pH fixiert auf 3)

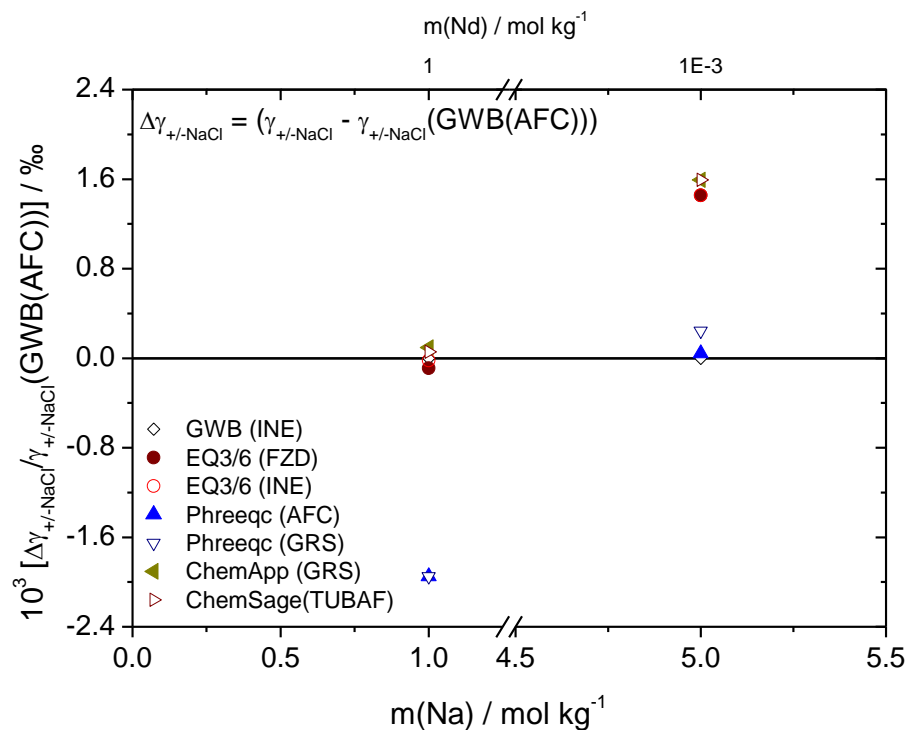


Abb. 4.17 Abweichung des mittleren Aktivitätskoeffizienten von NaCl (in ‰) vom Wert, der mit GWB berechnet wurde; Darstellung für das System Na-Nd-Cl (pH fixiert auf 3)

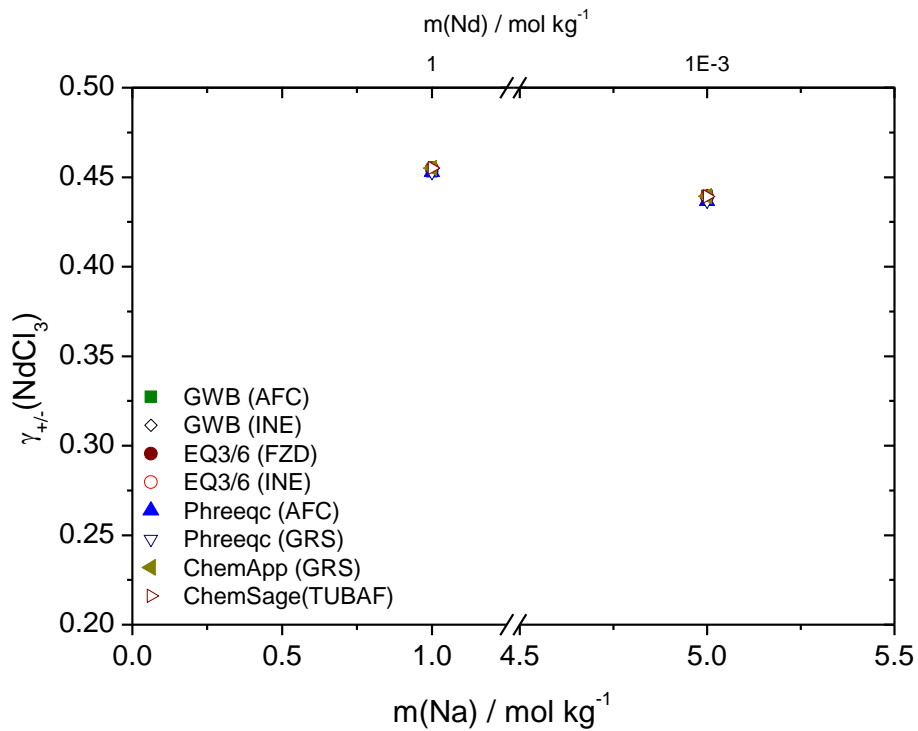


Abb. 4.18 Absolutwerte des mittleren Aktivitätskoeffizienten von NdCl_3 ($\gamma_{\pm, \text{NdCl}_3}$) im System Na-Nd-Cl bei verschiedenen Na/Nd-Molalitäten (pH fixiert auf 3)

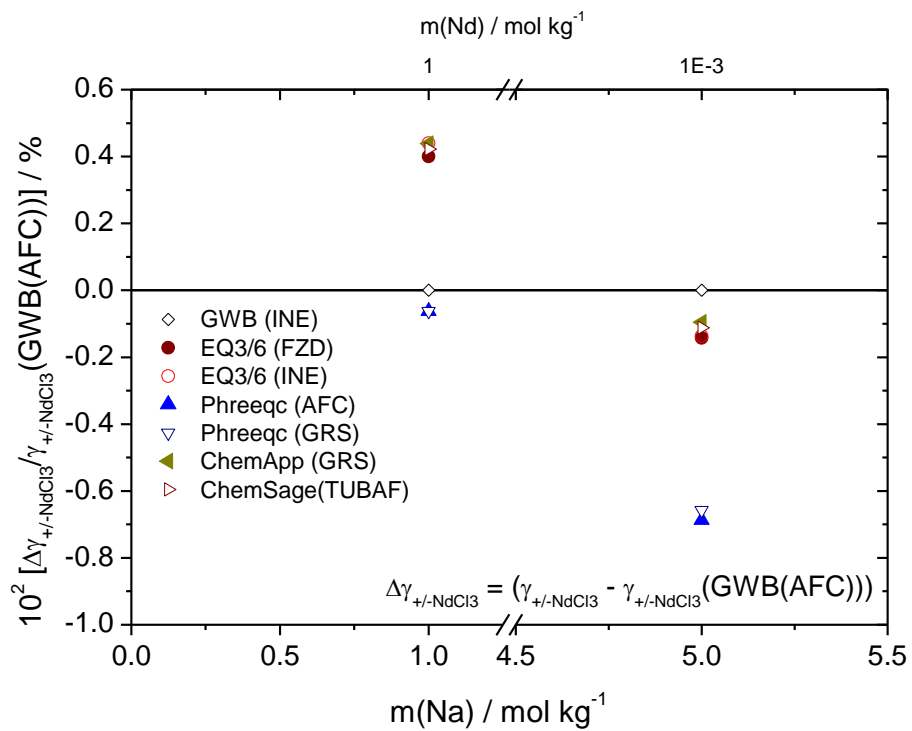


Abb. 4.19 Abweichung des mittleren Aktivitätskoeffizienten von NdCl_3 (in %) vom Wert, der mit GWB berechnet wurde; Darstellung für das System Na-Nd-Cl (pH fixiert auf 3)

4.7.3.3 Fazit

In allen Systemen sind die Abweichungen kleiner 1 % und werden daher als gering betrachtet. Im binären System (Na-Cl) sind die Abweichungen am kleinsten und zeigen, dass mit zunehmender Ionenstärke (I von 0 bis 6) die Abweichungen der Aktivitäten größer werden (vgl. Abb. 4.7). Das könnte erklären, warum die Abweichungen im System Mg-Ca-Cl, in dem bei hohen Ionenstärken gerechnet wurde (I~16-20) etwas größer sind, als im System Na-Nd-Cl, bei dem die Ionenstärken niedriger waren (I~5 und 7). Diese Möglichkeit wird durch Abb. 4.20 unterstrichen, in der die Abweichungen der Aktivität von H₂O gegen die Ionenstärke aufgetragen sind.

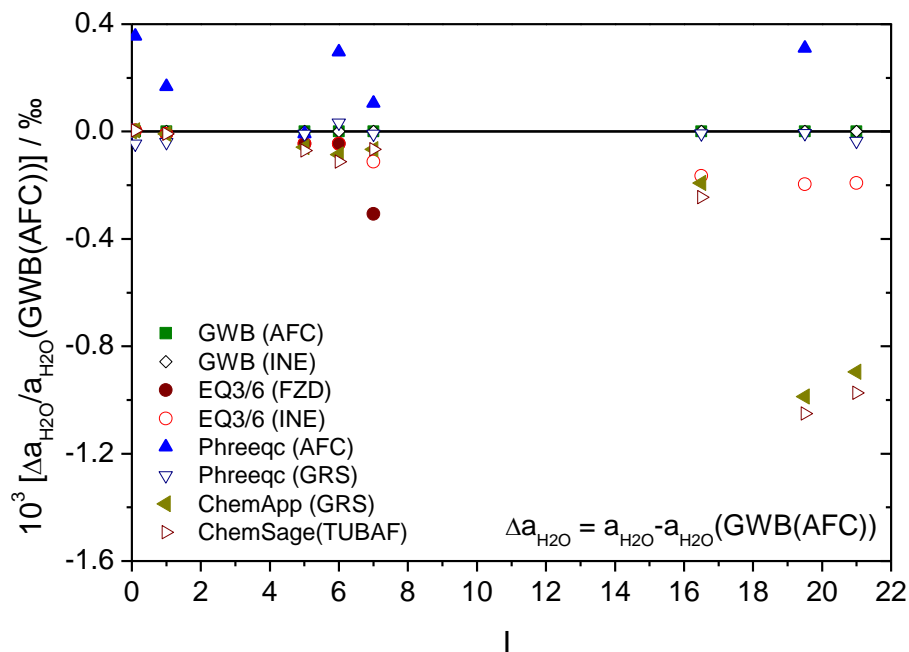


Abb. 4.20 Abweichung der Aktivität von H₂O (in ‰) vom Wert, der mit GWB berechnet wurde; Darstellung für alle Systeme in Abhängigkeit von der jeweiligen Ionenstärke

Es können leichte Trends erkannt werden, nach denen sich die Programme systematisch unterscheiden. Die Ergebnisse von Phreeqc liefern demnach bei den mittleren Aktivitätskoeffizienten eher geringe bis negative Abweichungen, während bei den Ergebnissen von ChemSage/ChemApp und EQ3/6 eher positive Abweichungen vom Mittelwert resultieren. Bei der Aktivität von H₂O (Abb. 4.20) kann beobachtet werden, dass Phreeqc und GWB im Vergleich zu den anderen Programmen für die Aktivitäten von

H₂O eher größere Werte berechnet, während bei EQ3/6, ChemApp und ChemSage eher kleinere H₂O-Aktivitäten resultieren.

Insgesamt zeigt sich, dass die Programme trotz der aufgetretenen Abweichungen für die Modellierung endlagerrelevanter Systeme geeignet sind. Die Bestimmung thermodynamischer Größen, wie Löslichkeitskonstanten, ist im Allgemeinen mit erheblich größeren Ungenauigkeiten verbunden, als die hier aufgetretenen Abweichungen von kleiner 1 %.

4.7.4 Anhang

Tab. 4.2 Verwendete Pitzer-Parameter und Dissoziationskonstanten (Quelle: THEREDA-Datenbasis)

Binäre Parameter Na-Cl	$\beta(0)$	$\beta(1)$	$\beta(2)$	$C\Phi$	$\alpha(1)$	$\alpha(2)$
Na-Cl	0.0753	0.2769	0	0.0014	2	0
Na-OH	0.1044	0.1246	0	0.0022	2	0
H-Cl	0.1762	0.2995	0	0	2	0
Ternäre Parameter Na-Cl	θ	ψ				$\log K^0$
H-Na-Cl	0.0345	-0.0025	OH ⁻ + H ⁺ → H ₂ O(l)			14.001
Cl-OH-Na	-0.0551	-0.0043				
Binäre Parameter Mg-Ca-Cl	$\beta(0)$	$\beta(1)$	$\beta(2)$	$C\Phi$	$\alpha(1)$	$\alpha(2)$
Mg-Cl	0.3523	1.6815	0	0.0052	2	0
Ca-Cl	0.3065	1.7081	0	0.0022	2	0
H-Cl	0.1762	0.2995	0	0	2	0
MgOH-Cl	-0.1	1.658	0	0	2	0
Ca-OH	-0.1098	-0.2303	-5.7203	0	2	12
Ternäre Parameter Mg-Ca-Cl	θ	ψ				$\log K^0$
Mg-Ca-Cl	-0.0180	-0.0118	OH ⁻ + H ⁺ → H ₂ O(l)			14.001
Mg-H-Cl	0.1012	-0.0099	MgOH ⁺ + H ⁺ → Mg ²⁺ + H ₂ O(l)			11.695
Ca-H-Cl	0.0969	-0.0119				
Cl-OH-Ca	-0.0551	-0.0378				
Cl-OH-Mg	-0.0551	0				
Mg-MgOH-Cl	0	0.028				
Binäre Parameter Na-Nd-Cl	$\beta(0)$	$\beta(1)$	$\beta(2)$	C^Φ	$\alpha(1)$	$\alpha(2)$
Na-Cl	0.0753	0.2769	0	0.0014	2	0
Nd-Cl	0.5856	5.6000	0	-0.0190	2	0
H-Cl	0.1762	0.2995	0	0	2	0
Na-OH	0.1044	0.1246	0	0.0022	2	0
Ternäre Parameter Na-Nd-Cl	θ	ψ				$\log K^0$
Na-Nd-Cl	0.1000	0	OH ⁻ + H ⁺ → H ₂ O(l)			14.001
H-Na-Cl	0.0345	-0.0025				
Cl-OH-Na	-0.0551	-0.0043				

Tab. 4.3 Ergebnisse binäres System Na-Cl und Abweichungen vom Ergebnis mit
 GWB(AFC) ($T=25\text{ °C}$, $\Delta_{\text{rel}} \gamma_x = (\gamma_x - \gamma_x(\text{GWB(AFC)})) / \gamma_x(\text{GWB(AFC)})$)

Binäres System (pH=7)	m(NaCl)	$\gamma_{\pm}(\text{NaCl})$	a(H ₂ O)	$\Delta_{\text{rel}} \gamma_{\pm}(\text{NaCl})$	$\Delta_{\text{rel}} a(\text{H}_2\text{O})$
	mol (kg H ₂ O) ⁻¹			%	‰
a)					
GWB (AFC)	0.0001	0.98850	1.0000	0	0
GWB (INE)	0.0001	0.98850	1.0000	0	0
EQ3/6 (FZD)	0.0001	0.98855	1.0000	5.37E-3	4.00E-3
EQ3/6 (INE)	0.0001	0.98855	1.0000	5.37E-3	4.00E-3
Phreeqc (AFC)	0.0001	0.98850	1.0000	0	4.00E-3
Phreeqc (GRS)	0.0001	0.98850	1.0000	0	4.00E-3
ChemApp (GRS)	0.0001	0.98846	1.0000	-4.05E-3	4.00E-3
ChemSage (TUBAF)	0.0001	0.98848	1.0000	-2.02E-3	4.00E-3
b)					
GWB (AFC)	0.1	0.77730	0.9966	0	0
GWB (INE)	0.1	0.77730	0.9966	0	0
EQ3/6 (FZD)	0.1	0.77768	0.9967	4.87E-02	4.01E-04
EQ3/6 (INE)	0.1	0.77768	0.9967	4.87E-02	4.01E-04
Phreeqc (AFC)	0.1	0.77730	0.9970	-1.43E-14	3.55E-02
Phreeqc (GRS)	0.1	0.77730	0.9966	-1.43E-14	-4.62E-03
ChemApp (GRS)	0.1	0.77766	0.9967	4.63E-02	4.01E-04
ChemSage (TUBAF)	0.1	0.77766	0.9967	4.63E-02	4.01E-04
c)					
GWB (AFC)	1	0.65650	0.9668	0	0
GWB (INE)	1	0.65650	0.9668	0	0
EQ3/6 (FZD)	1	0.65705	0.9668	8.41E-02	-8.27E-04
EQ3/6 (INE)	1	0.65705	0.9668	8.41E-02	-8.27E-04
Phreeqc (AFC)	1	0.65650	0.9670	0.00E+00	1.68E-02
Phreeqc (GRS)	1	0.65650	0.9668	0.00E+00	-3.93E-03
ChemApp (GRS)	1	0.65707	0.9668	8.68E-02	-8.27E-04
ChemSage (TUBAF)	1	0.65707	0.9668	8.68E-02	-8.27E-04
d)					
GWB (AFC)	6	0.98460	0.7598	0	0
GWB (INE)	6	0.98460	0.7598	0	0
EQ3/6 (FZD)	6	0.98594	0.7597	1.36E-01	-4.61E-03
EQ3/6 (INE)	6	0.98605	0.7597	1.48E-01	-4.61E-03
Phreeqc (AFC)	6	0.98467	0.7600	6.77E-03	2.96E-02
Phreeqc (GRS)	6	0.98467	0.7598	6.77E-03	3.29E-03
ChemApp (GRS)	6	0.98630	0.7597	1.73E-01	-8.56E-03
ChemSage (TUBAF)	6	0.98630	0.7597	1.73E-01	-1.12E-02

Tab. 4.4 Ergebnisse ternäres System Mg-Ca-Cl und Abweichungen vom Mittelwert ($T=25\text{ °C}$, $\Delta_{\text{rel}} \gamma_x = (\gamma_x - \gamma_x(\text{GWB}(\text{AFC}))) / \gamma_x(\text{GWB}(\text{AFC}))$)

Ternäres System (pH=6)	MgCl ₂	CaCl ₂	$\gamma_{+/-}(\text{MgCl}_2)$	$\gamma_{+/-}(\text{CaCl}_2)$	a(H ₂ O)	$\Delta_{\text{rel}} \gamma_{+/-}(\text{MgCl}_2)$	$\Delta_{\text{rel}} \gamma_{+/-}(\text{CaCl}_2)$	$\Delta_{\text{rel}} a(\text{H}_2\text{O})$
	[mol/kg _{H2O}]	[mol/kg _{H2O}]				%	%	%
a) GWB (AFC)	5	0.5	20.8854	10.7489	0.38050	0.000	0.000	0.000
GWB (INE)	5	0.5	20.8854	10.7489	0.38050	0.000	0.000	0.000
EQ3/6 (FZD)	5	0.5	20.9627	10.7890	0.37921	0.370	0.373	-0.340
EQ3/6 (INE)	5	0.5	20.9620	10.7886	0.38044	0.367	0.369	-0.017
Phreeqc (AFC)	5	0.5	20.8837	10.7487	0.38100	-0.008	-0.002	0.131
Phreeqc (GRS)	5	0.5	20.8833	10.7487	0.38050	-0.010	-0.002	-0.001
ChemApp (GRS)	5	0.5	20.9696	10.8057	0.38043	0.403	0.528	-0.019
ChemSage (TUBAF)	5	0.5	20.9679	10.8051	0.38041	0.395	0.522	-0.024
b) GWB (AFC)	3	4	49.7702	30.3937	0.25571	0.000	0.000	0.000
GWB (INE)	3	4	49.7702	30.3937	0.25571	0.000	0.000	0.000
EQ3/6 (FZD)	3	4	49.9545	30.5113	0.25064	0.370	0.387	-1.982
EQ3/6 (INE)	3	4	49.9651	30.5117	0.25566	0.392	0.388	-0.019
Phreeqc (AFC)	3	4	49.7746	30.3953	0.25600	0.009	0.005	0.114
Phreeqc (GRS)	3	4	49.7769	30.3953	0.25570	0.013	0.005	-0.004
ChemApp (GRS)	3	4	50.0741	30.6251	0.25548	0.611	0.761	-0.090
ChemSage (TUBAF)	3	4	50.0715	30.6238	0.25546	0.605	0.757	-0.097
c) GWB (AFC)	0.5	6	23.5541	20.0051	0.31590	0.000	0.000	0.000
GWB (INE)	0.5	6	23.5541	20.0051	0.31590	0.000	0.000	0.000
EQ3/6 (FZD)	0.5	6	23.6400	20.0811	0.31439	0.365	0.380	-0.479
EQ3/6 (INE)	0.5	6	23.6447	20.0817	0.31584	0.385	0.383	-0.020
Phreeqc (AFC)	0.5	6	23.5504	20.0031	0.31600	-0.015	-0.010	0.031
Phreeqc (GRS)	0.5	6	23.5504	20.0031	0.31590	-0.015	-0.010	-0.001
ChemApp (GRS)	0.5	6	23.7130	20.1591	0.31559	0.675	0.770	-0.099
ChemSage (TUBAF)	0.5	6	23.7107	20.1581	0.31557	0.665	0.765	-0.105

Tab. 4.5 Ergebnisse ternäres System Na-Nd-Cl und Abweichungen vom Mittelwert ($T=25\text{ °C}$, $\Delta_{\text{rel}} \gamma_x = (\gamma_x - \gamma_x(\text{GWB(AFC)})) / \gamma_x(\text{GWB(AFC)})$)

Ternäres System (pH=3)	NaCl	NdCl ₃	γ_{\pm} (NaCl)	γ_{\pm} (NdCl ₃)	$a(\text{H}_2\text{O})$	$\Delta_{\text{rel}} \gamma_{\pm}(\text{NaCl})$	$\Delta_{\text{rel}} \gamma_{\pm}(\text{NdCl}_3)$	$\Delta a_{\text{H}_2\text{O}}/a_{\text{H}_2\text{O}}$ (mean)
	mol (kg H ₂ O) ⁻¹	mol (kg H ₂ O) ⁻¹				%	%	%
a) GWB (AFC)	5	0.001	0.87090	0.43971	0.80701	0.000	0.000	0.000
GWB (INE)	5	0.001	0.87090	0.43971	0.80701	0.000	0.000	0.000
EQ3/6 (FZD)	5	0.001	0.87217	0.43909	0.80697	0.146	-0.142	-0.005
EQ3/6 (INE)	5	0.001	0.87217	0.43911	0.80697	0.146	-0.137	-0.005
Phreeqc (AFC)	5	0.001	0.87094	0.43669	0.80700	0.004	-0.687	-0.001
Phreeqc (GRS)	5	0.001	0.87111	0.43682	0.80700	0.024	-0.657	-0.001
ChemApp (GRS)	5	0.001	0.87229	0.43929	0.80696	0.159	-0.096	-0.006
ChemSage (TUBAF)	5	0.001	0.87229	0.43922	0.80695	0.159	-0.112	-0.007
b) GWB (AFC)	1	1	0.82910	0.45310	0.87191	0.000	0.000	0.000
GWB (INE)	1	1	0.82910	0.45310	0.87191	0.000	0.000	0.000
EQ3/6 (FZD)	1	1	0.82903	0.45491	0.87164	-0.009	0.400	-0.031
EQ3/6 (INE)	1	1	0.82909	0.45509	0.87181	-0.002	0.439	-0.011
Phreeqc (AFC)	1	1	0.82749	0.45282	0.87200	-0.195	-0.062	0.011
Phreeqc (GRS)	1	1	0.82749	0.45282	0.87190	-0.195	-0.062	-0.001
ChemApp (GRS)	1	1	0.82918	0.45509	0.87185	0.010	0.439	-0.007
ChemSage (TUBAF)	1	1	0.82915	0.45501	0.87185	-0.006	0.422	-0.007

5 Technische Grundlagen der Datenbank

5.1 Anforderungsanalyse und Umsetzung

Um das Ziel einer qualitätsgesicherten Datenbasis für Langzeitsicherheitsanalysen zu erreichen, muss eine solche Datenbasis eine ganze Reihe von Anforderungen erfüllen. Diese Anforderungen sind zum Beispiel die langfristig preiswerte Verfügbarkeit, gute Anbindung an das World Wide Web, Gewährleistung der Rückverfolgbarkeit, Archivierbarkeit von Zwischenständen und eine hohe Sicherheit gegen Manipulationen. Der vorliegende Abschnitt widmet sich der Teilaufgabe, nach Analyse dieser und weiterer Nutzeranforderungen und unter Einbeziehung von Auswahlkriterien ein Ranking potenzieller Datenbanken für den Einsatz bei THEREDA vorzunehmen. Darauf aufbauend wird die konkrete Auswahl des Datenbankbetriebssystems (Data Base Management System – DBMS) begründet.

Nachfolgend werden Datenstrukturen und Beziehungen analysiert und die Datenbank-Architektur abgeleitet. Die Arbeiten sind wesentliche Ergebnisse einer im Projekt eingebetteten Diplomarbeit [MÜN2007].

5.1.1 Kostenanalyse

Bedingt durch die anvisierte Langzeitverfügbarkeit auf Basis öffentlicher Steuergelder ist die Kostenminimierung ein wichtiger Bestandteil der Planungen. Die Kosten der Datenbank lassen sich in dabei einmalige, laufende und spekulative Kosten aufteilen.

Als einmalige Kosten sind die Kosten zusammengefasst, welche einmal zum Beginn eines Projektes anfallen. Darunter fallen die Kosten für die Datenbank, den verwendeten Server (Hardware und Software) und gegebenenfalls Installationskosten. Installiert wird die Datenbank auf bereits vorhandenen Servern beteiligter Projektpartner, sodass die Kosten für den Server und die Installation gering ausfallen werden. Optimierungsmöglichkeiten bestehen hier bei der Auswahl der verschiedenen Software-Komponenten.

Die laufenden Kosten, exakter als Betriebskosten zu bezeichnen, setzen sich zum einen aus Kosten für das Hosting und Abschreibungen zusammen. Diese Kosten fallen sehr gering aus, da kein externer Dienstleister (Webhoster) in Anspruch genommen

werden muss. Da auch keine Investitionen getätigt werden müssen, fallen auch keine Abschreibungskosten an. Der bedeutendere Beitrag zu den laufenden Kosten werden die Personalkosten sein, die durch die Server-/Datenbankwartung und Datenmanipulationen (Neueingabe von Datensätzen, Ergänzen und Korrigieren bereits erfasster Datensätze) entstehen. Dabei werden die Personalkosten für die Datenmanipulation am größten ausfallen, da die komplette Administration/Wartung vom Verbundpartner Gesellschaft für Anlagen- und Reaktorsicherheit (GRS) mbH in Berlin übernommen wird.

Die spekulativen Kosten können nicht vorab quantifiziert werden, weil diese Kosten nicht notwendigerweise auftreten müssen. Trotzdem sind hier Optimierungspotenziale aufzuzeigen. Beispiele sind die Kosten für das Update einer kostenpflichtigen Datenbank, für die Umstellung auf eine andere Datenbank, für kostenpflichtigen Support oder für Weiterbildungen. Zusätzliche Kosten ergeben sich durch die lange Laufzeit des Projektes und dem ständigen technologischen Fortschritt von Hard- und Software, z. B. wird der jetzige Server nach einigen Jahren veraltet sein und ersetzt werden müssen.

Nutzerzugriffe

Wesentlicher Bestandteil der Kostenanalyse ist eine Übersicht zu den zu erwartenden Nutzerzugriffen, da dies maßgeblichen Einfluss auf die zu wählende Hardware und Software hat. Die Nutzerzahlen der Datenbank resultieren vorrangig aus institutionellen Nutzern, hinzu kommen Nutzer aus der Industrie sowie aus der Wissenschaft. Bei den nachfolgenden Angaben handelt es sich um Schätzungen für Maximalwerte, in der Realität können diese Zahlen durchaus kleiner ausfallen.

- 80 Ministerien (aus Bund und 16 Ländern) mit je 10 involvierten Mitarbeitern (800 Personen)
- 500 Kommunen, welche durch ein nukleares Endlager, Altlasten des Uranerzbergbaus oder andere Deponien betroffen sind, mit je fünf involvierten Mitarbeitern (2500 Personen)
- 200 Wirtschaftsunternehmen (z. B. Kernkraftwerke, die WISMUT, Betreiber von Deponien) mit je fünf involvierten Mitarbeitern (1000 Personen)
- 1000 Ingenieurbüros, welche den Institutionen und der Industrie zuarbeiten, mit je drei involvierten Mitarbeitern (3000 Personen)
- 20 Universitäten, Hochschulen und Forschungseinrichtungen mit je zehn involvierten Wissenschaftlern (200 Personen)

Daraus ergeben sich rund 7500 Personen, welche prinzipielles Interesse an der Datenbank aufweisen sollten. Davon wird jedoch nur ein Bruchteil gleichzeitig (innerhalb einer Stunde) auf die Datenbasis zugreifen wollen (Schätzung ca. 2 %). So ergeben sich ca. 150 Abfragen pro Stunde an die Datenbank. Die Datenbank soll öffentlich im Internet verfügbar sein, sodass auch mehr Abfragen pro Stunde zustande kommen können. Eingaben in und Änderungen an der Datenbank werden durch etwa 10 Wissenschaftler (aus den Partnerinstitutionen des THEREDA-Projektes) vorgenommen.

Im Vergleich zu sehr vielen anderen Datenbanken aus Industrie und Wissenschaft sind obige Zahlen als unkritisch zu bewerten. Die heute bereits verfügbare Infrastruktur (sowohl auf Software-, Hardware- als auch auf Netzebene) sollte den entstehenden Datenverkehr somit ohne jegliche Probleme bewältigen können.

Langzeitverfügbarkeit

Eine Besonderheit von THEREDA ist dessen Langzeitverfügbarkeit. Allein die Zeitspanne bis zur Erteilung der Genehmigung für ein nukleares Endlager in Deutschland wird auf bis zu 25 Jahre geschätzt. Für weitere Informationen wird auf die Dokumente des Arbeitskreises „Auswahlverfahren für Endlagerstandorte“ verwiesen [NN2002]. Daran schließt sich eine Bau- und Erprobungsphase an. Auch nach Inbetriebnahme des Endlagers sollen die ursprünglichen Berechnungen nachvollziehbar bleiben. Eine Abschätzung der „Lebensdauer“ von THEREDA mit vierzig Jahren ist daher eher als Mindestwert zu bezeichnen.

Daraus ergibt sich die Notwendigkeit, dass die Datenbank selbst über mindestens diesen Zeitraum nutzbar bleibt. Bei herstellergebundenen Datenbanken besteht die Gefahr, dass der Hersteller den Vertrieb/Support einstellt und somit keine Updates mehr angeboten werden. Eine wesentlich bessere Langzeitnutzung ist möglich, wenn der Quellcode der Datenbank frei verfügbar ist (Open Source) und nicht durch zu restriktive Lizenzen Behinderungen entstehen.

Aufgrund der angestrebten sehr langen Nutzungsdauer der Datenbank sollte diese entsprechende internationale Standards unterstützen, insbesondere im nicht ausgeschlossenen Fall, dass die hier ausgewählte DBMS bereits innerhalb des angestrebten Nutzungsbereiches von ca. 40 Jahren nicht mehr einsetzbar ist. Sollte eine Datenbank-Migration notwendig werden, sorgt die Einhaltung von Standards dafür, dass die Datenbank relativ schnell wieder einsatzbereit ist. Als Mindestanforderung wird eine wei-

testgehende Einhaltung des SQL:92 Standard angesehen. Erstrebenswert wären der SQL:99 und SQL:03 Standard, aber diese werden zurzeit von kaum einer Datenbank wirklich vollständig unterstützt [WLO2002]. Daher wird in der weiteren Betrachtung auf den SQL:03 Standard kein Bezug genommen, wohingegen der SQL:99 Standard in wesentlichen Teilen unterstützt werden sollte.

Datenbankadministration

Typische Administrationsaufgaben, welche bei der Arbeit mit THEREDA zu erwarten sind, umfassen Nutzer- und Rechteverwaltung, Konfiguration und Tuning. Diese Administration muss auch von Nutzern mit geringen Informatikkenntnissen zu bewältigen sein. Ein leicht bedienbares Administrationstool mit einer grafischen Benutzeroberfläche für Microsoft Windows und Linux und die Bereitstellung einer ausführlichen Dokumentation bzw. Hilfe kann die Datenbankadministration erleichtern. Um die Administration auch von einem Computer ohne lokal installiertem Tool durchführen zu können, sollte man den Zugriff auf die Datenbank über den Browser gewährleisten. Dies kann ein Programm ermöglichen, welches auf dem Server installiert wird und zum Beispiel auf einer Skriptsprache, wie PHP, basiert. Dieses Programm sollte ebenfalls eine gute Dokumentation bieten und mit möglichst vielen Browsern (Internet Explorer 7, Mozilla Firefox, Opera, Konqueror, Epiphany, Safari u. a.) kompatibel sein. Falls die Tools Open Source sind, dann muss gleichzeitig auf eine große Community geachtet werden.

Datenbankzugriffsarten

Die Datenbasis ist in zwei Ausprägungen verfügbar:

1. Anwendungsbezogene veröffentlichte TDBs (Thermodynamische Datenbasen), in der keine Manipulation im Datenbestand möglich und nur verbindliche Daten enthalten sind.
2. Die eigentliche interne Datenbasis mit allen Möglichkeiten für Testrechnungen/Vergleiche und mit allen Datensätzen, Dokumentationen, die für Updates notwendig sind.

Die für vordefinierte Anwendungsprofile notwendigen TDBs nach Variante 1 werden in regelmäßigen Abständen (angestrebt sind etwa sechs Monate) automatisch aus Variante 2 erstellt und zum Download angeboten. Als Anwendungsprofile werden die typi-

schen Umgebungsbedingungen, für die in Deutschland momentan diskutierten drei möglichen Wirtsgesteine (Salz, Ton, Granit), bezeichnet. Weiterhin soll ein einfacher Zugriff direkt auf die Datenbestände durch zuvor autorisierte Nutzer über konventionelle Web-Browser möglich sein. Hierbei werden vom Nutzer Abfragekriterien definiert und die entsprechenden Detaildatensätze aus der Datenbasis ausgegeben. Beide Nutzungsarten sollen über ein gemeinsames Interface vermittelt werden.

Lizenzmodelle

Das den einzelnen Datenbanken zugrunde liegende Lizenzmodell ist für die Bewertung der verschiedenen Analysenergebnisse, insbesondere für die Punkte Langzeitverfügbarkeit, Sicherheit und Kosten von großer Bedeutung. Daher werden im Folgenden die beiden wichtigsten Klassen der Lizenzmodelle kurz charakterisiert und repräsentative Beispiele aufgeführt.

1. Als Closed Source wird Software bezeichnet, bei der der Programmcode nicht zugänglich ist. Der Hersteller der Software kompiliert seinen Programmcode zu einem lauffähigen Programm und will somit den Zugang zum Programmcode für Dritte erschweren. Closed Source wird meistens bei kommerzieller Software (proprietäre Software) genutzt. Somit kann nur der Hersteller Änderungen am Programmcode vornehmen. Durch Reverse Engineering kann man den Quellcode zurückgewinnen, was aber die meisten Firmen in ihren Lizenzbedingungen verbieten.
2. Als Open Source wird Software bezeichnet, bei der der Programmcode für jeden einzusehen ist. Die Veröffentlichung von Open Source Software erfolgt unter einer Open Source Lizenz, wo der Quellcode verändert und weitergeben werden darf. Dadurch kann jeder Interessierte Veränderungen am Programm vornehmen und zum Beispiel aufgetretene Sicherheitslücken selbst schließen. In Tab. 5.1 werden einige Vor- und Nachteile von Open Source Software aufgeführt.

Tab. 5.1 Vor- und Nachteile von Open Source Software

Vorteile	Nachteile
Niedrigere Kosten Höheres Sicherheits-Niveau Bewertung durch Nutzer Modifizier-/Erweiterbarkeit Community	Fehlende Produktverantwortlichkeit Oft keine offizielle Supportstelle Planung neuer Versionen schwer möglich

Damit eine Pflege (und ggf. Weiterentwicklung und Updates) von Open Source Software aber tatsächlich realistisch ist, sollte auch eine hinreichend große Entwicklergemeinschaft (Community) engagiert sein. Je größer diese ist, desto besser ist erfahrungsgemäß der Support in den Foren und desto schneller werden Updates bei Programmfehlern verfügbar gemacht. Sicherheitslücken können durch den offenen Programmcode von jedem Entwickler geschlossen werden. Dies geschieht meist schneller als bei einer Softwarefirma. Die qualitativen Bewertungen der jeweiligen Software erfolgen von unabhängigen Personen, so dass diese eine hohe Glaubwürdigkeit besitzen [BUC2001].

Engagement und Größe der Community sind naturgemäß nur schwer quantifizierbare Eigenschaften. In der vorliegenden Arbeit werden daher diese näherungsweise über die Beitragsanzahl in den relevanten Foren und Newsgroups, Downloadzahlen bei <http://sourceforge.net/> und die Anzahl der Installationen/Referenzen beurteilt.

Bei der Auswahl geeigneter Open Source Software stellt eine Zertifizierung der zu Grunde liegenden Lizenz durch die Open Source Initiative (OSI) eine wichtige Entscheidungshilfe dar. Die OSI ist eine gemeinnützige Organisation, sie überprüft von Dritten eingereichte Open Source Lizenzen bezüglich der Einhaltung der Open Source Definition (OSD), bei positivem Gutachten wird ein entsprechendes Zertifikat ausgestellt. Unter anderem sind bisher die GNU General Public License (GPL), die New BSD License und die PHP License von der OSI zertifiziert.

5.1.2 Datenanalyse

Der Datenbestand setzt sich aus verschiedenen Kategorien zusammen. Eine relativ kleine Anzahl von Datensätzen dient der näheren Beschreibung der verschiedenen chemischen Elemente und den daraus gebildeten Verbindungen (z. B. Minerale oder in

Wasser gelöste Ionen). Hierunter fallen unter anderem chemische Symbole, Bezeichner, Atommassen, elektrische Ladungen oder Kristallformen. Der Hauptteil der Datenbank umfasst die numerischen Werte für chemische Reaktionsparameter wie z. B. Stabilitätskonstanten, Enthalpien, Entropien oder Wärmekapazitäten. Ein weiterer numerischer Teil enthält die Parameter, welche die Wechselwirkungen zwischen elektrisch geladenen Teilchen (Ionen) beschreiben. Alle numerischen Werte stammen aus wissenschaftlichen Veröffentlichungen. Die zugeordneten bibliographischen Informationen werden in der Datenbank ebenfalls hinterlegt. Schließlich werden noch einige Metadaten (Namen und Institutionen der Datenbank-Bearbeiter, Versionshinweise, etc.) vorgehalten. Hier soll zunächst nur auf den abzuschätzenden Umfang des Gesamtdatenbestandes eingegangen werden. Für eine solche Betrachtung ist zudem noch wichtig, dass zum gegenwärtigen Zeitpunkt (nach über 120 Jahren der Gewinnung chemischer Stoffdaten) der Hauptteil der interessierenden Verbindungen bereits hinlänglich genau untersucht ist. Das bedeutet, dass für die Zukunft (hier: die weiter oben abgeschätzten 40 Jahre Bestand der THEREDA-Datenbasis) nicht damit zu rechnen ist, dass der gegenwärtig weltweit verfügbare Datenbestand um mehr als einen einstelligen Prozentbetrag anwachsen wird.

Alle nachfolgenden numerischen Werte sind wiederum Schätzungen von Maximalwerten (außer der Liste der Elemente, welche vom Projekt vorgegeben ist). Die nachfolgenden Elemente sind expliziter Bestandteil der THEREDA-Aktivitäten. Dazu kommen noch Sauerstoff (O) und Wasserstoff (H) als wesentliche Komponenten fast aller Spezies (diese sind daher nicht jeweils separat aufgeführt). In der momentanen ersten Projektphase konzentrieren sich die Arbeiten zur Datensichtung, -bewertung und -auswahl auf die unterstrichenen Elemente.

1. Actinide, Spalt- und Aktivierungsprodukte:
 - Pa, Th, U, Np, Pu, Cm, Am
 - **Sm, I, Se, Cs, Rb, Sr, Ni**, Tc, Zr, Sb, Eu, Co, Fe, Ra, Nb, Mo, Pd, Ag
2. Zircalloy (Umkleidung der Brennstäbe) & Containermaterial:
 - Fe, Zr und Legierungselemente (Sn, Ni, Cr, Nb)
3. Toxische Schwermetalle und andere Schadstoffe:
 - **Zn, Cr, Co, Ni, Cu, Cd, Hg**, Pb, As
4. Lösungsbestandteile im Salz:

- **Na, K, Mg, Ca, Cl, S, C**
5. Tongestein (Alumosilikate und Verwitterungsprodukte)
 - **Al, Si, K, Fe**
 6. Zement-Phasen
 - **Ca, Al, Si**
 7. Komponenten der häufigsten Laborsysteme
 - **N, Cl**

Da einige Elemente in mehreren Kategorien erfasst sind, ergibt sich eine Gesamtzahl von 45 Elementen. Bei den aus den Elementen gebildeten Verbindungen (Spezies) wird von 30 Mineralen und 50 gelösten Komplexen (Ionen) ausgegangen. Pro Verbindung wiederum sind 6 Reaktionsdaten ($\log k / \Delta_r G^0 / \Delta_r H^0 / S^0 / C_p^0 / V^0$) mit jeweils sechs Temperaturkoeffizienten vorstellbar. Das entspricht also 72 Zahlenwerten, wenn man berücksichtigt, dass im Idealfall jeder numerischer Wert noch eine Fehlerangabe besitzt. Als Reaktionsdaten sind also maximal $44 \times (30 + 50) \times 72 = 253440$ Datensätze zu erwarten.

Für die Erfassung der Ionen-Wechselwirkungsparameter sind zunächst die möglichen Ionenkombinationen abzuschätzen. Hier wird von 50 Paaren und 100 Tripeln ausgegangen. Pro Ionenkombination sind 9 Parameter (8 für das Pitzer-Modell nach [PIT1991] und 1 für das einfachere, alternative SIT-Modell [CIA1980]) mit bis zu 4 Temperaturkoeffizienten denkbar, inklusive Fehlerangaben also wiederum 72 Zahlenwerte. Insgesamt ergeben sich so $(50 + 100) \times 72 = 10800$ Datensätze zur Beschreibung der Ionen-Wechselwirkung.

Also ergibt sich als Maximalschätzung ein Umfang von ca. 254000 Datensätzen mit zugehörigen Literatur-Referenzen. Die anderen oben genannten Datenkategorien sind im Vergleich dazu von der Menge her vernachlässigbar.

Ein alternatives (und womöglich realistischeres) Szenario zur Abschätzung der Größe der Datenbasis bei Ende des Projektes basiert auf dem verfügbaren Personaleinsatz. Es wird davon ausgegangen, dass 5 Mitarbeiter, jeweils den halben Tag (4 Stunden), 220 Tage im Jahr, 3 Jahre lang Daten einpflegen und im Durchschnitt zwei Datensätze

pro Stunde bewältigen. Dies ergibt als Obergrenze lediglich $5 \times 4 \times 220 \times 3 \times 2 = 26400$ Datensätze, also deutlich unter der obigen Abschätzung.

Unabhängig von der Vorgehensweise bei der Abschätzung des Gesamtdatenbestandes kann festgehalten werden, dass die Größe der Datenbank vergleichsweise klein bleiben wird, mithin kaum ein Ausschlusskriterium bei der Software sein wird.

5.1.3 Physische und logische Datenintegrität

Integritätssicherung

Um die Sicherung der Richtigkeit, Vollständigkeit und logischen Widerspruchsfreiheit der Daten auf der Datenbank zu gewährleisten, muss die Datenintegrität durch verschiedene Technologien gesichert werden. Die Integritätssicherung beinhaltet die Sicherung der Daten vor Verlust oder Zerstörung bei Programm- oder Gerätefehlern (physische Integrität), vor Schäden bei parallel oder konkurrierend zugreifenden Nutzern und Programmen (operationale Integrität) und die inhaltliche Richtigkeit bei Pflegeoperationen und Dateneingabe (semantische Integrität). In diesem Abschnitt werden die Formen der Integrität erläutert und die Integritätssicherung anhand von ausgewählten Datenbankfunktionen dargestellt.

Ein wichtiger Bestandteil bei der Sicherung der Integrität sind die Transaktionen. Transaktionen sind Datenmanipulationen, die eine logische Einheit bilden und dabei die Datenbank von einem konsistenten Zustand in einen anderen konsistenten Zustand überführen. Diese Transaktionen sollten nach dem ACID-Prinzip erfolgen:

- **Atomicity** (Atomarität): Die Transaktion muss vollständig ausgeführt werden oder gar nicht.
- **Consistency** (Konsistenz): Nach Beendigung einer Transaktion muss der Zustand der Datenbank wieder widerspruchsfrei sein.
- **Isolation**: Es wird verhindert, dass sich in Ausführungen befindliche Transaktionen gegenseitig beeinflussen. Das geschieht zum Beispiel über Sperrprotokolle oder Zeitstempelverfahren.
- **Durability** (Dauerhaftigkeit): Das Ergebnis einer Transaktion bleibt dauerhaft in einer Datenbank erhalten und kann nicht mehr verloren gehen.

Die physische Integrität kann bei der Arbeit mit der Datenbank durch Fehler in den Operationen einer Transaktion und durch Software-/Hardwarefehler verletzt werden. Das Ziel der physischen Integritätssicherung ist die Sicherung der Vollständigkeit des Datenbestandes und die Vermeidung von Datenverlust.

Die operationale Integrität sichert die Konsistenz der Daten beim Mehrbenutzerbetrieb, d. h. zwei oder mehr Nutzer wollen einen Datensatz gleichzeitig ändern. Dabei kann es zu Fehlern im Datenbestand kommen, obwohl jeder Nutzer für sich fehlerfrei arbeitet. Zur Vermeidung dieser Konflikte muss ein fiktiver Einzelnutzerbetrieb und die Isolation einer jeden Transaktion realisiert werden.

Die semantische Integrität wird durch Fehler (beabsichtigt oder unbeabsichtigt) bei der Eingabe und Änderung der Daten verletzt. Durch den Vergleich von Daten und Datenveränderungen mit individuell aufgestellten Integritätsbedingungen kann die semantische Integrität gesichert werden. Diese Integritätsbedingungen sind beim Datenbankentwurf sehr schwer abzuleiten, da diese von Fall zu Fall in oft unterschiedlicher Weise von dem Entwickler aufzustellen sind.

Um die oben genannten Formen der Integritäten zu sichern, stellt das DBMS verschiedene Funktionen und Möglichkeiten zur Verfügung, die im Folgenden auszugsweise näher erläutert werden.

Die physische Integrität sichert man am einfachsten durch regelmäßige Backups der Datenbank und durch Spiegelungen auf anderen Servern. Logging und Recovery sind bei auftretenden Transaktions- oder Hardwarefehlern geeignete Wiederherstellungsverfahren. Beim Logging muss man zwischen der temporären Protokolldatei und der Archiv-Protokolldatei unterscheiden. Die temporäre Protokolldatei dient zur Wiederherstellung nach Transaktionsfehlern und bei einem Systemausfall. Die in der Protokolldatei gesicherten Daten können nach dem Einbringen des ursprünglichen Datenbestandes wieder überschrieben werden. Bei einem Festplattenausfall (Headcrash) sind alle nach dem letzten Backup der Datenbank erfolgten Transaktionen notwendig. Hierfür wird eine Archiv-Protokolldatei, in der alle Eintragungen der temporären Protokolldateien archiviert sind, benötigt.

Beim Recovery wird der konsistente Zustand einer Datenbank nach einem Fehler (Transaktionsfehler, Systemausfall oder Ausfall von Speichermedien) wiederherge-

stellt. Es werden dabei verschiedene Recoverymaßnahmen (Tab. 5.2) in Abhängigkeit vom auftretenden Fehler angewandt.

Tab. 5.2 Hauptfehlerquellen und Recovery-Verfahren [WLO2002]

Hauptfehlerquellen	Recovery-Verfahren	
Transaktionsfehler (z. B. Verletzung der semantischen Integrität)	Transaktion UNDO (R1) partielles Zurücksetzen	Zurücksetzen gescheiterter Transaktionen beeinflusst andere Transaktionen nicht
Systemfehler (Verlust des Hauptspeicherinhaltes)	Partial REDO (R2) partielles Wiederholen	Wiederholung derjenigen abgeschlossenen Transaktionen, deren Ergebnisse verloren gegangen sind
	Global UNDO (R3) vollständiges Zurücksetzen	Zurücksetzen aller gescheiterten Transaktionen
Medienfehler (Plattenfehler)	Globales REDO (R4) vollständiges Wiederholen	Wiederholen aller abgeschlossenen Transaktionen

Wenn mehrere Nutzer/Programme zur gleichen Zeit auf denselben Daten arbeiten, dann kann es zur Verletzung der operationalen Integrität kommen. Zur Sicherung der Ablaufintegrität gibt es verschiedene Gruppen von Verfahren, von denen drei kurz vorgestellt werden.

Beim pessimistischen oder sperrorientierten Verfahren wird davon ausgegangen, dass parallele laufende Transaktionen auf gleiche Daten eines Datenbestandes zugreifen. Um Konflikte zu vermeiden, werden diese Daten für andere Transaktionen gesperrt.

Das optimistische Verfahren geht zunächst davon aus, dass parallel laufende Transaktionen nicht zur selben Zeit auf die gleichen Daten zugreifen. Die Daten werden nicht gesperrt, sondern erst im weiteren Verlauf auf Konflikte überprüft. Im Falle einer Verletzung der operationalen Integrität werden die Transaktionen zurückgesetzt.

Um Konflikte zu erkennen, bekommen die Transaktionen beim Zeitstempelverfahren zu Beginn eine Zeitmarke. Beim Lesen eines Datenobjektes bekommt diese eine Lesezeitmarke und beim Schreiben eine Schreibzeitmarke. Durch einen Vergleich der unterschiedlichen Zeitmarken kann ermittelt werden, ob die Daten von einer parallel

laufenden Transaktion verändert wurden sind. Kommt es zu einem Konflikt, dann werden die Transaktionen zurückgesetzt und erneut gestartet.

Zur Sicherung der semantischen Integrität bieten DBMS einige Möglichkeiten, wie zum Beispiel:

- CHECK – Klauseln,
- Trigger,
- Entity-Integrität,
- Referentielle Integrität.

CHECK-Klauseln werden zum Beispiel bei der Erstellung von Tabellen verwendet, um den Wertebereich für Attribute einzuschränken. Die Aufnahme unsinniger Daten wird somit mit einer Fehlermeldung verweigert.

Trigger werden direkt in der Datenbank hinterlegt und automatisch ausgeführt, wenn Änderungen (INSERT, UPDATE, DELETE) in der Datenbank vorgenommen werden. Diese können vor (BEFORE) oder nach (AFTER) einer Änderung eines Datensatzes aufgerufen werden. Ein DELETE-Trigger reagiert beispielsweise auf einen DELETE-Befehl und führt dabei eine vorher festgelegte Befehlsfolge (weitere DELETE-Befehle) aus.

Die Entity-Integrität stellt sicher, dass jedes Entity einer Relation einen eindeutigen Schlüssel besitzt, dessen Attribut zu keinem Zeitpunkt einen NULL-Wert enthalten darf.

Besitzt eine Relation einen Fremdschlüssel, der auf einen Primärschlüssel einer anderen Relation verweist, dann muss jeder Wert des Fremdschlüssels gleich einem Wert des Primärschlüssels der anderen Relation sein, um die referentielle Integrität zu gewährleisten.

Zugriffsschutz

Der Zugriffsschutz ist eine Anforderung mit sehr hoher Priorität, da es sich um eine Standarddatenbank für die Anwendung in Endlager- und Sanierungsprojekten handelt, mithin eine sehr sensible Problematik betrifft. Es muss daher sichergestellt werden, dass nur berechtigte Personen Änderungen an der Datenbank vornehmen können. Die öffentliche Verfügbarkeit der Datenbank im Internet macht es notwendig, dass die

übertragenen Anmeldungsdaten mittels SSL (Secure Sockets Layer) verschlüsselt werden können.

Die Datenbank wird momentan von einem externen Hosting-Dienstleister bereitgestellt. Perspektivisch ist für eine garantierte Langzeitverfügbarkeit der Datenbank das Hosting bei einem der Projektpartner vorgesehen. Auch eine hohe durchschnittliche Verfügbarkeit und Sicherheit ist durch die entsprechenden Rechenzentren damit gesichert.

5.1.4 Benutzerkonten im THEREDA-Projekt

Der Zugriff auf Daten und Dateien unter www.thereda.de ist über unterschiedliche Mechanismen gesichert, hier wird das Konzept für Nutzerkonten auf PostgreSQL-Ebene vorgestellt. Daneben sind noch lokale Nutzerkonten auf dem THEREDA-Server selbst (deren Verwaltung erfolgt über das Programm PLESK) eingerichtet. Beim direkten Zugriff über das WWW (benötigt für das Joomla-Backend und von phpPgAdmin) sind zudem verschiedene Verzeichnisse über einen .htaccess Mechanismus gesichert, siehe dazu auch <http://de.wikipedia.org/wiki/Htaccess> und die dort aufgeführten Sekundärreferenzen.

Vorherrschendes Prinzip ist dabei auf allen Ebenen, so wenig Rechte wie möglich zu besitzen, aber natürlich hinreichend viele, um die jeweiligen Aufgaben erfüllen zu können. Nutzer, mit wohldefinierten Rechten und abgestuften Zugriff auf den Datenbestand, müssen verschiedenen Nutzergruppen zugeordnet werden,. Die Datenintegrität wird so über eine Beschränkung des Nutzerzugriffs auf qualifizierte und autorisierte Personen unterstützt.

Für Zugriffe auf die PostgreSQL Datenbank (bzw. deren Inhalte) werden die Nutzerrechte und -gruppen in sogenannten Roles organisiert. Eine Strukturierung der notwendigen Zugriffsmodi ergibt folgendes Bild:

- I) nur lesender Zugriff auf die eigentlichen Stoffdaten. Dies ermöglicht den späteren Zugang für externe Nutzer (welche sich aber zumindest registrieren lassen müssen) als auch den Datenabruf zur Synchronisation mit Eingabeprogrammen.
- II) lesender und schreibender Zugang auf die Datenbank für eine eingeschränkte Gruppe von Tabellen, und dort wiederum nur für selbst erstellte Datensätze.

- III) lesender und schreibender Zugang auf die Datenbank für alle Tabellen (vorhergehende Stufe plus weitere Tabellen), und die Datensätze aller Nutzer, zusätzlich Steuerung des Korntrollprozesses (Auditing Dateneingabe).
- IV) schreibender Zugriff auf die Objekte der Nutzerverwaltung (Access-Management).
- V) genereller Zugang auf alle Tabellen, Funktionen, Sequenzen und Views für die THEREDA-Administratoren.
- VI) vordefinierte Zugriffe durch postgres und root.

Entsprechende Roles wurden definiert und mit den Nutzerkennungen innerhalb der Internetpräsenz (Joomla!) synchronisiert.

5.1.5 RDBMS und SQL

Erster Schritt für die Umsetzung der Anforderungsanalyse war eine Entscheidung zum zu verwendenden Datenbankmodell. Unter einem Datenbankmodell versteht man das Konzept wie Daten in ein Datenbanksystem gespeichert werden und die Datenmanipulationen erfolgen. Es werden fünf hauptsächliche Datenbankmodelle unterschieden:

- Hierarchisches Datenbankmodell,
- Netzwerkdatenbankmodell,
- Objektorientiertes Datenbankmodell,
- Relationales Datenbankmodell,
- Objektrationales Datenbankmodell.

Das hierarchische Datenbankmodell und das Netzwerkdatenmodell sind die ältesten Datenbankmodelle und werden in der Praxis kaum noch eingesetzt. Die Gründe hierfür sind u. a. die sehr beschränkten Modellierungsmöglichkeiten beim hierarchischen Datenzbankmodell sowie die anspruchsvolle DDL (Data Definition Language) und DML (Data Manipulation Language) beim Netzwerkdatenmodell. Daher wurden diese beiden Datenbankmodelle für THEREDA nicht in Betracht gezogen.

Bei objektorientierten Datenbanken werden die Daten als Objekte im Sinn der Objektorientierung abgelegt. Jedes Objekt besitzt Attribute bzw. Eigenschaften, welche ein Objekt näher bezeichnen, zum Beispiel gehört die Molare Masse und das Symbol zu

dem Objekt Element. Die Datenbasis besteht aus einer Sammlung von Objekten, wobei jedes Objekt einen physischen Gegenstand, ein Konzept, eine Idee usw. repräsentiert. In anderen Datenbanksystemen werden die Daten satzorientiert (Netzwerk- und Hierarchisches Datenmodell) oder mengenorientiert (relationales Datenmodell) abgelegt. Einige Anforderungen an das objektorientierte Datenbankmodell sind:

- Unterstützung komplexer (zusammengesetzter) Objekte,
- Unterstützung von Objekttypen und Klassenbildung,
- Vererbung von Objekteigenschaften über die Klassenhierarchien,
- Identität des Objektes muss unabhängig sein,
- Schutz der Objekte durch Methoden, Zugriff nur über vorher definierte Schnittstellen.

Beim relationalen Datenbankmodell (Abb. 5.1) werden die Daten in Relationen (zweidimensionale Tabellen) gespeichert. Diese Tabellen werden über Schlüssel definiert (Primärschlüssel) und verknüpft (Fremdschlüssel). Die Beziehungen werden meistens über ein Entity-Relationship-Modell (Abb. 5.2) dargestellt.

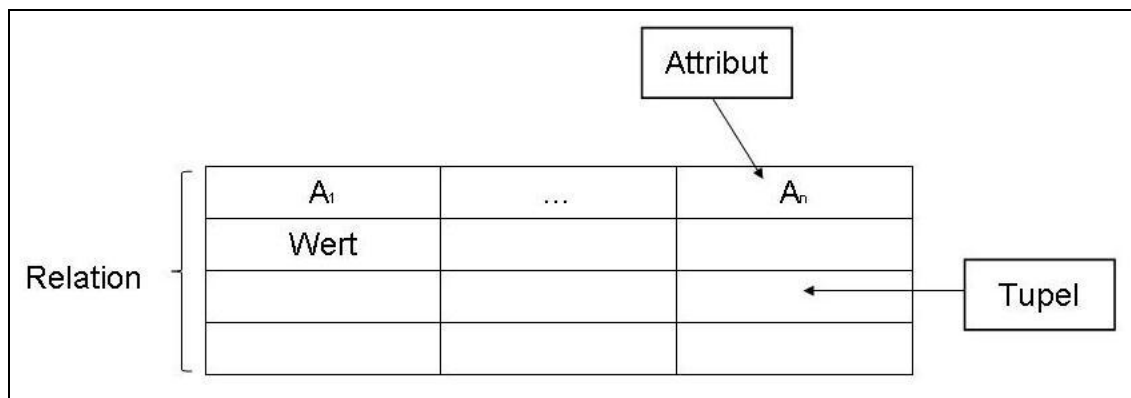


Abb. 5.1 Relationales Datenmodell

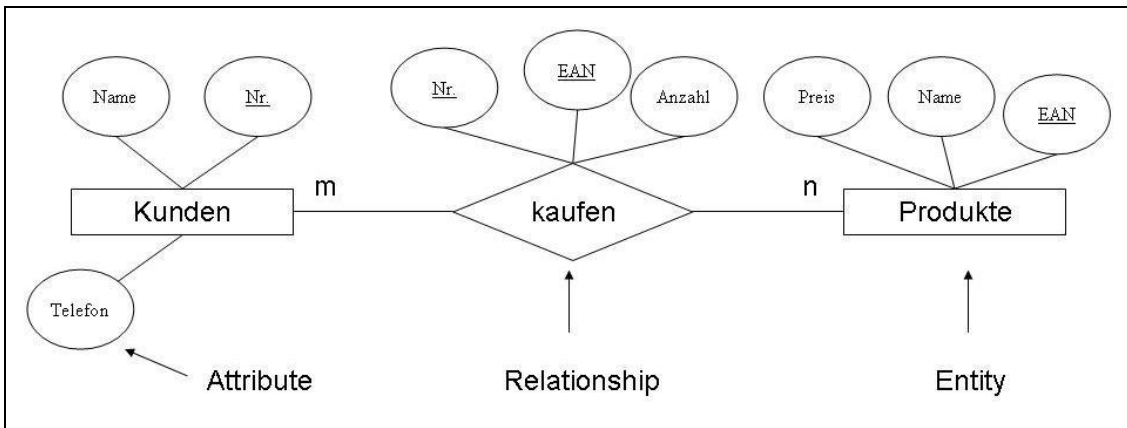


Abb. 5.2 Entity-Relationship-Modell

Das relationale Datenbankmodell ist einfach zu verstehen und mit SQL hat sich ein Sprachstandard für DDL und DML weitgehend durchgesetzt. Der Performancenachteil gegenüber dem hierarchischen Datenbankmodell hat sich inzwischen durch die Verbesserung der Leistungsmerkmale moderner Rechnersystem relativiert. Deswegen ist das relationale Datenbankmodell das heute am häufigsten verwendete Modell.

Das objektrationale Datenbankmodell ist ein Bindeglied zwischen dem relationalen und dem objektorientierten Datenbankmodell. Ziel ist es, das erfolgreiche relationale Datenbankmodell mit den Vorteilen des objektorientierten zu verbinden und dabei die Kompatibilität zum relationalen Datenbankmodell zu bewahren. Objektrelationale DBMS erweitern das relationale Datenbankmodell um die Fähigkeit Daten objektorientiert zu modellieren. Der SQL:99 Standard wurde um objektorientierte Funktionalitäten erweitert, deswegen können die Anbieter ihre DBMS zu objektrationalen DBMS ausbauen.

Beim THEREDA-Projekt wurde festgelegt, dass eine relationale Datenbank zum Einsatz kommen soll, weil dies das beste Aufwand-Nutzen-Verhältnis verspricht.

5.1.6 Hosting

Die Datenbank wird von einem externen Hoster betreut. Technisch gesehen ist www.thereda.de auf einem Server mit physisch eigenständiger Hardware (AMD Phenom 9650 Quadcore 4 x 1,2 GHz, 4 GB RAM, 500 GB HD) installiert (IP: 212.12.114.170), betrieben von der Firma LINEAS Informationstechnik GmbH. Das installierte Betriebssystem ist ein OpenSuse Linux 11.1 mit Kernel-Version 2.6.

Für die direkte Manipulation an Dateistrukturen oder Dateien ist das Einloggen als Nutzer (welche zuvor mittels Plesk eingerichtet sein müssen) auf dem System notwendig. Dazu können die Programme „putty“ bzw. „plink“ genutzt werden, welches freie SSH- und Telnet-Clients für Microsoft Windows und Unix sind, siehe dazu <http://www.chiark.greenend.org.uk/~sgtatham/putty/>. Dabei wird „plink“ über eine Batch-Datei „thereda.bat“ gesteuert, welche weitere notwendige Parameter zum Programmaufruf bereitstellt. Das sich dann öffnende DOS-Fenster hat allerdings Probleme mit der korrekten Zeichendarstellung, daher wird für Arbeiten auf der Konsole der Zugang über „putty“ favorisiert. Putty ist interaktiv, es muss nur der Servername und der Port 2222 eingegeben werden (connection type SSH ist voreingestellt), Nutzer und Passwort werden dann in der sich öffnenden DOS-Box abgefragt.

Ein weiteres Programm zum direkten Zugriff auf den Server ist „WinSCP“, mit einer dem Windows Explorer nachempfundenen grafischen Oberfläche, siehe dazu <http://winscp.net/>. Insbesondere die Möglichkeiten zum Dateitransfer und zum Editieren von Quellcode-Dateien sind hier nützlich.

5.1.7 Zugriff auf die Daten in PostgreSQL

Beim Zugriff über das WWW sind verschiedene Verzeichnisse über einen .htaccess Mechanismus gesichert. Der Zugang kann auf unterschiedliche Weise geschehen.

Eine verbreitete und einfache Variante ist der Zugang mittels phpPgAdmin. PhpPgAdmin muss nicht lokal installiert werden, sondern lediglich auf dem Server verfügbar sein (mit Stand vom 11. September 2009 installierte Version: 4.2.2), der Zugriff erfolgt mittels beliebigem WWW-Browser über <http://www.thereda.de/phpPgAdmin/>. Zuerst muss hier der Zugang zum mittels .htaccess geschützten Verzeichnis von phpPgAdmin erlangt werden. Danach ist durch Anklicken von PostgreSQL (linkes Navigationsmenü in phpPgAdmin) der direkte Zugriff auf die Datenbanken möglich, zu den verfügbaren Nutzerkennungen (Roles) siehe Kapitel 5.1.4.

Voraussetzung für den Zugriff ist, dass in der Konfigurationsdatei `pg_hba.conf` der Zugriff für alle externen Hosts mittels „md5“ (Verschlüsselung der Passwort-Übertragung) eingestellt wird. Anschließend muss PostgreSQL neu gestartet werden, um diese Änderungen mitzubekommen.

Eine weitere Zugriffsvariante ist die Nutzung der Software pgAdmin III. PgAdmin III muss separat auf dem lokalen PC installiert sein, die momentan von den Entwicklern verfügbare Version ist 1.10 (Stand vom 18. September 2009), der Download ist über <http://www.pgadmin.org/> möglich. Serverseitig muss der Zugang für externe IP-Adressen explizit gestattet werden. Für den konkreten Zugriff ist zunächst die Datei „thereda.bat“ (siehe vorhergehender Abschnitt) auszuführen, das DOS-Fenster muss während der ganzen Sitzung geöffnet bleiben. Anschließend kann pgAdmin III aufgerufen und über „Datei → Server hinzufügen“ ein neuer Server definiert werden.

Schließlich ist noch der Zugang über die Kommandozeile (Remote) möglich. Wie weiter oben beschrieben ist zunächst über „putty“ der Zugang zum Server herzustellen. Anschließend kann auf der Kommandozeile der Befehl „psql“ genutzt werden:

```
#> psql -d thereda -U NUTZER -W
```

wobei NUTZER aus den gültigen Nutzern auszuwählen ist, das zugehörige Passwort wird vom System abgefragt. Eine Übersicht zu allen gültigen Aufrufoptionen erhält man mittels:

```
#> psql --help
```

5.1.8 Nutzerschnittstelle zum Internet

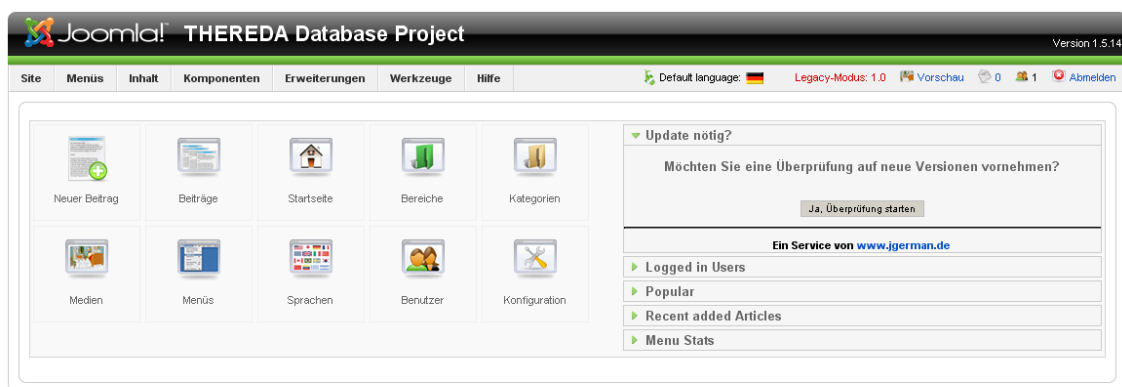
Dieser Abschnitt beschreibt die Einbindung des PostgreSQL-Client in das Web-Content-Management-System (WCMS) Joomla. Ein WCMS ist ein Anwendungsprogramm, welches die Bearbeitung, Verwaltung und die Publikation von Webinhalten und Informationen ermöglicht. Die wichtigsten Eigenschaften eines WCMS sind:

- Inhalt (Content) und Design der Seiten werden getrennt verwaltet.
- Alle Informationen werden in einer Datenbank gespeichert.
- Die Verwaltung erfolgt meist über Web-Interfaces, wo keine Client-Software benötigt wird.
- Nutzer- und Rechtemanagement,
- Zahlreiche Erweiterungsmöglichkeiten (Foren, Umfragen, Shops).

Aus den Eigenschaften lassen sich die wesentlichen Vorteile eines WCMS ableiten. Inhalt und Design werden getrennt verwaltet, somit sind die Beiträge aller Autoren in einem einheitlichen Design. Durch die Speicherung der Inhalte in einer Datenbank können die Inhalte an verschiedenen Stellen wiederverwendet werden und für verschiedene Medien (Webbrowser, Mobiltelefon, Druck) adäquat formatiert werden. Die Verwaltung des CMS erfolgt über ein Web-Interface (Abb. 5.3), sodass man überall und zu jeder Zeit daran arbeiten kann. Autoren, die durch das Nutzer- und Rechtemanagement angelegt werden, benötigen keine HTML-Kenntnisse. Sie können ihre Beiträge in einen über das Web-Interface bereitgestellten Texteditor eingeben und auf der Homepage veröffentlichen. Diese Veröffentlichungen können zeitgenau gesteuert werden. Das heißt, dass der Inhalt schon vorher eingeben werden kann und dann zum eingestellten Datum/Uhrzeit veröffentlicht wird.

Der Zugriff auf Daten und Dateien unter www.thereda.de ist über unterschiedliche Mechanismen gesichert, je nach Aufgabe sind daher völlig verschiedene Zugriffsmodi erforderlich.

Joomla! ist ein Open Source WCMS, welches auf <http://www.joomla.org> unter der General Public License zum Download angeboten wird. Joomla zeichnet sich durch seine große Community und den daraus folgenden meist kostenlosen Erweiterungen (Komponenten, Templates) aus. Um Joomla! installieren zu können, müssen auf dem Webserver Apache, PHP sowie MySQL laufen. Die Programmdateien werden einfach über ein FTP-Programm auf den Webserver kopiert und anschließend die mitgelieferte Installationsroutine im Webbrowser aufgerufen. Das THEREDA Verbundprojekt hat sich auf Grund der Eigenschaften/Vorteile und der geringen Systemvoraussetzungen entschieden, Joomla! für ihren Webauftritt zu verwenden.



Joomla! ist freie, unter der GNU/GPL-Lizenz veröffentlichte Software.

Abb. 5.3 Web-Interface Backend

Die WWW-Präsenz von www.thereda.de (mit den Aliassen www.thereda.eu und www.thereda.com) erlaubt das Einbinden neuer Dateien. Neu eingefügte Dateien erhalten die Nutzerkennung/Gruppenkennung „thereda“/„psacIn“, falls sie über Joomla! oder den direkten Account auf dem thereda-Server erstellt/kopiert wurden.

Der normale Zugang zu Joomla! erfolgt über das Frontend (ggfs. nach Anmeldung, dann gibt es auch Zugriff auf das Intranet) direkt im Browser. Dabei erfolgt nach einer voreingestellten Zeit ohne Aktivität ein automatisches Logout.

Der Zugang zum Joomla!-Backend für administrative Aufgaben erfolgt mit separater Anmeldung über www.thereda.de/administrator. Auch hier erfolgt nach einer voreingestellten Zeit ohne Aktivität ein automatisches Logout.

Über Joomla! ist auch ein lesender Zugriff direkt auf die Datenbank mittels PHP-Skripten möglich, siehe dazu den Menüpunkt „THEREDA interaktiv → Einzeldatenabfrage“ in www.thereda.de.

Die verschiedenen Zugänge zu Joomla! sind derzeit wie folgt über Benutzergruppen definiert (Anmeldung über das Frontend):

1. Standard: Zugriff auf öffentliche Seite für jedermann.
2. Registered: Zugang zum privilegierten Bereich nach Anmeldung (Passwort wird mit separater Email verschickt), ermöglicht das Lesen zusätzlicher Dokumente und Abfragen von Daten.
3. Editor: Zugang zum Intranet und Lesen interner Dokumente für THEREDA-Mitglieder (Anmeldung mit Passwort), Lesen und Schreiben von Inhalten.

Alle THEREDA-Mitglieder haben Editor-Status.

Im Backend (www.thereda.de/administrator/) sind momentan zwei Benutzergruppen besetzt:

1. Administrator: inhaltliche Funktionen (Freigaben, Sektionen, Kategorien; Menüs, Medien), Benutzerverwaltung, Verwendung und Installation von Modulen, Mambots und Komponenten.
2. Superadministrator: alle Rechte (z. B. Zugriff auf Templates und globale Einstellungen).

Die Zugriffsrechte werden für jeden Menüpunkt im Backend separat eingestellt.

Der direkte Zugriff über WWW-Browser auf PHP-Dateien ist durch entsprechenden PHP-Code in allen Dateien verhindert. Der direkte Zugang zu den Verzeichnissen mit Dokumenten ist mittels .htaccess blockiert, ein (differenzierter) Zugriff über Joomla! funktioniert trotzdem.

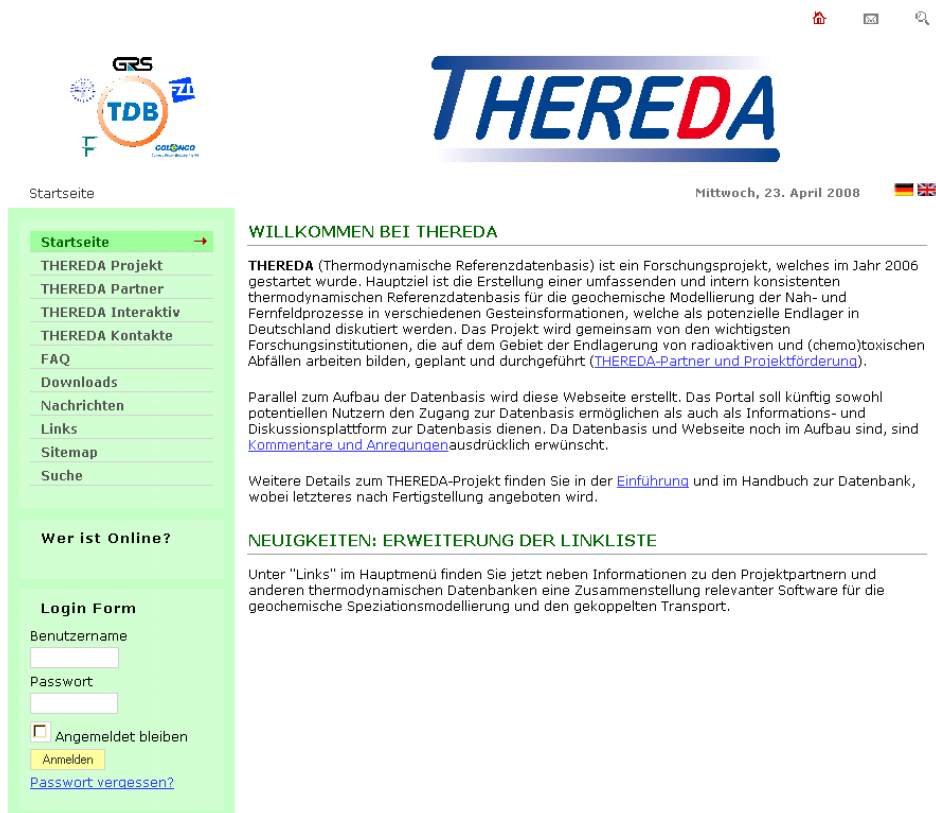


Abb. 5.4 Web-Interface Frontend

5.2 Interne Datenbankstruktur

Das Datenmodell wurde in der ersten Projektphase von THEREDA in Zusammenarbeit des FZ Dresden-Rossendorf und der GRS Braunschweig entwickelt, es ist momentan als Entity-Relationship-Modell in der Software Toad Data Modeller (TDM - Version 2, Quest Software, Inc., Aliso Viejo, Cal., USA) implementiert, welche den Export in derzeit 17 verschiedene DBMS (teilweise mit weiteren Unterversionen) gestattet. Toad Data Modeller ermöglicht im Fall von PostgreSQL zudem die automatische Erstellung

von Funktionen zur Sicherung, der vom Nutzer zuvor definierten referentiellen Integrität.

Die Einhaltung des Standard SQL:99 ist auch in den neuesten Versionen von PostgreSQL noch nicht 100 % gewährleistet. Um jedoch zukünftige Konflikte mit Vorgaben der verschiedenen SQL-Standards möglichst klein zu halten, werden bei der konkreten Umsetzung der THEREDA-Datenbank in PostgreSQL unbedingt jegliche speziellen, nicht standard-konformen Erweiterungen vermieden.

Wie bereits zuvor dargelegt, lassen sich die Inhalte und damit die Gesamtfunktionalität der Datenbank grob in verschiedene Kategorien gliedern, nachfolgend nach Relevanz und Umfang geordnet:

- grundlegende physiko-chemische Daten,
- numerische Werte der chemischen Stoffdaten und zugehörigen Reaktionsgleichungen,
- numerische Werte der Parameter für die Wechselwirkungen zwischen Ionen oder Festphasen,
- bibliographische Informationen,
- „Hilfsdaten“ und Metadaten.

Die nachfolgende Detailbeschreibung des Datenmodells folgt weitestgehend diesem Prinzip. Zuvor werden noch die wichtigsten in THEREDA auftretenden Feldtypen aufgelistet (Tab. 5.3) und Konventionen zur Datenmodell-Beschreibung (inklusive Farbkodierung für die Abbildungen) benannt. Es existiert zudem eine separate technische Dokumentation zu allen Datenbank-Internas, welche laufend fortgeschrieben wird und für Berechtigte ebenfalls über das Joomla! – Interface zugänglich ist.

5.2.1 Datentypen und Attribute

Tab. 5.3 Feldtypen in THEREDA. Mit * markierte Felder werden durch das DBMS automatisch erzeugt.

Feldtyp	Beschreibung
Varchar(<i>n</i>)	Eine Folge von maximal <i>n</i> Zeichen (alphanumerisch und Zwischenraum)
Timestamp*	Sowohl für Datum und Zeit genutzt, im Format: yyyy.mm.dd hh:mm:ss, z. B. 1999-01-08 04:05:06.
Numeric	Fließkommazahl
Smallint	Kleine Integerzahl: -32768 bis +32767
Boolean	Logische Variable: "wahr" oder "falsch"
Serial*	Automatischer Integerzähler: 1 bis 2147483647
Text	Zeichenkette mit variabler, unbegrenzter Länge

In vielen Tabellen sind Felder für allgemeine Attribute vorhanden, welche entweder Beziehungen zu anderen Tabellen knüpfen oder spezifische Meta-Informationen speichern. Die für die jeweiligen Attribute für Beziehungen zuliefernden Tabellen (Auswahllisten) sind in den nachfolgenden Datenmodellen nicht noch einmal separat erklärt.

1. Beziehungen:

- UncType: Art der Fehlerverteilung bei numerischen Werten
- Reference: Bibliographische Referenz
- Editor: Name des letzten Bearbeiters eines Datensatzes
- DataClass: Klasse des chemischen Experimentes, welches den Datenwert lieferte
- DataQuality: Qualitätsstufe eines experimentellen Wertes
- DataSource: Typ der bibliographischen Referenz für experimentelle Werte

- TPFunc: Term für die Beschreibung von Temperatur- und Druckabhängigkeit eines Datensatzes

2. Spezifische Attribute:

- Description, Remark: Allgemeine, zusätzliche Beschreibungen und Kommentare zu Datensätzen
- DBDateTime: Datumsstempel der letzten Änderung an einem Datensatz

5.2.2 Tabellen, Beziehungen und Abhängigkeiten

Die Farbkodierung in den nachfolgenden Abbildungen bedeutet:

- Grau: optionales Attribut
- Schwarz: notwendiges Attribut, darf nicht NULL sein
- Blau: Fremdschlüssel
- Rot: Primärschlüssel
- Grün: Gleichzeitig Fremd- und Primärschlüssel

Unterhalb der einzelnen Datenmodell-Grafiken sind alle jeweils relevanten Tabellen aufgeführt, sofern diese nicht bereits zuvor genannt wurden. Für eine Reihe von Tabellen ist umfangreiches chemisches Sachwissen notwendig, welches hier leider nicht explizit dargestellt werden kann. Weitere Grundlagen des dargestellten Datenmodells beruhen vorrangig auf chemischen Sachverhalten und wurden außerhalb dieser Diplomarbeit durch Kooperationspartner entwickelt. Daher erfolgt die Darstellung des Datenmodells für THEREDA hier in verkürzter Form. Insbesondere werden die speziellen Datenmodelle für die Bildung von in sich konsistenten Datensets und jeweilige Gültigkeitsgrenzen hier nicht dargestellt. Bei Interesse können ausgiebige Erläuterungen in THEREDA-Handbuch nachgeschlagen werden, welches im Downloadbereich von <http://www.thereda.de> zu finden ist.

5.2.3 Detailliertes Datenmodell für die grundlegenden Daten

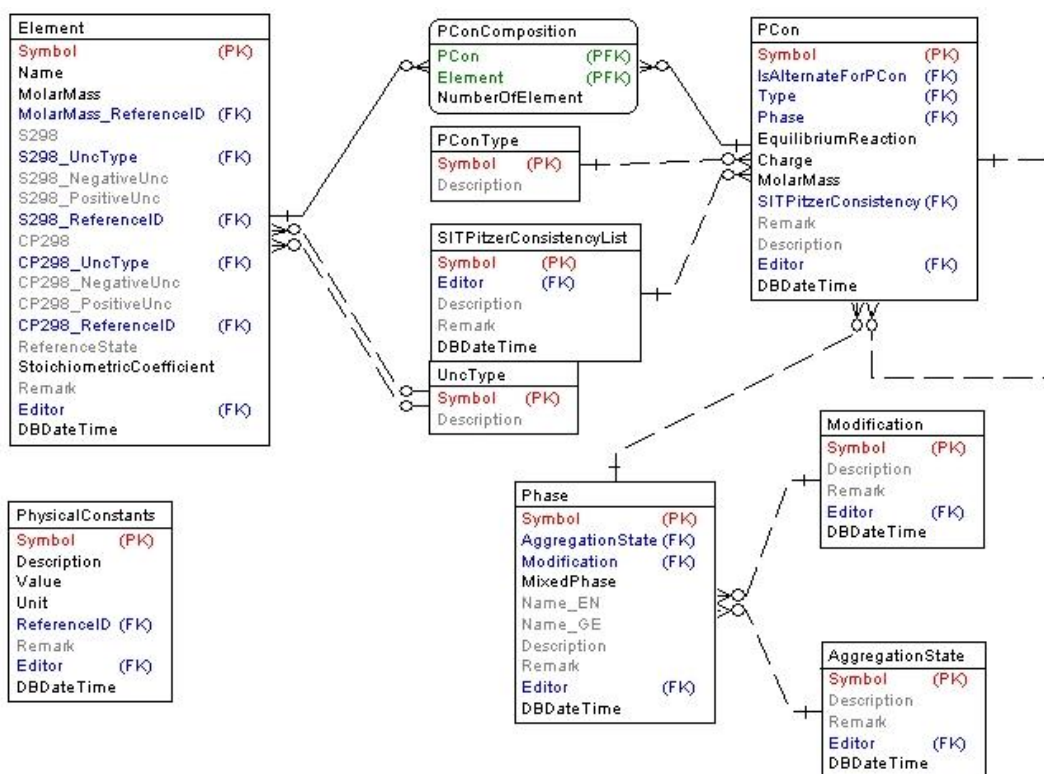


Abb. 5.5 Datenmodell der Basisdaten

Die folgenden Tabellen sind hierbei relevant:

- Physical Constants – allgemeine physikalische Naturkonstanten,
- Element – Periodensystem der chemischen Elemente,
- Phase – in sich abgeschlossene chemische Phase,
- AggregationState – Aggregatzustand,
- Modification – Modifikationsform fester Phasen,
- PCon – Komponenten einer Phase,
- PConComposition – Zusammensetzung einer Phase,
- PConType – Art einer Phasenkomponente,
- SITPitzerConsistencyList – Konsistenzkriterium bei hochsalinaren Lösungen.

5.2.4 Detailliertes Datenmodell für chemische Stoffdaten und zugehörige Reaktionsgleichungen

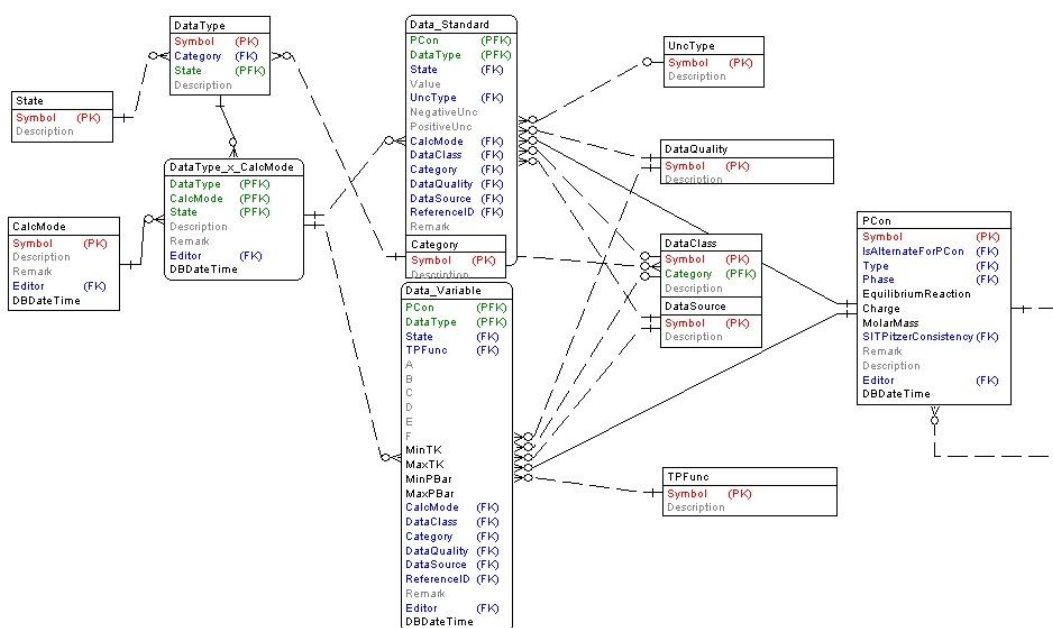


Abb. 5.6 Datenmodell der chemischen Stoffdaten

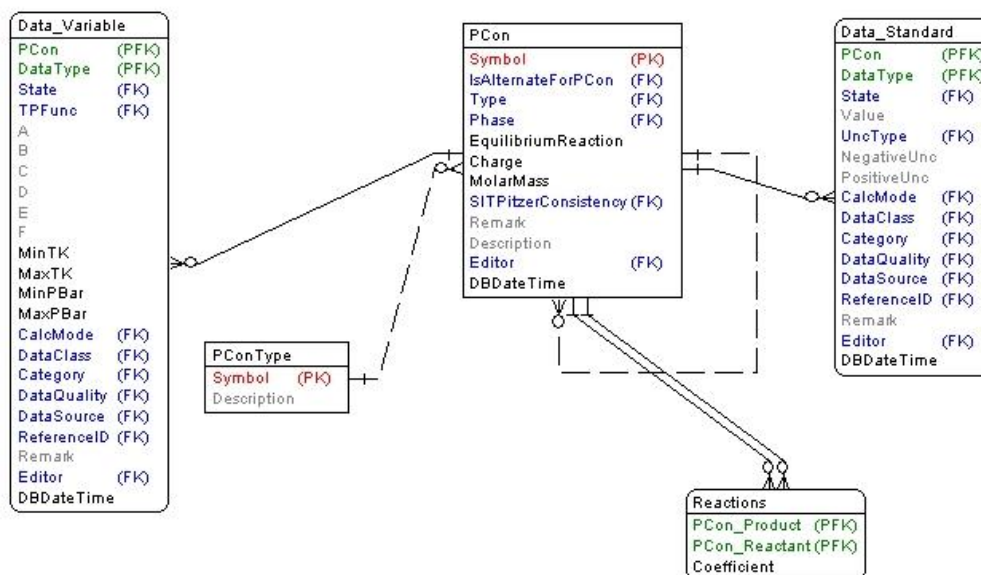


Abb. 5.7 Datenmodell zur Beschreibung chemischer Reaktionsgleichungen

Die folgenden Tabellen sind hierbei relevant:

- DataStandard – Stoffdaten bei Standardbedingungen (25 °C, 1 bar),

- DataVariable – Stoffdaten bei Nicht-Standardbedingungen,
- DataType – Art der Stoffdaten,
- CalcMode – Art der Berechnung bei intern abgeleiteten Daten,
- DataType_x_CalcMode – Liste der erlaubten Kombinationen von DataType und CalcMode,
- State – gibt an, ob Datenwert für Standardbedingungen gültig ist oder nicht,
- Reactions – Liste der Reaktionspartner einer chemischen Reaktion,
- Category – gibt an, ob eine Bildungsreaktion vorliegt oder nicht.

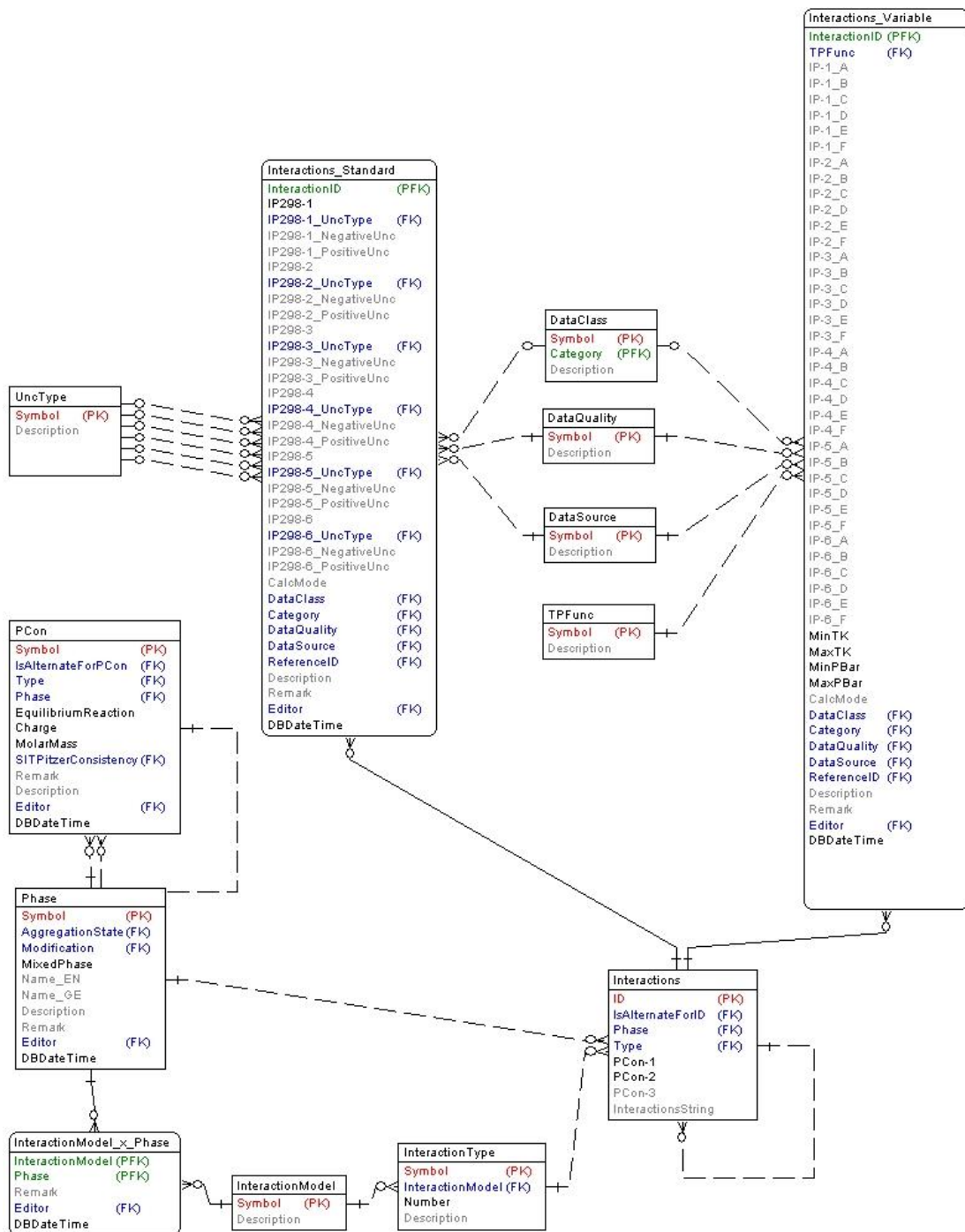


Abb. 5.8 Datenmodell zur Beschreibung von Wechselwirkungen

Die folgenden Tabellen sind hierbei relevant:

- Interactions_Standard - Wechselwirkungsparameter bei Standardbedingungen (25 °C, 1 bar),
- Interactions_Variable - Wechselwirkungsparameter bei Nicht-Standardbedingungen,

- Interactions – definiert Art und Beteiligte einer Wechselwirkung,
- InteractionType – Art des Wechselwirkungsparameters,
- InteractionModel – Liste erlaubter Wechselwirkungsmodelle,
- InteractionModel_x_Phase – Liste erlaubter Kombinationen von Wechselwirkungsmodellen und Phasen.

5.2.5 Detailliertes Datenmodell für bibliographische Informationen

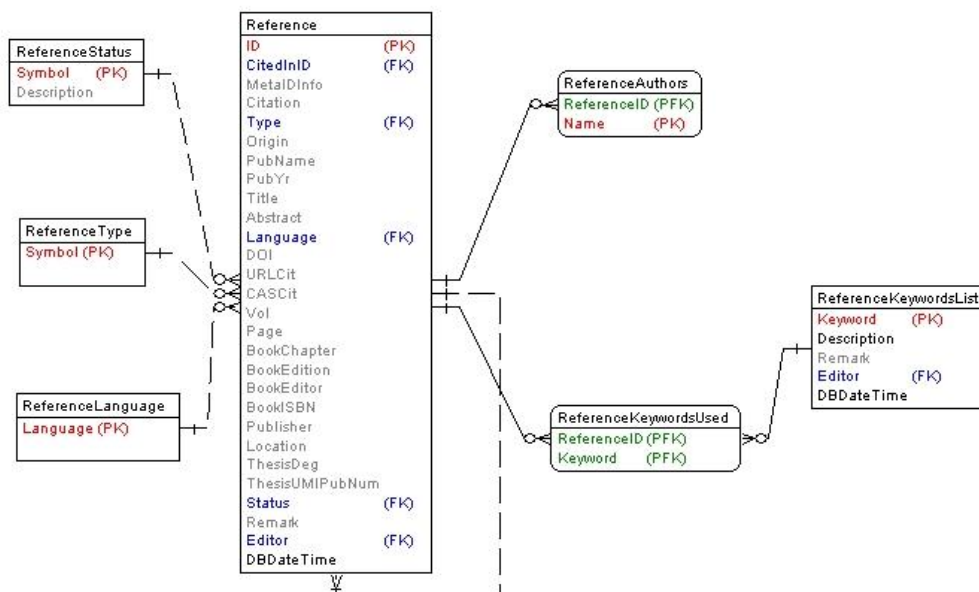


Abb. 5.9 Datenmodell für bibliographische Informationen

Die folgenden Tabellen sind hierbei relevant:

- Reference – detaillierte bibliographische Beschreibung einer Referenz (zitierfähige Publikation),
- ReferenceAuthors – Liste der Autoren einer Publikation,
- ReferenceKeywordsList – Liste aller erlaubten, vordefinierten Schlagworte,
- ReferenceKeywordsUsed – Liste weiterer Schlagworte, die durch Nutzer erweitert werden kann,
- ReferenceStatus – Form der physischen Speicherung einer Literaturstelle/Kopie,

- ReferenceType – Art der Publikation (Buch, Report, Zeitschrift etc.),
- ReferenceLanguage – Sprache, in der die Publikation vorliegt,
- Implementierung.

Ein erster Schritt für die Umsetzung des Datenmodells für THEREDA in PostgreSQL war das Aufsetzen einer kompletten DBMS-Umgebung auf dem Host. Es wurde nach einem kompletten Upgrade im August 2009 die folgende Kombination installiert: Apache Webserver in der Version 2.2.10, PHP als Skriptsprache in der Version 5.2.9, PostgreSQL in der Version 8.3.7, sowie phpPgAdmin in Version 4.2.2. Der Fernzugriff für Wartung und Datenpflege ist über PuTTY und WinSCP möglich, dazu sind auf den Nutzerclients jeweils lokale Installationen notwendig. Zukünftig wird der Zugriff auf die Datenbank THEREDA über ein WWW-Interface erfolgen, welches PHP-basiert ist und in eine Internetpräsenz unter www.thereda.de eingebettet werden soll.

Nach Bereitstellung einer arbeitsfähigen Software-Umgebung waren in einem mehrstufigen Prozess Verfeinerungen des Konzeptes auf abstrakter Ebene (TDM) notwendig. Parallel dazu mussten eine ganze Reihe von DB-Variablen umbenannt werden, welche im ersten Entwurf z. B. noch geschützte Begriffe etc. darstellten. Ebenso musste noch die Vergabe von Defaultwerten und von Datums-/Zeitwerten angepasst werden. Ein wesentlicher Aspekt war schließlich die Bereitstellung von Funktionen und Triggern in der PostgreSQL-Programmiersprache PL/pgSQL. PL/pgSQL ist eine ladbare prozedurale Sprache für das PostgreSQL-Datenbanksystem. Die Entwickler von PL/pgSQL hatten das Ziel, eine Programmiersprache für PostgreSQL zu erstellen, die:

- verwendet werden kann, um Funktionen und Triggerprozeduren zu schreiben,
- Kontrollstrukturen zur Sprache SQL hinzufügt,
- komplexe Berechnungen ausführen kann,
- alle benutzerdefinierten Typen, Funktionen und Operatoren zur Verfügung hat.
- Datenverarbeitung.

5.2.6 Interne Berechnungen

Grundsätzlich können alle in THEREDA eingetragenen Daten in die Kategorien "Entered" oder "Calculated" eingeteilt werden. Daten der Kategorie "Entered" wurden von

einem Editor eingeben und werden, außer natürlich durch den Editor selbst, nicht mehr verändert. Die numerischen Werte von Daten der Kategorie "Calculated" werden vom Editor nicht eingegeben. Stattdessen legt der Editor fest, wie der betreffende Wert aus anderen in THEREDA eingegeben Werten berechnet werden soll. Solche Werte werden als "intern berechnet" (internally calculated) bezeichnet.

Interne Berechnungen folgen in THEREDA einem festgelegten Schema, das in Abb. 5.10 dargestellt ist. Interne Berechnungen sind ein zentrales Element der Qualitätssicherung in THEREDA, da sie für eine interne Datenkonsistenz sorgen. Zudem ersparen sie dem Editor eine Unmenge an Arbeit, insbesondere dann, wenn zuvor eingetragene Daten geändert und von diesen abhängige Daten intern berechnet werden.

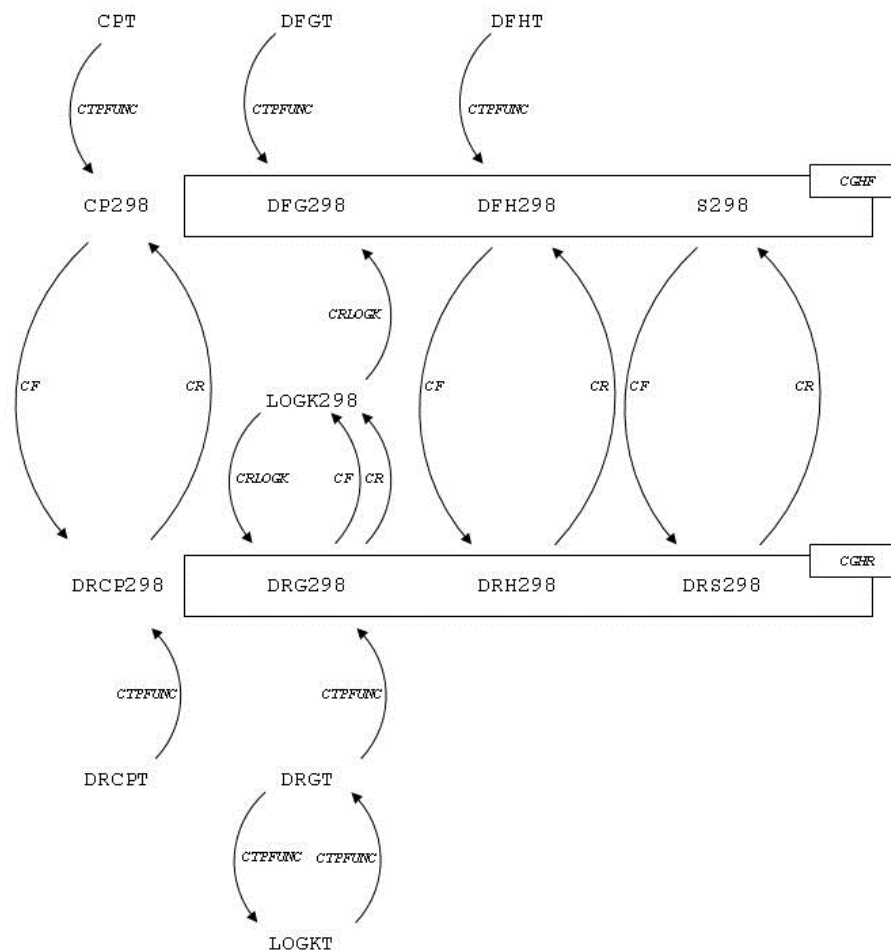


Abb. 5.10 Umrechnungsschritte zwischen den einzelnen Datentypen in THEREDA

Die Festlegung auf ein Berechnungsschema thermodynamischer Daten impliziert, dass für einen gegebenen Datentyp nur bestimmte Berechnungswege zur Verfügung ste-

hen. Im Einzelfall kann dies bedeuten, dass eine Abfolge von internen Berechnungen notwendig ist, um von einem (eingetragenen) Datentyp zu einem andere (intern berechneten) zu gelangen.

Wechselwirkungskoeffizienten sind in der Abbildung nicht dargestellt. Übliche interne Berechnungswege stellen die Berechnung von Werten für 25°C aus Temperaturfunktionen und die Konvertierung von Temperaturfunktionen dar.

5.2.7 Ein- und Ausgabemöglichkeiten (Client-Konzept)

Das Einfügen und Abfragen der Daten von der THEREDA Datenbank erfolgt auf unterschiedliche Art und Weise. Daten werden momentan über MS Excel-Dateien, später dann über ein Web-Interface eingegeben. Die Abfragen werden hingegen vollständig über ein Web-Interface gestaltet. Des Weiteren sollen in regelmäßigen Abständen ausgewählte Daten in einer neu generierten Datenbank zum Download angeboten werden. Hier erfolgt lediglich ein kurzer Abriss der prinzipiellen Herangehensweise, zu Details siehe Kapitel 6 und 7.

Die Datenabfrage und Dateneingabe, die über das Web-Interface (Skriptsprache PHP) erfolgt, wird in das WCMS Joomla integriert. Joomla speichert jeglichen Content als HTML ab (der eingegebene Code wird als ganz normaler Text angezeigt), so dass der eingegebene PHP-Code nicht vom Webserver verarbeitet wird. Von daher muss der PHP-Code in eine extra PHP-Datei auf dem Server abgelegt werden und dann mit der Komponente Wrapper in Joomla integriert werden. Die PHP-Datei kann allerdings nicht über das Web-Interface von Joomla bearbeitet werden. Zur Bearbeitung der PHP-Datei werden ein SCP-Client (z. B. WinSCP) und ein Editor (z. B. Notepad++) benötigt.

Nicht jeder Nutzer soll Eintragungen in die Datenbank vornehmen können. Um dies zu gewährleisten, kann die Nutzer- und Rechteverwaltung von Joomla benutzt werden. Joomla erlaubt es Inhalte (Datenbankeingaben) vor nicht registrierten Nutzern zu verbergen. Weitere Autorisierungen können über .htaccess-Dateien und manuelle Anmeldung an die PostgreSQL-Datenbank realisiert werden.

5.2.8 Daten-Backup und -spiegelung

Um die Daten vor Verlust zu schützen, sollte regelmäßig eine Datensicherung (engl. Backup) durchgeführt werden. Mithilfe der Backups wird ein konsistenter Datenbankzustand zu einer bestimmten Zeit gesichert. Die darauf folgenden Änderungen am Datenbestand werden in Protokolldateien dokumentiert.

Im Falle eines Systemausfalls wird der in den Backupdateien gespeicherte konsistente Zustand durch einen Recovery-Prozess wiederhergestellt. Anschließend werden die in den Protokolldateien dokumentierten Änderungen am Datenbestand eingespielt, um den Zustand vor dem Systemausfall zu rekonstruieren. Dabei kann man die Backups nach komplettem, partiellem oder inkrementellem sowie zwischen Online- und Offline-Backup unterscheiden.

Komplettes Backup

Mittels eines kompletten Backups sichert man ein System zu einem bestimmten Zeitpunkt mit allen Daten. Kommt es zu einem Systemausfall, so ist der administrative Aufwand für die Wiederherstellung minimal. Nachteilig ist jedoch, dass komplette Backups je nach Systemgröße sehr lange dauern können. Des Weiteren wird vergleichsweise viel Speicherplatz auf dem Sicherungsmedium benötigt.

Partielles Backup

Im Gegensatz zu einem kompletten Backup werden bei einem partiellen Backup nur bestimmte Daten gesichert. Dadurch kann man den Umfang der Sicherung an die jeweiligen Bedürfnisse anpassen, was zu einer Verringerung sowohl des zeitliche Aufwands als auch des Speicherplatzbedarfs führt. Dies ermöglicht aber vor allem, zu unterschiedlichen Zeitpunkten unterschiedliche Systemabbilder zu erstellen. Bei der Wiederherstellung ist hingegen ein größerer administrativer Aufwand notwendig. So müssen nach dem Wiederherstellen eines partiell gesicherten Systems ggf. weitere Daten selektiv aus anderen Backups wiederhergestellt werden.

Inkrementelles Backup

Ein inkrementelles Backup baut auf einem kompletten Backup auf. Es werden zu einem bestimmten Zeitpunkt nur die Daten gesichert, welche seit der letzten Sicherung verändert wurden. Diese letzte Sicherung kann entweder ein komplettes Backup oder

aber das letzte inkrementelle Sicherung sein. Der Vorteil von dieser Backupart ist, dass jedes nach dem kompletten Backup erstellte inkrementelle Backup wesentlich weniger Speicherplatz und Zeit benötigt. Andererseits bedeutet diese Vorgehensweise, dass um eine Systemwiederherstellung durchzuführen, das letzte komplette und alle danach erstellten inkrementellen Backups wieder eingespielt werden müssen.

Online- und Offline-Backup

Bei einem Online-Backup wird während des laufenden Betriebs der Datenbank eine Momentaufnahme gesichert. Dabei sollte beachtet werden, dass diese Backups zu Zeitpunkten erstellt werden, in denen nur mit geringen Datenbankaktionen gerechnet wird. Ansonsten ist ein erhöhter Aufwand bei der Wiederherstellung notwendig.

Offline-Backups werden dagegen erstellt, wenn die Datenbank heruntergefahren wurde. Dadurch wird sichergestellt, dass zum Zeitpunkt der Backuperstellung keine Datenbankaktionen durchgeführt werden. Dies führt aber dazu, dass zu diesem Zeitpunkt die Datenbank nicht mehr erreichbar ist, was die Benutzbarkeit einschränkt.

Momentan sind zur Datensicherheit und für einen Verlustfall drei verschiedene Backupvarianten eingerichtet. Dies erfolgt zudem auf zwei räumlich getrennten Backup-FTP-Servern.

A) Server-Backup über Plesk

Hier wird die komplette Serverkonfiguration inklusive aller angelegten Webseiten, Datenbanken und Einstellungen dazu gesichert. Falls ein Hardware-Fehler der Festplatte auftritt, kann so der Server am einfachsten wieder hergestellt werden. Das Server-Backup wird wöchentlich jeden Sonntag um 02:11 Uhr angelegt und auf den Backup-FTP-Server von LINEAS hochgeladen. Es werden max. 10 Backups aufgehoben. Es kann also auf einen Zeitraum von max. 10 Wochen zurückgegriffen werden. Alle Einstellungen werden über die Adminoberfläche Plesk auf dem THEREDA-Server vorgenommen. Die Wiederherstellung geschieht ebenfalls über Plesk. Falls der Server neu aufgesetzt wird, sollte die Backup-Datei manuell auf den Server gespielt werden (über die Kommandozeile uner Nutzung z. B. von Putty).

B) Thereda-Backup über Plesk

Hier wird alles gesichert was im Plesk unter dem Benutzer thereda angelegt ist. Dies beinhaltet insbesondere die komplette Website, alle Dokumente/Downloads, Email-Einstellungen, die Mysql-Datenbank (Joomla!) und die PostgreSQL-Datenbank. Dieses Backup kann auch verwendet werden, falls THEREDA auf einen neuen Server umziehen sollte. Das Server-Backup wird täglich um 03:23 Uhr angelegt und auf den Backup-FTP-Server von LINEAS hochgeladen. Es werden max. 30 Backups aufgehoben. Es kann also auf einen Zeitraum von max. 30 Tagen zurückgegriffen werden. Alle Einstellungen hierzu sowie ggfs. eine Datenwiederherstellung erfolgt ebenfalls über Plesk.

C) Thereda-Datenbank-Dump über Cron-Job

Hier wird ein Dump lediglich der PostgreSQL-Datenbank thereda angelegt, komplett mit Constraints, Triggern, Rechten. Dieser Thereda-DB-Dump wird täglich um 02:51 Uhr erstellt und auf den FZD-FTP-Server hochgeladen. Es werden max. 30 Backups aufgehoben. Es kann also auf einen Zeitraum von max. 30 Tagen zurückgegriffen werden. Die Administration erfolgt über Plesk, Änderungen am Cron-Job selbst oder am Backup-Skript, sowie die Datenwiederherstellung erfordern direkten Server-Zugriff über die Kommandozeile. Achtung: Zum Einspielen muss die Datenbank bereits (leer) existieren und alle Nutzer müssen angelegt sein, um die Rechte für die Tabellen etc. Zuweisen zu können.

5.3 Vorbereitung der Integration von Sorptionsdaten

Neben thermodynamischen Daten sind auch Sorptionsdaten von großer Bedeutung für die Modellierung des Migrationsverhaltens von Radionukliden. Zu diesem Zwecke werden technische Vorbereitungen getroffen, die eine spätere Integration von Sorptionsdaten ermöglichen, insbesondere aus der bereits vorliegenden mineralspezifische Sorptionsdatenbank RES³T [BRE/VAH2003]. RES³T stellt Parameter für quasi-thermodynamische Oberflächenkomplexierungsmodelle (Surface Complexation Models – SCM) zur Verfügung. Im Rahmen von THEREDA Phase I wurde daher RES³T weiterentwickelt und dabei kontinuierlich aktuell publizierte SCM-Daten eingepflegt. Momentan ist folgender Datenbestand in RES³T verfügbar (Stand vom 10. März 2010):

- 2.369 Literaturreferenzen
- 118 Minerale

- 1.154 Probencharakterisierungen
- 1.198 Werte zu spezifischen Oberflächen
- 1.312 Datensätze zu Bindungsstellenkonzentrationen und Protolysekonstanten
- 3.782 Bildungskonstanten für Oberflächenkomplexe

Ein weiterer wichtiger Schritt war die Überführung der bisher MS Access basierten Datenbank in eine SQL-basierte Version. Die neue Implementierung - <http://www.fzd.de/res3t> - der RES³T-Datenbank erfolgte auf einem Oracle Datenbanksystem 10g und ist dadurch direkt in die WWW-Präsenz des FZD eingebunden. Abb. 5.11 zeigt ein Bildschirmfoto des Abfragemenüs.

Die beiden Datenbanken – RES³T und THEREDA – gemeinsamen Tabellen wurden in ihrer Struktur aufeinander abgeglichen, dies betrifft die RES³T-Tabellen „Elements“, „Journal“, „Papertype“ und „Publication“, welche auf die THEREDA-Tabellen „Elements“, „Journal“, „Reference_type“ und „Reference“ gemappt wurden. Ebenso wurde die Nomenklatur der Bezeichner für Phasenkonstituenten vereinheitlicht.

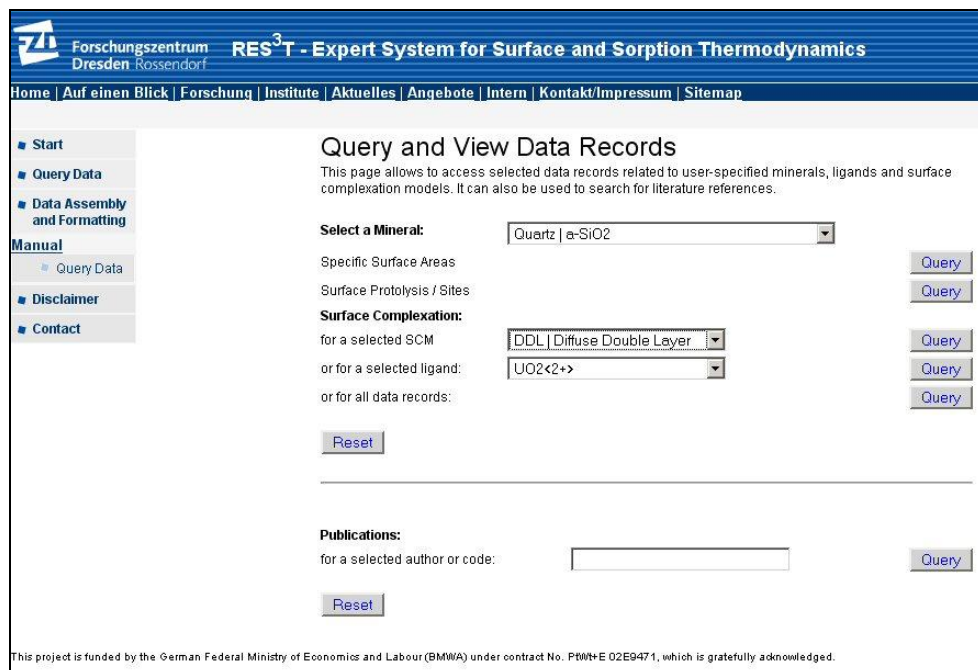


Abb. 5.11 Aktuelles Bildschirmfoto des RES³T-Abfragemenüs auf www.fzd.de/res3t

In der zweiten Phase von THEREDA soll dann die Entwicklung eines detaillierten Konzepts für die Integration der Sorptionsdaten auf SCM-Basis in THEREDA sowie die

konkrete Umsetzung erfolgen. Hierbei ist zu beachten, dass RES³T publizierte Parametersätze ohne Bewertung und Bildung von Referenzdaten enthält. Dieser Prozess des Datenscreenings und der Erstellung einer verbindlichen Referenzdatenbasis kann erst in Phase III erfolgen.

6 Dateneingabe

6.1 Einleitung

Mit Beginn des Verbundvorhabens THEREDA stand der Arbeitskreis vor der gewaltigen Aufgabe, aus dem Nichts ein funktionierendes Gerüst aus den folgenden Komponenten zu erstellen:

- Richtlinien: als Grundlage für die Auswahl und Bewertung von Daten,
- Eine webbasierte Datenbank: dies schließt die Erstellung eines Datenmodells mit ein.
- Eine grafische Benutzeroberfläche, über die Editoren dezentral auf die Datenbank zugreifen können.
- Ein Mechanismus, der interne Berechnungen durchführt, um die Datenkonsistenz zu wahren.
- Eine web-basierte Oberfläche, die sowohl Projekt-intern als auch -extern der Kommunikation und der Datenausgabe dient.
- Programme, die aus Teilmengen der Datenbank Parameterdateien für geochemische Rechenprogramme erstellen.

Die Erstellung eines Datenmodells geschah zu einem Zeitpunkt, bevor praktische Erfahrungen mit ihm gesammelt werden konnten. Durch die praktische Anwendung, durch Diskussionen, die Projekt-intern geführt wurden, und durch das Mit-Bedenken von vielen Details, die am Anfang übersehen wurden, durchlief das Datenmodell, und mit ihm die Datenbank, einen Prozess der Anpassung, der auch heute noch nicht ganz abgeschlossen ist. Die Entwicklung eines bedienerfreundlichen, webbasierten Werkzeugs erschien verfrüht, da Änderungen in der Datenbank stets in der Bedienoberfläche hätten nachgeführt werden müssen.

Aus diesem Grund wurde bereits in einer frühen Phase des Projekts beschlossen, sich für die dezentrale Dateneingabe eines Provisoriums in Gestalt einer Excel-Datei zu bedienen. Den Aufbau, die Funktionsweise und die Möglichkeiten, die derzeit mit diesem Provisorium bestehen, werden in den folgenden Kapiteln erläutert. Alle Erläuterungen beziehen sich auf Version 4.4.2 der Excel-Eingabeoberfläche. Am Schluss geben wir

einen Ausblick auf die im Folgevorhaben zu entwickelnde Software, über die in der Zukunft die Datenbank mit weiteren Daten gefüttert werden soll.

6.2 Eingabe von Daten über eine Excel-basierte Oberfläche

Die Excel-Datei ist in die folgenden Register eingeteilt:

- Anleitung,
- Datencheck,
- Lists,
- Element,
- Phase,
- PCon,
- PConComposition,
- Reactions,
- Data_Standard,
- Data_Variable,
- Interactions,
- Interactions_Standard,
- Interactions_Variable,
- Reference,
- ReferenceAuthors.

Hinter der Reihenfolge, in der die Register angeordnet sind, steckt eine gewisse Logik für die Arbeitsweise des Editors. Sie ist für den Editor jedoch nicht bindend, der per Mausklick frei zwischen den Registern hin und her schalten kann.

Für geänderte oder neu eingegebene Datensätze – dies gilt für alle Register, auf die Editoren Schreibzugriff haben – wird von der Excel-Tabelle eine SQL-Kommando erzeugt, dass über eine phpPgAdmin-Schnittstelle direkt an die Datenbank abgeschickt

werden kann und die entsprechenden Änderung in der Daten bewirkt. Dieser Schritt wird allerdings nicht vom Editor selbst vorgenommen werden, sondern erst nach interner Prüfung von einem Anwender mit Administratorrechten. Folglich geschieht das Arbeiten mit der Excel-Tabelle folgendermaßen: der Editor gibt seine Daten ein und schickt die Datei per E-Mail zur internen Kontrolle an einen Administrator der Datenbank. Dieser führt eine letzte End-Kontrolle durch und schickt die geänderten oder neu hinzugefügten Datensätze an die Datenbank ab.

6.2.1 Anleitung

In diesem Register erfolgt eine kurze Anleitung, wie mit der Excel-Datei umzugehen ist. Ein Änderungsprotokoll gibt Auskunft über die Versionsnummer und durchgeführte Änderungen. Versionsnummern werden in Analogie zur Datenbank drei-stellig vergeben. Änderungen in der ersten Stelle werden vergeben, wenn neue Register oder Spalten eingefügt oder andere Änderungen vorgenommen wurde, die eine Verwendung der neuen Version zwingend erforderlich machen. Änderungen in der zweiten Stelle werden zum Beispiel vergeben, wenn Zellformeln korrigiert wurden. Änderungen in der dritten Stelle schließlich werden zum Beispiel nach Änderungen in Zellformaten vergeben oder dem Einprogrammieren zusätzlicher Fehlermeldungen und Warnhinweise für die Editoren.

Dieses Register verfügt ferner über einen Schalter, über den eine sogenannte „Online-Synchronisation“ vorgenommen wird. Hierzu wird ein Excel-Makro gestartet, das über das Internet bestimmte Datenbanktabellen ausliest und in die jeweiligen Register überträgt. Auf diese Weise kann der Editor den Inhalt seiner lokalen Excel-Datei mit der Datenbank abgleichen.

Damit dies möglich ist, müssen auf dem Arbeitsplatzrechnern folgende Schritte durchgeführt werden (Punkte 1 und ggf. 3 nur einmalig; 2, 4 und 5 bei jeder Dateneingabe).

1. ODBC-Treiber für Excel installieren: psqlodbc.msi.
2. Für das Einloggen in die Datenbank dient das Programm plink.exe. Dieses wird über eine Batch-Datei „thereda.bat“ gesteuert, welche notwendige Parameter zum Programmaufruf bereitstellt (thereda.bat muss also aufgerufen werden, damit plink.exe gestartet wird). Aus Sicherheitsgründen werden die Übergabeparameter für plink.exe hier nicht angeführt.

3. Während der Synchronisation muss die Datenbank durch die vorstehende Prozedur geöffnet worden sein!
4. Es muss darauf geachtet werden, dass in Excel Makros aktiviert sind!
5. In der Excel-Eingabetabelle im Register „Anleitung“ auf den Knopf „Online Synchronisation“ drücken.
6. Serververbindung trennen mit exit.

6.2.2 Datencheck

In diesem Register erhält der Editor einen Überblick, welche Datentypen für welche Phasenkonstituenten bereits eingegeben wurden und welche nicht. Die nachstehende Abbildung gibt ein Beispiel für Phasenkonstituenten, die entweder „Cl“ oder „SO₄“ enthalten.

		C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M	N	O	P	Q
		x = Wert verfügbar	NA = nicht anwendbar	-leers = Wert ist nicht verfügbar												
		DFC298	DRH298	ES298	DP298	LOCK298	DRC298	DRS298	DRCP298	DFGT	DFHT	DPT	DRGT	DRCP	LOOK	
1	pecon															
2	CaCl2(er)	X	X	X	X	X	X	X	X							
3	RbCl(er)	X	X	X	X	X	X	X	X							
4	RbMgCl2·6H2O(s)	X														
5	CaMgCl2·6H2O(s)	X														
6	SrCl2·6H2O(er)	X														
7	TcCl4(am)	X														
8	TcCl4·6H2O	X														
9	TcCl6·2H2O	X														
10	AmCl2<+>	X														
11	AmCl2<+>	X														
12	AmCl2<+>	X														
13	AmCl2<+>	X														
14	AmCl2<+>	X														
15	AmCl2<+>	X														
16	AmCl2<+>	X														
17	AmCl2<+>	X														
18	AmCl2<+>	X														
19	AmCl2<+>	X														
20	AmCl2<+>	X														
21	AmCl2<+>	X														
22	AmCl2<+>	X														
23	AmCl2<+>	X														
24	AmCl2<+>	X														
25	AmCl2<+>	X														
26	AmCl2<+>	X														
27	AmCl2<+>	X														
28	AmCl2<+>	X														
29	AmCl2<+>	X														
30	AmCl2<+>	X														
31	AmCl2<+>	X														
32	AmCl2<+>	X														
33	AmCl2<+>	X														
34	AmCl2<+>	X														
35	AmCl2<+>	X														
36	AmCl2<+>	X														
37	AmCl2<+>	X														
38	AmCl2<+>	X														
39	AmCl2<+>	X														
40	AmCl2<+>	X														
41	AmCl2<+>	X														
42	AmCl2<+>	X														
43	AmCl2<+>	X														
44	AmCl2<+>	X														
45	AmCl2<+>	X														
46	AmCl2<+>	X														
47	AmCl2<+>	X														
48	AmCl2<+>	X														
49	AmCl2<+>	X														
50	AmCl2<+>	X														
51	AmCl2<+>	X														
52	AmCl2<+>	X														
53	AmCl2<+>	X														
54	AmCl2<+>	X														
55	AmCl2<+>	X														
56	AmCl2<+>	X														
57	AmCl2<+>	X														
58	AmCl2<+>	X														
59	AmCl2<+>	X														
60	AmCl2<+>	X														
61	AmCl2<+>	X														
62	AmCl2<+>	X														
63	AmCl2<+>	X														
64	AmCl2<+>	X														
65	AmCl2<+>	X														
66	AmCl2<+>	X														
67	AmCl2<+>	X														
68	AmCl2<+>	X														
69	AmCl2<+>	X														
70	AmCl2<+>	X														
71	AmCl2<+>	X														
72	AmCl2<+>	X														
73	AmCl2<+>	X														
74	AmCl2<+>	X														
75	AmCl2<+>	X														
76	AmCl2<+>	X														
77	AmCl2<+>	X														
78	AmCl2<+>	X														
79	AmCl2<+>	X														
80	AmCl2<+>	X														
81	AmCl2<+>	X														
82	AmCl2<+>	X														
83	AmCl2<+>	X														
84	AmCl2<+>	X														
85	AmCl2<+>	X														
86	AmCl2<+>	X														
87	AmCl2<+>	X														
88	AmCl2<+>	X														
89	AmCl2<+>	X														
90	AmCl2<+>	X														
91	AmCl2<+>	X														
92	AmCl2<+>	X														
93	AmCl2<+>	X														
94	AmCl2<+>	X														
95	AmCl2<+>	X														
96	AmCl2<+>	X														
97	AmCl2<+>	X														
98	AmCl2<+>	X														
99	AmCl2<+>	X														
100	AmCl2<+>	X														
101	AmCl2<+>	X														
102	AmCl2<+>	X														
103	AmCl2<+>	X														
104	AmCl2<+>	X														
105	AmCl2<+>	X														
106	AmCl2<+>	X														
107	AmCl2<+>	X														
108	AmCl2<+>	X														
109	AmCl2<+>	X														
110	AmCl2<+>	X														
111	AmCl2<+>	X														
112	AmCl2<+>	X														
113	AmCl2<+>	X														
114	AmCl2<+>	X														
115	AmCl2<+>	X														
116	AmCl2<+>	X														

Abb. 6.1 Überblick über vorhandene Daten für eine Auswahl von Phasenkonstituenten (Stand Juli 2009)

6.2.3 Lists

Dieses Register enthält Auswahllisten für nachfolgende Register. Technisch gesehen stammt jede Liste wiederum aus einer eigenen Datenbanktabelle. Folgende Listen sind enthalten; eine Erläuterung der konkreten Inhalte jeder Liste kann der Dokumentation entnommen werden:

- PhysicalConstants,
- AggregationState,
- Modification,
- Boolean,
- Editor,
- PconType,
- SITPitzerConsistencyList,
- Category,
- EquilibriumReaction,
- DataClass,
- DataType,
- CalcMode,
- DataType_x_CalcMode,
- UncType,
- DataQuality,
- DataSource,
- TPFunc,
- InteractionType,
- IPClass,
- InteractionModel_x_Phase,
- ReferenceType,

- ReferenceLanguage,
- ReferenceStatus,
- State.

Allen vorgenannten Listen ist gemeinsam, dass sie vom Editor nicht über die Eingabeoberfläche geändert werden können. Solche Änderungen setzen Administratorrechte voraus und werden mittels eines Web-Browsers über eine phpPgAdmin-Schnittstelle direkt in die Datenbank eingegeben. Nach erfolgter Online-Synchronisation stehen die veränderten Listen dann dem Editor zur Verfügung.

6.2.4 Element

Dieses Register gibt die gleichnamige Datenbanktabelle wieder und enthält alle deklarierten Elemente. Es dient innerhalb der Eingabeoberfläche ebenfalls als Auswahlliste und kann vom Editor ebenfalls nicht verändert werden.

6.2.5 Phase

Dieses Register dient der Deklaration neuer Phasen. Der Editor darf in allen Registern grundsätzlich nur in grau unterlegten Felder Eintragungen vornehmen. Die Spalte „dbdatetime“ signalisiert dem Editor, wie auch in anderen Registern, dass der betreffende Datensatz bereits in der Datenbank angelegt ist.

1	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L
2	phase	number of datasets	181									Fehlermeldung
3	symbol	aggregationstate	modification	mixedphas	name	name_2b	descript	remark	editor	eddate	edtime	ist nicht vor
61	Oxychlorid-Mg	s	cr	0	Oxychlorid-Mg				Voigt	04.02.2008	10:31	
62	Prasoneit	s	cr	0	Prasoneit				Voigt	04.02.2008	10:31	
63	Tachyhydrat	s	cr	0	Tachyhydrat				Voigt	04.02.2008	10:31	
64	Trona	s	cr	0	Trona				Voigt	04.02.2008	10:31	
65	Trona-K	s	cr	0	Trona-K				Voigt	04.02.2008	10:31	
66	KMgCO ₃ ·2H ₂ O(cr)	s	cr	0					Voigt	04.02.2008	10:31	
67	KNa(CO ₃) ₂ ·6H ₂ O(cr)	s	cr	0					Voigt	04.02.2008	10:31	
68	Lansfordit	s	cr	0	Lansfordit				Voigt	04.02.2008	10:31	
69	Nahcolit	s	cr	0	Nahcolit				Voigt	04.02.2008	10:31	
70	Natrit	s	cr	0	Natrit				Voigt	04.02.2008	10:31	
71	Sylvit	s	cr	0	Sylvit				Voigt	04.02.2008	10:31	
72	Antarcticit	s	cr	0	Antarcticit				Voigt	04.02.2008	10:31	
73	CaCl ₂ ·4H ₂ O(cr)	s	cr	0					Voigt	04.02.2008	10:31	
74	Carnallit	s	cr	0	Carnallit				Voigt	04.02.2008	10:31	
75	Epsonit	s	cr	0	Epsonit				Voigt	04.02.2008	10:31	
76	Hexahydrat	s	cr	0	Hexahydrat				Voigt	04.02.2008	10:31	
77	Kieserit	s	cr	0	Kieserit				Voigt	04.02.2008	10:31	
78	Anhydrit	s	cr	0	Anhydrit				Voigt	04.02.2008	10:31	
79	Arcanit	s	cr	0	Arcanit				Voigt	04.02.2008	10:31	
80	Glauberit	s	cr	0	Glauberit				Voigt	04.02.2008	10:31	
81	Gypsum	s	cr	0	Gps				Voigt	04.02.2008	10:31	
82	Mirabilit	s	cr	0	Mirabilit				Voigt	04.02.2008	10:31	
83	Syngeit	s	cr	0	Syngeit				Voigt	04.02.2008	10:31	
84	Thenardit	s	cr	0	Thenardit				Voigt	04.02.2008	10:31	
85	Portlandit	s	cr	0	Portlandit				Voigt	04.02.2008	10:31	
86	Nesquehonit	s	cr	0	Nesquehonit				Voigt	04.02.2008	10:31	
87	Thermonatrit	s	cr	0	Thermonatrit				Voigt	04.02.2008	10:31	
88	MgSO ₄ (cr)	s	cr	0					Voigt	04.02.2008	10:31	
89	Starkeyit	s	cr	0	Starkeyit				Voigt	04.02.2008	10:31	
90	Peritahydrat	s	cr	0	Peritahydrat				Voigt	04.02.2008	10:31	
91	Arinit	s	cr	0	Arinit				Voigt	04.02.2008	10:31	
92	Hydrophilite	s	cr	0	Hydrophilite				Voigt	04.02.2008	10:31	
93	CaCl ₂ ·2H ₂ O(cr)	s	cr	0					Voigt	04.02.2008	10:31	
94	Chloromagnesit	s	cr	0	Chloromagnesit				Voigt	04.02.2008	10:31	
95	Huntit	s	cr	0	Huntit				Voigt	04.02.2008	10:31	
96	Hydromagnesit	s	cr	0	Hydromagnesit				Voigt	04.02.2008	10:31	
97	K ₂ (CO ₃)(cr)	s	cr	0					Voigt	04.02.2008	10:31	
98	K(OH)(cr)	s	cr	0					Voigt	04.02.2008	10:31	
99	MgCl ₂ ·2H ₂ O(cr)	s	cr	0					Voigt	04.02.2008	10:31	
100	MgCl ₂ ·2H ₂ O(cr)	s	cr	0					Voigt	04.02.2008	10:31	
101	MgCl ₂ ·4H ₂ O(cr)	s	cr	0					Voigt	04.02.2008	10:31	
102	Mg(OH)Cl(cr)	s	cr	0					Voigt	04.02.2008	10:31	
103	Na(OH)(cr)	s	cr	0					Voigt	04.02.2008	10:31	
104	Natrit	s	cr	0	Natrit				Voigt	04.02.2008	10:31	
105	Na ₂ (SO ₄)(Sol-3)(cr)	s	cr	0					Voigt	04.02.2008	10:31	
106	Pentasalt	s	cr	0	Pentasalt???				Voigt	04.02.2008	10:31	
107	Bruceit	s	cr	0	Bruceit				Voigt	04.02.2008	10:31	
108	Aragonit	s	cr	0	Aragonit				Voigt	04.02.2008	10:31	
109	Calcit	s	cr	0	Calcit				Voigt	04.02.2008	10:31	
110	Ca(CO ₃)-V(cr)	s	cr	0					Voigt	04.02.2008	10:31	
111	Dolomit	s	cr	0	Dolomit				Voigt	04.02.2008	10:31	
112	Magnesit	s	cr	0	Magnesit				Voigt	04.02.2008	10:31	
113	Periclas	s	cr	0	Periclas				Voigt	04.02.2008	10:31	
114	MgSO ₄ ·11H ₂ O(cr)	s	cr	0					Voigt	04.02.2008	12:36	
115	g	g	NA	1					Moog	12.02.2008	11:22	
116	aq	l	NA	1					Moog	12.02.2008	11:22	
117	Karnit	s	cr	0	Karnit	Karnit			Moog	15.05.2008	15:43	
118	Glauberit	s	cr	0	Glauberit	Glauberit			Moog	15.05.2008	16:08	

Abb. 6.2 Das Register „Phase“, in dem Phasen deklariert werden. Man beachte die Phase „aq“ – an dieser Stelle wird die wässrige Lösung als eigenständige Phase in THEREDA deklariert

Die Spalten „aggregationstate“, „modification“, „mixedphase“ (vom Typ boolean) und „editor“ werden aus den entsprechenden Listen abgefragt.

6.2.6 PCon

In diesem Register werden zuvor deklarierten Phasen Konstituenten zugeordnet bzw. an dieser Stelle ebenfalls deklariert.

D	E	F	G	H	I	J	K	L	M	N	O	P	Q
poorttype	phase	equilibrium	ch2	molmass	Pfizerconstant	central	oxidation	redox	rem	editor	datum	Fehlermeldung	Berechnete Molmassen in Spalte "molmass" übernehmen
PrimaryMaster	g	1	0	235880	NA	EA	0	0			19.12.2009 16:57		
SecondaryMaster	g	1	0	315988	NA	O	0	0			19.12.2009 16:01		
MineralsSolids	CuCl(or)	1	0	88,358459	Pfizer-constant	Cs	1	0		Schärgle	08.01.2009 12:42		
MineralsSolids	Cu2(SO4)(or)	1	0	361,175928	Pfizer-constant	Cs	1	0		Schärgle	08.01.2009 12:42		
PrimaryMaster	aq	1	1	132,0494023	Pfizer-constant	Cs	1	0		Schärgle	08.01.2009 12:42		
PrimaryMaster	aq	1	4	221,0377957	NA	Fa	4	0		Marquardt	12.02.2009 14:05		
SecondaryMaster	aq	1	2	264,045428	SIT- and Pfizer-constan	Fa	5	1		Marquardt	25.02.2009 09:22		
MineralsSolids	FeCl(or)	1	0	120,3028	Pfizer-constant	Fb	0	0			20.03.2009 09:25		
PrimaryMaster	aq	1	1	95,4272942	Pfizer-constant	Fb	0	0		Schärgle	20.03.2009 09:25		
MineralsSolids	FeS2(SO4)(or)	1	0	236,992	Pfizer-constant	Fb	0	0		Schärgle	20.03.2009 09:25		
MineralsSolids	FeMgCO3.4H2O(or)	1	0	324,22348	Pfizer-constant	Fb	0	0		Schärgle	20.03.2009 09:25		
MineralsSolids	CaMgCO3.4H2O(or)	1	0	371,681139	Pfizer-constant	Cs	1	0		Schärgle	27.03.2009 14:34		
MineralsSolids	Cu2Mg(SO4)2.4H2O(or)	1	0	590,3327838	Pfizer-constant	Cs	1	0		Schärgle	27.03.2009 14:34		
MineralsSolids	SiCl2.6H2O(or)	1	0	236,0786	Pfizer-constant	Si	2	0		Schärgle	07.05.2009 09:54		
PrimaryMaster	aq	0	-1	95,0184738	Pfizer-constant	Al	3	0		Vilhelm	07.05.2009 07:20		
Product	aq	1	-2	94,8007776	Pfizer-constant	Si	4	0		Vilhelm	07.05.2009 07:20		
SecondaryMaster	aq	1	0	148,3028	SIT- and Pfizer-constan	Te	4	1		Marquardt	08.12.2009 13:35		
Product	aq	1	-1	85,3262686	SIT- and Pfizer-constan	Te	4	0		Marquardt	08.12.2009 13:35		
Product	aq	1	2	184,046028	SIT- and Pfizer-constan	Te	4	0		Marquardt	08.12.2009 13:35		
MineralsSolids	TcCl(am)	0	0	240,783	SIT- and Pfizer-constan	Te	4	0		Marquardt	05.06.2009 09:22		
Product	aq	1	0	240,783	SIT- and Pfizer-constan	Te	4	0		Marquardt	05.06.2009 09:22		
Product	aq	1	-2	318,252972	SIT- and Pfizer-constan	Te	4	0		Marquardt	05.06.2009 09:22		
MineralsSolids	CuCl(OH)(or)	0	0	205,609269	SIT- and Pfizer-constan	Te	7	0		Marquardt	05.06.2009 09:22		
MineralsSolids	CoSlnh	0	0	330,1028	NA	U	4	0		Marquardt	12.02.2009 14:09		
PrimaryMaster	aq	1	2	270,026812	NA	U	6	0		Marquardt	12.02.2009 14:09		
Product	aq	1	-2	254,447388	NA	U	6	0		Marquardt	12.02.2009 14:09		
Product	aq	1	-1	451,68889	NA	U	6	0		Marquardt	12.02.2009 14:09		
MineralsSolids	ScOslph	0	0	668,8688	NA	U	6	0		Marquardt	12.02.2009 14:09		
Product	aq	1	2	574,093002	NA	U	6	0		Marquardt	12.02.2009 14:09		
SecondaryMaster	aq	1	1	270,02781	SIT- and Pfizer-constan	U	5	1		Marquardt	12.02.2009 14:09		
Product	aq	1	2	878,18032	NA	U	6	0		Marquardt	12.02.2009 14:09		
Product	aq	1	1	695,16281	NA	U	6	0		Marquardt	12.02.2009 14:09		
Product	aq	1	-1	929,150509	NA	U	6	0		Marquardt	12.02.2009 14:09		
MineralsSolids	(UO2)3(PO4)2.4H2O(or)	0	0	1072,086374	NA	U	6	0		Marquardt	12.02.2009 14:09		
Product	aq	1	1	821,13591	NA	U	6	0		Marquardt	12.02.2009 14:09		
Product	aq	1	1	109,18671	NA	U	6	0		Marquardt	12.02.2009 14:09		
Product	aq	1	-2	382,262488	NA	U	4	0		Marquardt	12.02.2009 14:09		
MineralsSolids	UO(OH)2(SO4)(or)	0	0	368,8069	NA	U	4	0		Marquardt	12.02.2009 14:09		
Product	aq	1	2	272,042492	NA	U	4	0		Marquardt	12.02.2009 14:09		
Product	aq	1	1	299,050281	NA	U	4	0		Marquardt	12.02.2009 14:09		
MineralsSolids	UO(OH)(am)	0	0	306,05627	NA	U	4	0		Marquardt	12.02.2009 14:09		
Product	aq	1	0	306,05627	NA	U	4	0		Marquardt	12.02.2009 14:09		
Product	aq	1	2	334,080412	NA	U	4	0		Marquardt	12.02.2009 14:09		
Product	aq	1	0	430,8548	NA	U	4	0		Marquardt	12.02.2009 14:09		
Product	aq	1	0	394,02522	NA	U	4	0		Marquardt	12.02.2009 14:09		
Product	aq	1	-1	333,02474	NA	U	4	0		Marquardt	12.02.2009 14:09		
Product	aq	1	-2	352,020426	NA	U	4	0		Marquardt	12.02.2009 14:09		
MineralsSolids	Am(CO3)(OH)0.9H2O(or)	0	0	329,0828	NA	Am	3	0		Marquardt	12.02.2009 14:09		
Product	aq	1	2	260,067942	SIT- and Pfizer-constan	Am	3	0		Marquardt	12.02.2009 14:09		
Product	aq	1	1	377,07931	SIT- and Pfizer-constan	Am	3	0		Marquardt	12.02.2009 14:09		
MineralsSolids	(UO2)3(PO4)2.4H2O(or)	0	0	1008,197534	NA	U	6	0		Brenner	12.02.2009 14:09		
MineralsSolids	Am(OH)3(am)	0	0	294,08342	SIT- and Pfizer-constan	Am	3	0		Marquardt	12.02.2009 14:09		
MineralsSolids	Am(OH)3(or)	0	0	294,08342	SIT- and Pfizer-constan	Am	3	0		Marquardt	12.02.2009 14:09		
Product	aq	1	0	294,08342	SIT- and Pfizer-constan	Am	3	0		Marquardt	12.02.2009 14:09		
SecondaryMaster	aq	1	2	243,060302	SIT- and Pfizer-constan	Am	2	1		Marquardt	12.02.2009 14:09		
MineralsSolids	Am(CO3)(OH)1.5H2O(am)	0	0	320,07784	NA	Am	3	0		Marquardt	12.02.2009 14:09		
Product	aq	1	1	303,069791	NA	Am	3	0		Marquardt	12.02.2009 14:09		
Product	aq	1	-1	263,079749	NA	Am	3	0		Marquardt	12.02.2009 14:09		

Abb. 6.3 Das Register „PCon“, in dem Phasenkonstituenten deklariert werden. Man beachte die Phase „aq“ – an anderer Stelle (hier nicht zu sehen) wird „H2O(l)“ als Konstituent der wässrigen Phase deklariert

Eine Eingabe thermodynamischer Daten erfolgt in diesem Register (noch) nicht. Die Molmasse wird von der Datei automatisch aus der später einzutragenden Elementzusammensetzung berechnet und dem Editor in einer weiteren (hier nicht zu sehenden) Spalte zur Übernahme empfohlen. Per Knopfdruck kann die berechnete Molmasse in die entsprechenden Spalte übernommen werden.

In der Spalte „PConType“ wird der Typ des jeweiligen Phasenkonstituenten spezifiziert. Die Spalten „CentralElement“, „OxidationNumber“ und „Redox“ sind für den späteren Export in Parameterdateien wichtig. Aquatische Spezies, deren Redox-Flag auf „1“ (= „WAHR“) steht, sind grundsätzlich vom Typ „SecondaryMaster“ und leiten sich durch eine Oxidations- oder Reduktionsreaktion von der jeweiligen PrimaryMaster-Spezies desselben Zentralelements (Spalte „CentralElement“) ab.

Hier wie auch in anderen Registern wird der Editor in der Spalte „Fehlermeldungen“ auf etwaige Fehleingaben hingewiesen.

6.2.7 PConComposition

In diesem Register wird die Elementzusammensetzung jedes Phasenkonstituenten definiert.

1	A	B	C	D	E	F	G
2	pconcomposition	number of dataset	element	numberofelement	editor	date	Fehlermeldung
3	Na2MgCl3(SO4)10(cr)	21	Na	1	Moog	16.05.2008 13:53	
4	Na2MgCl3(SO4)10(cr)	1	Mg	1	Moog	16.05.2008 13:53	
5	Na2MgCl3(SO4)10(cr)	3	Cl	3	Moog	16.05.2008 13:53	
6	Na2MgCl3(SO4)10(cr)	5	S	10	Moog	16.05.2008 13:53	
7	Na2MgCl3(SO4)10(cr)	10	O	40	Moog	16.05.2008 13:53	
8	UO2Cl2	1	EA	1	Flicker	15.05.2008 16:21	
9	UO2Cl2	2	O	2	Flicker	15.05.2008 16:21	
10	UO2Cl2	1	Cl	1	Flicker	15.05.2008 16:21	
11	UO2Cl2	1	U	1	Flicker	15.05.2008 16:21	
12	UO2(2H2O)SkopoleH(cr)	4	H	4	Flicker	15.05.2008 16:21	
13	UO2(2H2O)SkopoleH(cr)	1	O	5	Flicker	15.05.2008 16:21	
14	UO2(2H2O)SkopoleH(cr)	1	U	1	Flicker	15.05.2008 16:21	
15	NpO2(CO3)2	5	Np	1	Flicker	15.05.2008 16:21	
16	NpO2(CO3)2	1	C	1	Flicker	15.05.2008 16:21	
17	NpO2(CO3)2	1	Np	1	Flicker	15.05.2008 16:21	
18	NpO2	1	EA	1	Flicker	15.05.2008 16:21	
19	NpO2	2	O	2	Flicker	15.05.2008 16:21	
20	NpO2	1	Np	1	Flicker	15.05.2008 16:21	
21	PuO2(CO3)2	2	EA	2	Flicker	15.05.2008 16:21	
22	PuO2(CO3)2	8	O	8	Flicker	15.05.2008 16:21	
23	PuO2(CO3)2	2	Pu	2	Flicker	15.05.2008 16:21	
24	PuO2(CO3)2	1	Pu	1	Flicker	15.05.2008 16:21	
25	Pu2(PbO4)10H4S	4	O	4	Flicker	15.05.2008 16:21	
26	Pu2(PbO4)10H4S	1	Pu	1	Flicker	15.05.2008 16:21	
27	Pu2(PbO4)10H4S	1	P	1	Flicker	15.05.2008 16:21	
28	Pu2(PbO4)10H4S	4	H	4	Flicker	15.05.2008 16:21	
29	Pu2(PbO4)10H4S	1	Si	1	Flicker	15.05.2008 16:21	
30	SiO2H4	4	Si	4	Flicker	15.05.2008 16:21	
31	SiO2H4	1	H	4	Flicker	15.05.2008 16:21	
32	UO2(SO4)3H2O(cr)	1	H	4	Flicker	17.10.2008 16:07	
33	UO2(SO4)3H2O(cr)	1	U	1	Flicker	17.10.2008 16:07	
34	UO2(SO4)3H2O(cr)	1	S	1	Flicker	17.10.2008 16:07	
35	UO2(SO4)3H2O(cr)	9	O	9	Flicker	17.10.2008 16:07	
36	PuO(OH)2	1	Pa	1	Marquardt	25.02.2009 15:23	
37	PuO(OH)2	1	H	1	Marquardt	25.02.2009 15:23	
38	PuO(OH)2	2	O	2	Marquardt	25.02.2009 15:23	
39	PuO(OH)2	2	EA	2	Marquardt	25.02.2009 15:23	
40	UBr3	3	EA	3	Flicker	21.05.2008 09:27	
41	UBr3	1	U	1	Flicker	21.05.2008 09:27	
42	UBr3	1	Br	1	Flicker	21.05.2008 09:27	
43	UBr3	1	EA	1	Flicker	21.05.2008 09:27	
44	ClO3	1	Cl	1	Flicker	21.05.2008 09:27	
45	ClO3	3	O	3	Flicker	21.05.2008 09:27	
46	Br2	1	EA	1	Flicker	21.05.2008 09:27	
47	Br2	1	Br	1	Flicker	21.05.2008 09:27	
48	Br2	3	O	3	Flicker	21.05.2008 09:27	
49	Br2	1	EA	1	Flicker	21.05.2008 09:27	
50	UCl3	3	EA	3	Flicker	21.05.2008 09:27	
51	UCl3	1	U	1	Flicker	21.05.2008 09:27	
52	UCl3	1	Cl	1	Flicker	21.05.2008 09:27	
53	UCl3	1	EA	1	Flicker	21.05.2008 09:27	
54	UCl3	1	U	1	Flicker	21.05.2008 09:27	
55	UCl3	1	EA	1	Flicker	21.05.2008 09:27	
56	UCl3	1	Cl	1	Flicker	21.05.2008 09:27	
57	UCl3	3	O	3	Flicker	21.05.2008 09:27	
58	UO2(CO3)2	1	U	1	Flicker	21.05.2008 09:27	
59	UO2(CO3)2	8	O	8	Flicker	21.05.2008 09:27	
60	UO2(CO3)2	1	EA	1	Scharge	03.11.2009 15:32	
61	UO2(CO3)2	2	EA	2	Scharge	03.11.2009 15:32	
62	UO2(CO3)2	2	O	2	Flicker	15.05.2008 16:21	
63	UO2(CO3)2	2	Cl	2	Flicker	15.05.2008 16:21	
64	UO2(CO3)2	1	U	1	Flicker	15.05.2008 16:21	
65	UO2(H2PO4)2.3H2O(cr)	1	H	10	Flicker	15.05.2008 16:21	
66	UO2(H2PO4)2.3H2O(cr)	1	U	1	Flicker	15.05.2008 16:21	
67	UO2(H2PO4)2.3H2O(cr)	1	P	2	Flicker	15.05.2008 16:21	
68	UO2(H2PO4)2.3H2O(cr)	2	EA	2	Flicker	15.05.2008 16:21	
69	NpO2(CO3)2	8	O	8	Flicker	15.05.2008 16:21	
70	NpO2(CO3)2	2	C	2	Flicker	15.05.2008 16:21	
71	NpO2(CO3)2	1	Np	1	Flicker	15.05.2008 16:21	
72	NpO2	2	EA	2	Flicker	15.05.2008 16:21	
73	NpO2	2	O	2	Flicker	15.05.2008 16:21	
74	NpO2	1	Np	1	Flicker	15.05.2008 16:21	

Abb. 6.4 Das Register „PConComposition“, in dem die Elementzusammensetzung jedes Phasenkonstituenten definiert wird

Man beachte, dass für jedes Element, das in einem Phasenkonstituenten enthalten ist, eine weitere Zeile (bzw. in der Datenbank: ein weiterer Datensatz) generiert wird. Der Phasenkonstituent „Na21MgCl3(SO4)10(cr)“ besteht somit aus fünf Zeilen. Ladungen werden als Elektronen, welche in der Datenbanktabelle „Element“ formal als Element deklariert wurden, eingegeben.

6.2.8 Reactions

In diesem Register werden die Bildungsreaktionen für alle Phasenkonstituenten, die nicht vom Typ „PrimaryMaster“ sind, eingetragen. Für jede Reaktanden in einer Reaktion wird eine weitere Zeile generiert. Edukte erhalten als stöchiometrischen Koeffizien-

ten eine negative Zahl (weil sie bei der Bildungsreaktion verbraucht werden); entsprechend erhalten Produkte eine positive Zahl.

reactions	PCon_Product	PCon_Reactant	coefficients	editor	date	Fehlermeldung
(UO2)3(PO4)2·4H2O(cr)		(UO2)3(PO4)2·4H2O(cr)	1	Fischer	15.05.2009 16:22	
(UO2)3(PO4)2·4H2O(cr)		UO2<2>	-3	Fischer	15.05.2009 16:22	
(UO2)3(PO4)2·4H2O(cr)		PO4<3>	-2	Fischer	15.05.2009 16:22	
H2PO4<0>		H2PO4<0>	1	Fischer	15.05.2009 16:22	
H2PO4<0>		H<0>	-3	Fischer	15.05.2009 16:22	
H2PO4<0>		PO4<3>	-1	Fischer	15.05.2009 16:22	
H2PO4<0>		H2PO4<0>	1	Fischer	15.05.2009 16:22	
H2PO4<0>		H<0>	-2	Fischer	15.05.2009 16:22	
H2PO4<0>		PO4<3>	-1	Fischer	15.05.2009 16:22	
HPO4<2>		HPO4<2>	1	Fischer	15.05.2009 16:22	
HPO4<2>		H<0>	-1	Fischer	15.05.2009 16:22	
HPO4<2>		PO4<3>	-1	Fischer	15.05.2009 16:22	
K2(SO4)(cr)		K2(SO4)(cr)	1	Moog	15.05.2009 16:22	
K2(SO4)(cr)		K<0>	-2	Moog	15.05.2009 16:22	
K2(SO4)(cr)		SO4<2>	-1	Moog	15.05.2009 16:22	
Na2Mg(SO4)2·4H2O(cr)		Na2Mg(SO4)2·4H2O(cr)	1	Moog	15.05.2009 16:22	
Na2Mg(SO4)2·4H2O(cr)		Na<0>	-2	Moog	15.05.2009 16:22	
Na2Mg(SO4)2·4H2O(cr)		Mg<2>	-1	Moog	15.05.2009 16:22	
Na2Mg(SO4)2·4H2O(cr)		SO4<2>	-2	Moog	15.05.2009 16:22	
MgCO3·4H2O(cr)		MgCO3·4H2O(cr)	1	Moog	15.05.2009 16:22	
MgCO3·4H2O(cr)		Mg<2>	-1	Moog	15.05.2009 16:22	
MgCO3·4H2O(cr)		Cl<0>	-2	Moog	15.05.2009 16:22	
KMgCO3·4H2O(cr)		KMgCO3·4H2O(cr)	1	Moog	15.05.2009 16:22	
KMgCO3·4H2O(cr)		K<0>	-1	Moog	15.05.2009 16:22	
KMgCO3·4H2O(cr)		Mg<2>	-1	Moog	15.05.2009 16:22	
KMgCO3·4H2O(cr)		Cl<0>	-3	Moog	15.05.2009 16:22	
Mg(SO4)·7H2O(cr)		Mg(SO4)·7H2O(cr)	1	Moog	15.05.2009 16:22	
Mg(SO4)·7H2O(cr)		Mg<2>	-1	Moog	15.05.2009 16:22	
Mg(SO4)·7H2O(cr)		SO4<2>	-1	Moog	15.05.2009 16:22	
NaCl(cr)		NaCl(cr)	1	Moog	15.05.2009 16:22	
NaCl(cr)		Na<0>	-1	Moog	15.05.2009 16:22	
NaCl(cr)		Cl<0>	-1	Moog	15.05.2009 16:22	
Mg(SO4)·6H2O(cr)		Mg(SO4)·6H2O(cr)	1	Moog	15.05.2009 16:22	
Mg(SO4)·6H2O(cr)		Mg<2>	-1	Moog	15.05.2009 16:22	
Mg(SO4)·6H2O(cr)		SO4<2>	-1	Moog	15.05.2009 16:22	
Mg(SO4)·6H2O(cr)		Mg(SO4)·6H2O(cr)	1	Moog	15.05.2009 16:22	
Mg(SO4)·6H2O(cr)		Mg<2>	-1	Moog	15.05.2009 16:22	

Abb. 6.5 Das Register „Reaction“, in dem Bildungsreaktionen definiert werden

Aus formalen Gründen muss das Reaktionsprodukt, welches in der Spalte „PCon_Product“ einzutragen ist, nochmals selbst als Reaktand der Reaktion in der Spalte „PCon_Reactant“ eingegeben werden.

Aus dieser Art der Speicherung können später bequem reaktionsbezogene thermodynamische Daten berechnet werden. Auch eine Kontrolle der Ladungsbilanz ist auf dieser Ebene leicht möglich.

6.2.9 Data_Standard_SIT, Data_Standard_Pitzer

In diese Register werden thermodynamische Standarddaten eingeben. Die Erfassung geschieht getrennt nach Pitzer- oder SIT-konsistenten Daten. Der Editor legt in der Spalte „CalcMode“ für jeden Phasenkonstituenten fest, welche Datentypen fest eingegeben werden, und somit für die Datenbank selbst unveränderlich sind, und für welche

Datentypen der Wert durch interne Berechnung festgestellt werden soll. Qualitätsflags und Referenzen werden hier ebenfalls eingegeben.

A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M	N	O	P	Q
1	data_standard	number of datasets	unit	calculation mode	formula	value	category	position	dataset	category	data quality	dataset	reference	reference	description	origin
2	pool	DF429	Entered	S	32920,000	Gauss2z	530,000	530,000	1	F	1	1	GLUF-FAZ2003	CCOV-AG3989		CODATA
3	CO2(g)	S298	Entered	S	213,795	Gauss2z	0,010	0,010	1	F	1	1	GLUF-FAZ2003	CCOV-AG3989	Yeast	CODATA
4	CO2(l)	DF429	Entered	S	412280,000	Gauss2z	200,000	200,000	1	F	1	1	GLUF-FAZ2003	CCOV-AG3989		CODATA
5	CO2(s)	LOGK298	Entered	S	-20,250	Gauss2z	0,420	0,420	1	R	1	1	GLUF-FAZ2003	CCOV-AG3989		CODATA
6	UO2(OH)2	DF429	Not yet deter	S					6	NA	6	6			NotYetDetermined	
7	UO2(OH)2	DF429	Not yet deter	S					6	NA	6	6			NotYetDetermined	
8	UO2(OH)2	DF429	Not yet deter	S					6	NA	6	6			NotYetDetermined	
9	UO2(OH)2	DF429	Not yet deter	S					6	NA	6	6			NotYetDetermined	
10	UO2(OH)2	DF429	Not yet deter	S					6	NA	6	6			NotYetDetermined	
11	UO2(OH)2	DF429	Not yet deter	S					6	NA	6	6			NotYetDetermined	
12	UO2(OH)2	LOGK298	Entered	S	0,200	Gauss2z	0,950	0,950	1	R	1	1	GLUF-FAZ2003			
13	UO2(OH)2	S298	Not yet deter	S					6	NA	6	6			NotYetDetermined	
14	UO2(OH)2	DF429	Not yet deter	S					6	NA	6	6			NotYetDetermined	
15	UO2(OH)2	DF429	Not yet deter	S					6	NA	6	6			NotYetDetermined	
16	UO2(OH)2	DF429	Not yet deter	S					6	NA	6	6			NotYetDetermined	
17	UO2(OH)2	DF429	Not yet deter	S					6	NA	6	6			NotYetDetermined	
18	UO2(OH)2	DF429	Not yet deter	S					6	NA	6	6			NotYetDetermined	
19	UO2(OH)2	DF429	Not yet deter	S					6	NA	6	6			NotYetDetermined	
20	UO2(OH)2	DF429	Not yet deter	S					6	NA	6	6			NotYetDetermined	
21	UO2(OH)2	DF429	Not yet deter	S					6	NA	6	6			NotYetDetermined	
22	UO2(OH)2	DF429	Not yet deter	S					6	NA	6	6			NotYetDetermined	
23	UO2(OH)2	DF429	Not yet deter	S					6	NA	6	6			NotYetDetermined	
24	UO2(OH)2	DF429	Not yet deter	S					6	NA	6	6			NotYetDetermined	
25	UO2(OH)2	DF429	Not yet deter	S					6	NA	6	6			NotYetDetermined	
26	UO2(OH)2	DF429	Not yet deter	S					6	NA	6	6			NotYetDetermined	
27	UO2(OH)2	DF429	Not yet deter	S					6	NA	6	6			NotYetDetermined	
28	UO2(OH)2	DF429	Not yet deter	S					6	NA	6	6			NotYetDetermined	
29	UO2(OH)2	DF429	Not yet deter	S					6	NA	6	6			NotYetDetermined	
30	UO2(OH)2	DF429	Not yet deter	S					6	NA	6	6			NotYetDetermined	
31	UO2(OH)2	DF429	Not yet deter	S					6	NA	6	6			NotYetDetermined	
32	UO2(OH)2	DF429	Not yet deter	S					6	NA	6	6			NotYetDetermined	
33	UO2(OH)2	DF429	Not yet deter	S					6	NA	6	6			NotYetDetermined	
34	UO2(OH)2	DF429	Not yet deter	S					6	NA	6	6			NotYetDetermined	
35	UO2(OH)2	DF429	Not yet deter	S					6	NA	6	6			NotYetDetermined	
36	UO2(OH)2	DF429	Not yet deter	S					6	NA	6	6			NotYetDetermined	
37	UO2(OH)2	DF429	Not yet deter	S					6	NA	6	6			NotYetDetermined	
38	UO2(OH)2	DF429	Not yet deter	S					6	NA	6	6			NotYetDetermined	
39	UO2(OH)2	DF429	Not yet deter	S					6	NA	6	6			NotYetDetermined	
40	UO2(OH)2	DF429	Not yet deter	S					6	NA	6	6			NotYetDetermined	
41	UO2(OH)2	DF429	Not yet deter	S					6	NA	6	6			NotYetDetermined	
42	UO2(OH)2	DF429	Not yet deter	S					6	NA	6	6			NotYetDetermined	
43	UO2(OH)2	DF429	Not yet deter	S					6	NA	6	6			NotYetDetermined	
44	UO2(OH)2	DF429	Not yet deter	S					6	NA	6	6			NotYetDetermined	
45	UO2(OH)2	DF429	Not yet deter	S					6	NA	6	6			NotYetDetermined	
46	UO2(OH)2	DF429	Not yet deter	S					6	NA	6	6			NotYetDetermined	
47	UO2(OH)2	DF429	Not yet deter	S					6	NA	6	6			NotYetDetermined	
48	UO2(OH)2	DF429	Not yet deter	S					6	NA	6	6			NotYetDetermined	
49	UO2(OH)2	DF429	Not yet deter	S					6	NA	6	6			NotYetDetermined	
50	UO2(OH)2	DF429	Not yet deter	S					6	NA	6	6			NotYetDetermined	
51	UO2(OH)2	DF429	Not yet deter	S					6	NA	6	6			NotYetDetermined	
52	UO2(OH)2	DF429	Not yet deter	S					6	NA	6	6			NotYetDetermined	
53	UO2(OH)2	DF429	Not yet deter	S					6	NA	6	6			NotYetDetermined	
54	UO2(OH)2	DF429	Not yet deter	S					6	NA	6	6			NotYetDetermined	
55	UO2(OH)2	DF429	Not yet deter	S					6	NA	6	6			NotYetDetermined	
56	UO2(OH)2	DF429	Not yet deter	S					6	NA	6	6			NotYetDetermined	
57	UO2(OH)2	DF429	Not yet deter	S					6	NA	6	6			NotYetDetermined	
58	UO2(OH)2	DF429	Not yet deter	S					6	NA	6	6			NotYetDetermined	
59	UO2(OH)2	DF429	Not yet deter	S					6	NA	6	6			NotYetDetermined	
60	UO2(OH)2	DF429	Not yet deter	S					6	NA	6	6			NotYetDetermined	
61	UO2(OH)2	DF429	Not yet deter	S					6	NA	6	6			NotYetDetermined	
62	UO2(OH)2	DF429	Not yet deter	S					6	NA	6	6			NotYetDetermined	
63	UO2(OH)2	DF429	Not yet deter	S					6	NA	6	6			NotYetDetermined	
64	UO2(OH)2	DF429	Not yet deter	S					6	NA	6	6			NotYetDetermined	
65	UO2(OH)2	DF429	Not yet deter	S					6	NA	6	6			NotYetDetermined	
66	UO2(OH)2	DF429	Not yet deter	S					6	NA	6	6			NotYetDetermined	
67	UO2(OH)2	DF429	Not yet deter	S					6	NA	6	6			NotYetDetermined	
68	UO2(OH)2	DF429	Not yet deter	S					6	NA	6	6			NotYetDetermined	
69	UO2(OH)2	DF429	Not yet deter	S					6	NA	6	6			NotYetDetermined	
70	UO2(OH)2	DF429	Not yet deter	S					6	NA	6	6			NotYetDetermined	
71	UO2(OH)2	DF429	Not yet deter	S					6	NA	6	6			NotYetDetermined	
72	UO2(OH)2	DF429	Not yet deter	S					6	NA	6	6			NotYetDetermined	
73	UO2(OH)2	DF429	Not yet deter	S					6	NA	6	6			NotYetDetermined	
74	UO2(OH)2	DF429	Not yet deter	S					6	NA	6	6			NotYetDetermined	
75	UO2(OH)2	DF429	Not yet deter	S					6	NA	6	6			NotYetDetermined	
76	UO2(OH)2	DF429	Not yet deter	S					6	NA	6	6			NotYetDetermined	
77	UO2(OH)2	DF429	Not yet deter	S					6	NA	6	6			NotYetDetermined	
78	UO2(OH)2	DF429	Not yet deter	S					6	NA	6	6			NotYetDetermined	
79	UO2(OH)2	DF429	Not yet deter	S					6	NA	6	6			NotYetDetermined	
80	UO2(OH)2	DF429	Not yet deter	S					6	NA	6	6			NotYetDetermined	
81	UO2(OH)2	DF429	Not yet deter	S					6	NA	6	6			NotYetDetermined	
82	UO2(OH)2	DF429	Not yet deter	S					6	NA	6	6			NotYetDetermined	
83	UO2(OH)2	DF429	Not yet deter	S					6	NA	6	6			NotYetDetermined	
84	UO2(OH)2	DF429	Not yet deter	S					6	NA	6	6			NotYetDetermined	
85	UO2(OH)2	DF429	Not yet deter	S					6	NA	6	6			NotYetDetermined	
86	UO2(OH)2	DF429	Not yet deter	S					6	NA	6	6			NotYetDetermined	
87	UO2(OH)2	DF429	Not yet deter	S					6	NA	6	6			NotYetDetermined	
88	UO2(OH)2	DF429	Not yet deter	S					6	NA	6	6			NotYetDetermined	
89	UO2(OH)2	DF429	Not yet deter	S					6	NA	6	6			NotYetDetermined	
90	UO2(OH)2	DF429	Not yet deter	S					6	NA	6	6			NotYetDetermined	
91	UO2(OH)2	DF429	Not yet deter	S					6	NA	6	6			NotYetDetermined	
92	UO2(OH)2	DF429	Not yet deter	S					6	NA	6	6			NotYetDetermined	
93	UO2(OH)2	DF429	Not yet deter	S					6	NA	6	6			NotYetDetermined	
94	UO2(OH)2	DF429	Not yet deter	S					6	NA	6	6			NotYetDetermined	
95	UO2(OH)2	DF429	Not yet deter	S												

ta_Standard_Pitzer“ aufgeteilt werden wird. Dann werden auch weiteren Spalten hinzukommen, die der internen Qualitätssicherung dienen (siehe Kapitel 4.5).

6.2.10 Data_Variable_Pitzer

In dieses Register werden Druck- und Temperaturfunktionen von thermodynamischen Daten eingegeben. Analog zur Eingabe der Standarddaten muss der Editor auch hier angeben, welche Funktionen direkt eingegeben und welche (aus anderen Funktionen!) berechnet werden müssen, wobei hier in der Spalte „TPFunc“ auch angegeben werden, in welche andere Funktion umgerechnet werden soll.

Der aktuelle Stand sieht so aus, dass polytherme Reaktionsgleichgewichte als Temperaturfunktionen der Freien Gibbs'schen Reaktionsenthalpie (Datentyp „DRGT“) eingegeben werden. Diese werden in Temperaturfunktionen für die Gleichgewichtskonstanten der betreffenden Reaktion umgerechnet (Datentyp „LOGKT“). Druckabhängigkeiten werden derzeit nicht betrachtet.

The screenshot shows a spreadsheet-like interface with columns labeled B through Y. The rows are organized into groups for different datasets, such as 3(O), 4H2(O), 4H4-1H2(O), etc. Each group contains multiple rows for different function types (DRGT, LOGKT, etc.) and their corresponding values across various parameters.

Abb. 6.7 Das Register „Data_Variable“ in der Version 4.4.2, in dem Druck- und Temperaturfunktionen für thermodynamische Daten eingegeben bzw. berechnet werden

Das in obiger Abbildung dargestellte Register wird in der kommenden Version der Eingabeoberfläche um zusätzliche Spalten für die interne Qualitätssicherung erweitert werden. Derzeit werden keine Druck- und Temperaturfunktionen für SIT-konsistente Daten betrachtet. Somit existiert zurzeit keine Datenbanktabelle „Data_Variable_SIT“.

6.2.11 Interactions

In diesem Register werden Wechselwirkungstypen deklariert. Jeder Wechselwirkungstyp wurde vorher vom Datenbankadministrator, also nicht über die hier beschriebene Oberfläche, in einer anderen Datenbanktabelle namens „InteractionType“ deklariert und dort einem Wechselwirkungsmodell zugeordnet. Wechselwirkungsmodelle werden vom Datenbank-Administrator in der Datenbanktabelle „InteractionModel“ deklariert und dort einer Phase zugeordnet.

ID	external ID	phase	interaction type	job 1	job 2	job 3	description	remarks	editor	date/time	Fehlermeldung
1											
2		aq	Ptzer_binary	K<=>	Cl<->				Voigt	11.08.2008 15:09	
3		aq	Ptzer_binary	Ca<2>	Cl<->				Voigt	11.08.2008 15:09	
4		aq	Ptzer_binary	K<=>	SO4<2>				Voigt	11.08.2008 15:09	
5		aq	Ptzer_binary	Ca<2>	SO4<2>				Voigt	11.08.2008 15:09	
6		aq	Ptzer_binary	Na<=>	Cl<->				Voigt	14.08.2008 17:21	
7		aq	Ptzer_binary	Na<=>	SO4<2>				Voigt	14.08.2008 17:21	
8		aq	Ptzer_binary	Mg<2>	Cl<->				Voigt	14.08.2008 17:21	
9		aq	Ptzer_binary	Mg<2>	SO4<2>				Voigt	14.08.2008 17:21	
10		aq	Ptzer_binary	Ca<=>	Cl<->				Scharge	08.01.2009 13:25	
11		aq	Ptzer_binary	Ca<=>	SO4<2>				Scharge	08.01.2009 13:25	
12		aq	Ptzer_theta+psi	Na<=>	K<=>	Cl<->			Voigt	11.08.2008 15:09	
13		aq	Ptzer_theta+psi	Na<=>	Mg<2>	Cl<->			Voigt	11.08.2008 15:09	
14		aq	Ptzer_theta+psi	Na<=>	Ca<2>	Cl<->			Voigt	11.08.2008 15:09	
15		aq	Ptzer_theta+psi	Na<=>	K<=>	SO4<2>			Voigt	11.08.2008 15:09	
16		aq	Ptzer_theta+psi	Na<=>	Mg<2>	SO4<2>			Voigt	11.08.2008 15:09	
17		aq	Ptzer_theta+psi	Na<=>	Ca<2>	SO4<2>			Voigt	11.08.2008 15:09	
18		aq	Ptzer_theta+psi	K<=>	Mg<2>	SO4<2>			Voigt	11.08.2008 15:09	
19		aq	Ptzer_theta+psi	K<=>	Ca<2>	Cl<->			Voigt	11.08.2008 15:09	
20		aq	Ptzer_theta+psi	K<=>	Mg<2>	Cl<->			Voigt	11.08.2008 15:09	
21		aq	Ptzer_theta+psi	K<=>	Ca<2>	Cl<->			Voigt	11.08.2008 15:09	
22		aq	Ptzer_theta+psi	Mg<2>	Ca<2>	Cl<->			Voigt	11.08.2008 15:09	
23		aq	Ptzer_theta+psi	Mg<2>	Ca<2>	SO4<2>			Voigt	11.08.2008 15:09	
24		aq	Ptzer_theta+psi	K<=>	Cl<->	SO4<2>			Voigt	11.08.2008 15:09	
25		aq	Ptzer_theta+psi	Ca<=>	Cl<->	SO4<2>			Voigt	11.08.2008 15:09	
26		aq	Ptzer_theta+psi	Na<=>	Cl<->	SO4<2>			Voigt	14.08.2008 17:21	
27		aq	Ptzer_theta+psi	Mg<2>	Cl<->	SO4<2>			Voigt	14.08.2008 17:21	
28		aq	Ptzer_theta+psi	Ca<=>	Cl<->	SO4<2>			Scharge	08.01.2009 13:41	
29		aq	Ptzer_theta+psi	Ca<=>	Na<=>	Cl<->			Scharge	08.01.2009 13:41	
30		aq	Ptzer_theta+psi	Ca<=>	K<=>	Cl<->			Scharge	08.01.2009 13:41	
31		aq	Ptzer_theta+psi	Ca<=>	Mg<2>	Cl<->			Scharge	08.01.2009 13:41	
32		aq	Ptzer_theta+psi	Ca<=>	Ca<2>	Cl<->			Scharge	08.01.2009 13:41	
33		aq	Ptzer_theta+psi	Ca<=>	Na<=>	SO4<2>			Scharge	08.01.2009 13:41	
34		aq	Ptzer_theta+psi	Ca<=>	K<=>	SO4<2>			Scharge	08.01.2009 13:41	
35		aq	Ptzer_theta+psi	Ca<=>	Mg<2>	SO4<2>			Scharge	08.01.2009 13:41	
36		aq	Ptzer_theta+psi	Ca<=>	Ca<2>	SO4<2>			Scharge	08.01.2009 13:41	
37		aq	Ptzer_binary	Rb<=>	Cl<->				Scharge	20.03.2009 09:28	
38		aq	Ptzer_binary	Rb<=>	SO4<2>				Scharge	20.03.2009 09:28	
39		aq	Ptzer_theta+psi	Rb<=>	Na<=>	Cl<->			Scharge	20.03.2009 09:28	
40		aq	Ptzer_theta+psi	Rb<=>	Na<=>	SO4<2>			Scharge	20.03.2009 09:28	
41		aq	Ptzer_theta+psi	Rb<=>	K<=>	Cl<->			Scharge	20.03.2009 09:28	
42		aq	Ptzer_theta+psi	Rb<=>	K<=>	SO4<2>			Scharge	20.03.2009 09:28	
43		aq	Ptzer_theta+psi	Rb<=>	Mg<2>	Cl<->			Scharge	20.03.2009 09:28	
44		aq	Ptzer_theta+psi	Rb<=>	Mg<2>	SO4<2>			Scharge	20.03.2009 09:28	
45		aq	Ptzer_theta+psi	Rb<=>	Cl<->	SO4<2>			Scharge	20.03.2009 09:28	
46		aq	SIT_simple	UO2(OH)5	NO3<->				Richter	15.04.2009 10:33	
47		aq	SIT_simple	UO2(OH)4	NO3<->				Richter	15.04.2009 10:33	
48		aq	SIT_simple	UF3<=>	Cl<->				Richter	15.04.2009 10:33	
49		aq	SIT_simple	UO2F<=>	Cl<->				Richter	15.04.2009 10:33	
50		aq	SIT_simple	UO2<2>	Cl<->				Richter	15.04.2009 10:33	
51		aq	SIT_simple	UO2<2>	NO3<->				Richter	15.04.2009 10:33	
52		aq	SIT_simple	UO2(OH)2	Cl<->				Richter	15.04.2009 10:33	
53		aq	SIT_simple	UO2(OH)2	NO3<->				Richter	15.04.2009 10:33	
54		aq	SIT_simple	UO2(OH)4	Cl<->				Richter	15.04.2009 10:33	
55		aq	SIT_simple	UO2(OH)4	NO3<->				Richter	15.04.2009 10:33	
56		aq	SIT_simple	UO2(OH)5	NO3<->				Richter	15.04.2009 10:33	
57		aq	SIT_simple	UO2(OH)5	Na<=>				Richter	15.04.2009 10:33	
58		aq	SIT_simple	UO2F3<->	Na<=>				Richter	15.04.2009 10:33	
59		aq	SIT_simple	UO2(OH)2	CO3	Na<=>			Richter	15.04.2009 10:33	
60		aq	SIT_simple	UO2F4<2>	Na<=>				Richter	15.04.2009 10:33	
61		aq	SIT_simple	UO2(SO4)2<->	Na<=>				Richter	15.04.2009 10:33	
62		aq	SIT_simple	UO2(CO3)2<->	Na<=>				Richter	15.04.2009 10:33	
63		aq	SIT_simple	UO2(CO3)4<->	Na<=>				Richter	15.04.2009 10:33	
64		aq	SIT_simple	UO2(CO3)3<->	Na<=>				Richter	15.04.2009 10:33	

Abb. 6.8 Das Register „Interactions“

Mit diesem Datenmodell können in THEREDA also prinzipiell beliebig viele Wechselwirkungsmodelle mit jeweils beliebig vielen Wechselwirkungs-Parametern für beliebig

viele Phasen verwaltet werden. Konkret werden im Verbundvorhaben aber zurzeit nur zwei Wechselwirkungsmodelle betrachtet: „SIT“ und „Pitzer“.

Als Beispiel möge man sich in obiger Abbildung die erste Datenzeile anschauen. Für die Phase „aq“ (der wässrigen Lösungsphase) wird dort eine Wechselwirkung vom Typ „Pitzer_binary“ zwischen den Phasenkonstituenten K^+ und Cl^- deklariert. „Deklaration“ heißt hier, wie im übertragenen Sinn auch in anderen Tabellen, dass an dieser Stelle noch keine Wertzuweisung erfolgt; die sog „Pitzer-Parameter“ werden erst in zwei nachgelagerten Tabellen eingetragen. Dieses Datenmodell ermöglicht es, für dieselbe Phase (hier: die wässrige Phase) und zwischen denselben Phasenkonstituenten (hier: K^+ und Cl^-) für zwei Wechselwirkungsmodelle (hier: „SIT“ und „Pitzer“) Parameter zu verwalten.

Die Eingabe von Wechselwirkungskoeffizienten geschieht für den Editor in zwei Schritten: zuerst muss er die Wechselwirkung deklarieren. Beim Speichern in der Datenbank wird jeder Wechselwirkung automatisch eine Kennziffer zugewiesen (Spalte „ID“). Im zweiten Schritt werden in den Tabellen „Interactions_Standard“ und „Interactions_Variable“ unter Bezug auf die vorher generierten Kennziffern die entsprechenden Wechselwirkungskoeffizienten eingegeben.

6.2.12 Interactions_Standard, Interactions_Variable

Diese Register enthalten zu viele Spalten, als das sie in Abbildungen sinnvoll dargestellt werden könnten. Der Editor gibt in ihnen unter Bezugnahme auf die im vorangegangenen Deklarationsschritt generierten Kennziffern Wechselwirkungskoeffizienten bzw. Druck- und Temperaturfunktionen von Wechselwirkungskoeffizienten ein. Für Standardbedingungen können diese Werte aus Druck- und Temperaturfunktionen berechnet (Berechnungsmodus = „CTPFUNC“) oder direkt eingegeben werden.

6.2.13 Reference

Für alle Daten muss in THEREDA eine Referenz angegeben werden. Diese müssen zuvor in einer eigenen Datenbanktabelle deklariert werden. Die Deklaration von Referenzen erfolgt im Register „Reference“, welches ebenfalls zu viele Spalten enthält, um hier sinnvoll dargestellt zu werden.

Für jede Referenz wird vom Editor ein unverwechselbares Kennzeichen erstellt, für das projektintern bestimmte Regeln aufgestellt wurden. Es ist geplant, dass dieses von einer später zu entwickelnden Eingabeoberfläche automatisch generiert wird.

6.2.14 ReferenceAuthors

Die Zuweisung von Autoren zu Referenzen erfolgt in einer separaten Datenbanktabelle, für die folglich auch ein eigenes Register in der Eingabedatei angelegt wurde.

1	A	B	C	D	E	F
2	#	id	referenceid	name	dbdatetime	Fehlermeldung
3	1	1	ALT/NEC2004	Altmaier, M.	23.05.2008 14.53	
4	2	2	ALT/NEC2004	Neck, V.	23.05.2008 14.53	
5	3	3	ALT/NEC2004	Müller, R.	23.05.2008 14.53	
6	4	4	ALT/NEC2004	Fanghänel, T.	23.05.2008 14.53	
7	5	5	ATK/GLA1992	Atkins, M.	23.05.2008 14.53	
8	6	6	ATK/GLA1992	Glasser, F. P.	23.05.2008 14.53	
9	7	7	ATK/GLA1992	Kindness, A.	23.05.2008 14.53	
10	8	8	ATK/HAR1995	Atkinson, A.	23.05.2008 14.53	
11	9	9	ATK/HAR1995	Harris, A. W.	23.05.2008 14.53	
12	10	10	ATK/HAR1995	Hearne, J. A.	23.05.2008 14.53	
13	11	11	BAE/MEY1965	Baes, C. F. Jr.	23.05.2008 14.53	
14	12	12	BAE/MEY1965	Meyer, N. J.	23.05.2008 14.53	
15	13	13	BAE/MEY1965	Roberts, C. E.	23.05.2008 14.53	
16	14	14	BER1990	Berner, U.	23.05.2008 14.53	
17	15	15	BIC1968	Biczok, I.	23.05.2008 14.53	
18	16	16	BIT/MUL2003	Bitea, C.	23.05.2008 14.53	
19	17	17	BIT/MUL2003	Müller, R.	23.05.2008 14.53	
20	18	18	BIT/MUL2003	Neck, V.	23.05.2008 14.53	
21	19	19	BIT/MUL2003	Walther, C.	23.05.2008 14.53	
22	20	20	BIT/MUL2003	Kim, J.I.	23.05.2008 14.53	
23	21	21	BRO1929	Brogue, R. H.	23.05.2008 14.53	
24	22	22	BRO1938	Brogue, R. H.	23.05.2008 14.53	
25	23	23	BRO1952	Brogue, R. H.	23.05.2008 14.53	
26	24	24	CAS/MAG1972	Cassol, A.	23.05.2008 14.53	
27	25	25	CAS/MAG1972	Magon, L.	23.05.2008 14.53	
28	26	26	CAS/MAG1972	Portanova, R.	23.05.2008 14.53	
29	27	27	CAS/MAG1972	Tondello, E.	23.05.2008 14.53	
30	28	28	CIA1980	Ciavatta, L.	23.05.2008 14.53	
31	29	29	CLO/MEI1997	Clodic, L.	23.05.2008 14.53	
32	30	30	CLO/MEI1997	Meike, A.	23.05.2008 14.53	
33	31	31	COX/WAG1989	Cox, J.D.	23.05.2008 14.53	
34	32	32	COX/WAG1989	Wagman, D. D.	23.05.2008 14.53	
35	33	33	COX/WAG1989	Medvedev, V. A.	23.05.2008 14.53	
36	34	34	DAM/GLA1995	Damidot, D.	23.05.2008 14.53	
37	35	35	DAM/GLA1995	Glasser, F. P.	23.05.2008 14.53	
38	36	36	DAM/STR1994	Damidot, D.	23.05.2008 14.53	
39	37	37	DAM/STR1994	Stronach, S.	23.05.2008 14.53	
40	38	38	DAM/STR1994	Kindness, A.	23.05.2008 14.53	
41	39	39	DAM/STR1994	Atkins, M.	23.05.2008 14.53	
42	40	40	DAM/STR1994	Glasser, F. P.	23.05.2008 14.53	
43	41	41	DUC/REA1995	Duchesne, J.	23.05.2008 14.53	
44	42	42	DUC/REA1995	Reardon, E. J.	23.05.2008 14.53	
45	43	43	EFU/RUN1998	Efurd, D. W.	23.05.2008 14.53	
46	44	44	EFU/RUN1998	Runde, W.	23.05.2008 14.53	
47	45	45	EFU/RUN1998	Banar, J. C.	23.05.2008 14.53	
48	46	46	EFU/RUN1998	Kaszuba, J. P.	23.05.2008 14.53	
49	47	47	EFU/RUN1998	Palmer, P. D.	23.05.2008 14.53	
50	48	48	EFU/RUN1998	Roensch, F. R.	23.05.2008 14.53	

Abb. 6.9 Das Register „ReferenceAuthors“

Für jeden Autoren einer Referenz wird eine neue Zeile eingegeben. Diese bei der Eingabe nur minimal umständlichere Vorgehensweise birgt beim späteren Umgang mit der Datenbank Vorteile bei der Eingabe weiterer Datensätze bzw. bei der Recherche nach Autoren.

6.3 Ausblick: Planungen für eine web-basierte Eingabeoberfläche

Für die Startphase des Vorhabens, in der erst noch Erfahrungen mit dem Datenmodell gesammelt werden mussten, und in der dieses nach langen projekt-internen Diskussionen immer wieder Revisionen unterzogen wurde, war es sinnvoll, für die Eingabe ein provisorisches, auf Excel basierendes Werkzeug zu verwenden. Dieses konnte nach jeder Änderung, die an der Datenbank vollzogen wurde, relativ einfach angepasst werden. Zudem konnten auf diese Weise in kurzer Zeit außerordentlich viele Daten, die bei den Projektpartnern zumeist ohnedies in Form von Excel-Dateien vorlagen, in die Datenbank überspielt werden.

Jedoch war die praktische Arbeit mit der provisorischen Excel-Eingabeoberfläche nie wirklich komfortabel und trotz aller Anstrengungen auch fehleranfällig und seitens des Datenbank-Administrators mit viel „Handarbeit“ verbunden. Da sich das Datenmodell, das der Datenbank zugrunde liegt, nunmehr konsolidiert, beginnen nun die Planungen für eine wirklich komfortable Bedienoberfläche. Diese Planungen werden bis zum Ende der ersten Projektphase abgeschlossen sein. An dieser Stelle sollen einige Eckpunkte dieser Planungen aufgeführt werden.

Für den Editor soll es in Zukunft nicht mehr notwendig sein, seine Daten per E-Mail an den Datenbank-Administrator zu schicken, der diese dann in die Datenbank einspielt. Vielmehr sollen in Zukunft alle Aufgaben, die mit der Datenbank zu tun haben, über eine einheitliche web-basierte Bedienoberfläche erledigt werden können, die mit einem normalen Web-Browser angesteuert werden kann. Das Programm wird über ein abgestuftes Rechtesystem verfügen, das „Nutzern“, „Editoren“ und „Administratoren“ unterschiedliche Möglichkeiten einräumt.

Für den Editor werden nach der Anmeldung bestimmte Bereiche freigeschaltet, die sich wahrscheinlich an den aus der Excel-Eingabeoberfläche gewohnten Registern orientieren, diese jedoch nicht exakt nachbilden werden. In einer mit den bisherigen Editoren abgestimmten Planung wird zu entscheiden sein, wie die zukünftige Eingabe von Daten übersichtlicher und einfacher zu gestalten sein wird. Beispielsweise könnten bereits eingegebene Daten nach bestimmten Kriterien gefiltert und gruppiert werden, damit der Editor schneller überblicken kann, welche Daten noch fehlen.

Mit einer webbasierten Oberfläche bestehen ungleich mehr Möglichkeiten, Fehleingaben abzufangen bzw. Eingaben auf Plausibilität zu prüfen. Dazu werden Auswahlfelder programmintern mit SQL-Abfragen verknüpft werden.

Die bisherige Arbeitsweise, bei der die Eingaben der Editoren vor dem Speichern in der Datenbank vom Datenbank-Administrator geprüft wurden, hat sich bewährt und soll beibehalten werden. Daher werden alle, über die web-basierte Oberfläche eingegebenen Daten zunächst zwischengespeichert und erst nach Kontrolle in die Datenbank geschrieben werden.

Aus Gründen des Qualitätsmanagements ist ferner vorgesehen, dass vor jeder Transaktion der aktuelle Inhalt der Datenbank gespeichert wird. Auf diese Weise lassen sich frühere Versionen der Datenbasis reproduzieren und insbesondere mit heruntergeladenen Parameterdateien vergleichen. Der dafür notwendige Speicherplatz ist in Anbetracht heutiger Festplattengrößen vernachlässigbar.

Sobald sich bereits eingegebene Daten durch interne Umrechnungen ändern, können die betreffenden Editoren durch eine automatisch generierte E-Mail in Kenntnis gesetzt werden. Dies wird die projektinterne Kommunikation bzw. die Qualitätssicherung fördern.

Schließlich sei erwähnt, dass bei der Eingabe von Daten über die neue Eingabeoberfläche eine wesentlich geringere Rechenleistung vom jeweiligen Arbeitsplatzrechner abgerufen wird.

7 Datenausgabe

7.1 Grundüberlegungen

Die Datenausgabe kann über ganz unterschiedliche Wege erfolgen. Dabei sind generell zwei Gruppen zu unterscheiden: Zum einen können Mitglieder der THEREDA-Arbeitsgruppe mit entsprechenden Autorisierungsmechanismen gesichert direkt auf die PostgreSQL-Datenbank zugreifen, z. B. auf Kommandozeilenebene, über das WWW-Interface (z. B. mittels phpPgAdmin) oder mittels lokal installierter Zugangssoftware (z. B. pgAdmin III), Details hierzu siehe Kapitel 5.1.7. Zum anderen wird über den Internetzugang www.thereda.de eine nutzerfreundlichere Alternative geboten, welche zudem nur eine einfache Anmeldung erfordert, aber damit verbunden auf Basis eingeschränkter Nutzerrechte auch keine Manipulationen an der Datenbank (Editieren, Löschen etc.) zulässt.

Über das WWW werden für registrierte Nutzer die folgenden Arten eines Zugriffs auf die Datenbasis angeboten, Details zu den jeweiligen Inhalten und Formaten sind in Kapitel 7.3 zu finden:

- Download vorkonfektionierter, „eingefrorener“ Parameterdateien,
- Einzeldatenabfrage,
- Zusammenstellung einer selbstdefinierten Untermenge der Datenbasis.

Da erfahrungsgemäß für komplexe Systeme die Erstellung geeigneter Datenbankabfragen aufwändig sein kann, wird dem Nutzer nicht nur die Abspeicherung der im Ergebnis der Abfrage zusammengestellten Daten sondern auch die dem zu Grunde liegende Abfrage selbst für spätere Weiterverwendung ermöglicht.

Sowohl die vorkonfektionierten, „eingefrorenen“ Parameterdateien als auch die Ergebnisse selbst zusammengestellter Datenbankabfragen können in verschiedenen Formaten heruntergeladen werden. So steht zum einen ein generisches Format zur Verfügung (in ASCII und somit durch Menschen direkt les- und deutbar als auch durch Filter/Parser einfach weiterzuverarbeiten), zum anderen kann der externe Nutzer die Konvertierung in die von wichtigen geochemischen Speziationscodes speziell geforderten Formate veranlassen.

Als prioritär zu berücksichtigende Rechenprogramme werden momentan angesehen:

- EQ3/6 [WOL1992],
- PHREEQC [PAR1995],
- GWB [BET1996],
- CHEMAPP [ERI/SPE1995].

Um mögliche Dispute über nachträglich (also nach Erstellung innerhalb von www.thereda.de) durch Nutzer vorgenommene Manipulationen an Parameterdateien zu entschärfen, wird bei jeglicher Erstellung einer Parameterdatei durch einen Nutzer zugleich automatisch ein MD5-verschlüsselter Hashcode erstellt und ebenfalls zum Herunterladen bereitgestellt. Dieser Hashcode wird dann zusätzlich mit Datumstempel und Nutzerkennung in einer separaten Tabelle innerhalb von THEREDA gespeichert. Zu jeder später zur Überprüfung auf Manipulationen vorgelegten Parameterdatei (im generischen Standard-Format) kann im Nachgang ebenfalls ein MD5-Hashcode bestimmt und mit dem ursprünglichen und in THEREDA gespeicherten Wert verglichen werden. Nur bei Übereinstimmung ist von Unversehrtheit der ursprünglichen Datei auszugehen.

7.2 Generisches Datenformat: JSON

Ein generisches Datenformat in ASCII wird genutzt, um die Ausgaben für einzelne geochemische Speziationcodes effizient programmieren zu können. Ein großer Teil der Datenextraktion aus THEREDA ist mit dem Erstellen einer generischen Datenliste bereits erledigt, anschließend sind lediglich noch Umformatierungen, Sortierungen und Zusammenfassungen notwendig, um Parameterdateien für spezielle Speziationcodes zu erzeugen. Dies geschieht mit separaten (pro Code jeweils einmal programmierten) sogenannten Parameterdateigeneratoren. Ein generisches Datenformat in reinem Text (also ASCII) ist zudem für den Menschen lesbar. Schließlich kann damit auch eine sehr langfristige Archivierung der Datenbasis unabhängig von spezieller Software realisiert werden. Alle diese Zwecke erfordern natürlich einen einfachen und logisch strukturierten Aufbau der Datei.

Als Datenaustauschformat wurde JSON (kurz für **JavaScript Object Notation**) ausgewählt. Es ist ein einfach lesbares, kompaktes und somit wenig Overhead erforderndes Textformat für den Datenaustausch zwischen Anwendungen. JSON kann mit prinzipiell

mit sehr unterschiedlichen Programmiersprachen genutzt werden, und insbesondere für PHP und Java existieren bereits ausgetestete und umfangreiche Bibliotheken. Eine gute Einführung zu JSON findet sich unter <http://de.wikipedia.org/wiki/JSON>. JSON kennt Objekte, Listen, Zeichenketten, Zahlen, logisches Ja/Nein und Leerwerte. Daten können beliebig verschachtelt werden, beispielsweise ist eine Liste von Objekten möglich.

Eine detaillierte Dokumentation des JSON-Formats für THEREDA ist als Anhang A beigefügt. Das generische Format soll in dieser Form über das Internet bekannt gemacht werden, um externen Entwicklern die Möglichkeit zu geben, eigene Programme zur Erstellung von Parameterdateien für weitere Speziationscodes zu entwickeln.

7.3 Nutzerabfragen über das Internet

Angesichts der Erfordernisse aus dem Umweltinformations- und dem neuen Verbraucherinformationsgesetz wird es notwendig, den betroffenen Akteuren (Institutionen, Kommunen, Bürgerschaft usw.) im Genehmigungsverfahren ein Höchstmaß an Transparenz zu bieten. Dies trifft auch auf die im Sicherheitsnachweis verwendeten thermodynamischen Stoffdaten zu. Deshalb sollen die verwendeten Daten von vornherein so organisiert werden, dass ein allgemeiner Zugriff über das Internet jederzeit möglich ist. Diese Vorgehensweise entspricht damit auch der internationalen Praxis (siehe Yucca Mountain Project). Neben diesem Publizitätsaspekt bietet der Internetzugang auch den Anwendern der Datenbasis und der wissenschaftlichen Fachöffentlichkeit die Möglichkeit, einzelne thermodynamische Daten abzufragen oder fertig kompilierte Parameterdateien zu erhalten. Daraus resultierender Feedback der Nutzer ist ein wichtiger Bestandteil der Qualitätssicherung.

7.3.1 Exportfilter

Im Verlauf des Projektes wurde entschieden, für die Datenrepräsentation (inklusive Metadaten) als Zwischenstufe ein quelloffenes, generisches und voll dokumentiertes Format zu entwickeln. Dies gestattet eine effizientere Programmierung spezifischer Exportfilter in einem zweiten Schritt. Die Datenstrukturen sollen daher eine simultane Abbildung der Eingabeformate für die beiden alternativen Berechnungsmethoden für Speziationen LMA (Law of Mass Action) und GEM (Gibbs Free Energy Minimization) erlauben. Mit der für diesen Zweck gewählten Auszeichnungssprache JSON (siehe

Kapitel 7.2) wurde ein entsprechendes generisches Format entwickelt. Unabhängig von Exportfiltern stellt dieses generische Format eine eigene zusätzliche Ausgabeoption für THEREDA dar.

Mittlerweile ist es für die Editoren möglich, nach Wahl der Elemente die entsprechenden Daten als JSON-Datei herunterzuladen. Diese Funktion soll aber erst nach Veröffentlichung der ersten Parameterdatei für externe Nutzer freigeschaltet werden (auch mit der Einschränkung auf die in der veröffentlichten Parameterdatei enthaltenen Elemente). Ferner können diese Daten auch als abstraktes JAVA-Objekt importiert werden und stehen somit für den Import durch Parameterdatei-Generatoren zur Verfügung.

7.3.2 Interaktive Datenabfragen

Nutzerfreundliche Zugänge zur THEREDA-Datenbasis werden im Rahmen der Joomla!-basierten WWW-Präsenz unter <http://www.thereda.de> realisiert. Hierzu wurde der Menüpunkt „THEREDA-Datenabfrage“ geschaffen. Alle Nutzerabfragen erfordern vom Anwender eine vorherige Registrierung (über das Internet-Portal von THEREDA). Die Nutzerschnittstelle zur eigentlichen Datenbank unter PostgreSQL wird über PHP realisiert, welche in Joomla! als eigene Komponente verankert ist. Details zur Implementierung finden sich in [LES2010].

Dem Nutzer bieten sich wie in Kapitel 7.2 beschrieben mehrere Zugriffsmöglichkeiten auf THEREDA. Er kann zum einen eine oder mehrere der halbjährlich aktualisierten „vorgefertigten“ TDBs abonnieren. Dieser Zugriff wird über den Menüunterpunkt „Vordefinierte DB“ ermöglicht und ist momentan in Arbeit. Der Nutzer kann alternativ oder parallel hierzu durch interaktive Einzeldaten-Abfragen auf die komplette Datenbasis zugreifen. Dies erfolgt über den Menüunterpunkt „Einzeldatenabfrage“, ein Prototyp ist momentan hierzu in der Testphase. Weiterhin kann der Nutzer eigene komplexe Abfragen an die Datenbank stellen, also an die spezifischen eigenen Anforderungen angepasste Datenbasen, erzeugen und herunterladen. Dieser Zugriff wird über den Menüunterpunkt „Komplexe Systeme“ geboten, welcher von der Firma LINEAS im Unterauftrag erstellt wurde. Da erfahrungsgemäß für komplexe Systeme die Erstellung geeigneter Datenbankabfragen aufwändig sein kann, wird dem Nutzer nicht nur die Abspeicherung der im Ergebnis der Abfrage zusammengestellten Daten sondern auch die Abspeicherung der zu Grunde liegenden Abfrage selbst für eine spätere Weiterverwendung ermöglicht. Alle heruntergeladenen Parameterdateien – sowohl die „fixier-

ten“, als auch die vom Nutzer erstellten – werden dabei mit Datumstempel und Prüfsumme in THEREDA gespeichert werden. Perspektivisch ist schließlich noch die Suche nach allen Daten aus einer vom Nutzer vorgegebenen Publikation vorgesehen.

Einzeldatenabfrage

Nachdem der Nutzer sich im Joomla Frontend eingeloggt hat und sich im Menü der Einzeldatenabfrage befindet, erscheint je nach Nutzergruppe ein Formular wo ein Element per Radiobutton ausgewählt und noch weitere Spezifika zur Filterung eingegeben werden können. Vorrangig ist festzulegen, ob nach thermodynamischen Daten oder nach Wechselwirkungsparametern gesucht werden soll. Weiterhin kann noch der Phasentyp (Gas, gelöste Spezies und feste Phase – bei Wechselwirkungsparametern bleibt diese Selektion unberücksichtigt), ein Temperaturbereich, für den die gefundenen Daten gültig sein sollen, und ein Wechselwirkungsmodell gewählt werden. Die Auswahl eines Druckbereiches ist bisher nur für die Zukunft vorgesehen.

Bitte wählen Sie das gewünschte Element aus

H <input checked="" type="checkbox"/>																He <input type="checkbox"/>		
Li <input type="checkbox"/>	Be <input type="checkbox"/>											B <input type="checkbox"/>	C <input type="checkbox"/>	N <input type="checkbox"/>	O <input checked="" type="checkbox"/>	F <input type="checkbox"/>	Ne <input type="checkbox"/>	
Na <input type="checkbox"/>	Mg <input type="checkbox"/>											Al <input type="checkbox"/>	Si <input type="checkbox"/>	P <input type="checkbox"/>	S <input type="checkbox"/>	Cl <input type="checkbox"/>	Ar <input type="checkbox"/>	
K <input type="checkbox"/>	Ca <input type="checkbox"/>	Ti <input type="checkbox"/>	Cr <input type="checkbox"/>	Mn <input type="checkbox"/>	Fe <input type="checkbox"/>	Co <input type="checkbox"/>	Ni <input type="checkbox"/>	Cu <input type="checkbox"/>	Zn <input type="checkbox"/>	Ge <input type="checkbox"/>	As <input type="checkbox"/>	Se <input type="checkbox"/>	Br <input type="checkbox"/>	Kr <input type="checkbox"/>				
Rb <input type="checkbox"/>	Sr <input type="checkbox"/>	Zr <input type="checkbox"/>			Tc <input type="checkbox"/>			Ag <input type="checkbox"/>	Cd <input type="checkbox"/>	Sn <input type="checkbox"/>	Sb <input type="checkbox"/>	Te <input type="checkbox"/>	I <input type="checkbox"/>	Xe <input type="checkbox"/>				
Cs <input type="checkbox"/>	Ba <input type="checkbox"/>	Ce <input type="checkbox"/>	Nd <input type="checkbox"/>	Sm <input type="checkbox"/>											Hg <input type="checkbox"/>	Tl <input type="checkbox"/>	Pb <input type="checkbox"/>	Bi <input type="checkbox"/>
		Ra <input type="checkbox"/>	Th <input type="checkbox"/>	Pa <input type="checkbox"/>	U <input checked="" type="checkbox"/>	Np <input type="checkbox"/>	Pu <input type="checkbox"/>	Am <input type="checkbox"/>	Cm <input type="checkbox"/>									

Datenkategorie / Phasentyp

Thermodynamische Daten Gas
 gelöste Spezies
 feste Phase

Wechselwirkungsdaten

Temperatur (in °C)
 von bis

PITZER
 SIT
 Extended Debye-Hückel

Abb. 7.1 Auswahlmennü für eine Einzeldatenabfrage in THEREDA

Nach dem Absenden des Formulars werden über den Controller der Komponente diese Daten in einer Session gespeichert und der Nutzer wird bei gültiger Eingabe zur Auswahl der Spezies weitergeleitet. Es werden hier alle diejenigen Spezies angezeigt, die Datensätze mit der gewünschten Eingrenzung in Temperatur, Phasentyp und Wechselwirkungsmodell beinhalten. Der Nutzer hat hier noch die Möglichkeit direkt mit einem Klick alle Spezies eines Phasentyps, einer Oxidationszahl oder auch Einzelne davon aus- oder abzuwählen. Außerdem wird die Anzahl der insgesamt vorhandenen Datensätze angezeigt. Falls ein Temperaturbereich gewählt wurde, welcher auch 25 °C einschließt, wird auch noch ein Verweis mit ausgegeben auf eventuell weitere Datensätze genau für 25 °C. Die Auswahlkriterien und elementspezifischen Daten werden immer oben auf der Seite angezeigt, egal ob zur gewünschten Auswahl weitere Datensätze vorhanden sind.

EINZELDATENABFRAGE

Temperatur: Standard 298.15 K, Wechselwirkungsmodell: PITZER

Elementspezifische Daten:

Name: Uranium (U)
 Ordnungszahl: 92
 Molare Masse: 238.02891 g / mol
 Entropie: 50.2 ± 0.2 J / (mol*K)
 Wärmekapazität: 27.66 ± 0.05 J / (mol*K)

Es wurde(n) 9 Spezies mit vorhandenen Datensätzen zu Ihrer Auswahl gefunden.

Zurück Daten Anzeigen

Gas (0) Oxidationszahl keine (2)
 gelöste Spezies (0) Oxidationszahl 4 (1)
 feste Spezies (9) Oxidationszahl 6 (6)

Spezies	Phase	Oxidationszahl	Anzahl Datensätze
<input checked="" type="checkbox"/> Ca(UO ₂) ₂ (SiO ₃ OH) ₂ ·5H ₂ O(cr)	Uranophane	6	8
<input checked="" type="checkbox"/> K ₂ (UO ₂) ₆ O ₄ (OH) ₆ ·8H ₂ O(cr)	Compreignacite	6	8
<input checked="" type="checkbox"/> KUO ₂ (SiO ₃ OH)·H ₂ O(cr)	Boltwoodite	6	8
<input checked="" type="checkbox"/> Na ₂ (UO ₂) ₂ (Si ₂ O ₅) ₃ ·4H ₂ O(cr)	Na-Weeksite	6	8
<input checked="" type="checkbox"/> U(HPO ₄) ₂ ·4H ₂ O(cr)	U(HPO ₄) ₂ ·4H ₂ O(cr)		8
<input checked="" type="checkbox"/> (UO ₂) ₃ (PO ₄) ₂ ·4H ₂ O(cr)	(UO ₂) ₃ (PO ₄) ₂ ·4H ₂ O(cr)	6	7
<input checked="" type="checkbox"/> UO ₂ (SO ₄)·3H ₂ O(cr)	UO ₂ (SO ₄)·3H ₂ O(cr)		7
<input checked="" type="checkbox"/> UO ₃ ·2H ₂ O_Schoepite(cr)	Schoepite	6	8
<input checked="" type="checkbox"/> U(OH) ₂ (SO ₄)(cr)	U(OH) ₂ (SO ₄)(cr)	4	8

Zurück Daten Anzeigen

Abb. 7.2 Liste der Spezies bei Einzeldatenabfragen in THEREDA

Nach der Spezies-Auswahl werden die gefundenen Daten in tabellarischer Übersicht aufgelistet und noch die Möglichkeit zum Export als CSV oder MS Excel-Datei angeboten. Die Unterscheidung wurde für notwendig erachtet, da MS Excel sich bei CSV-Dateien leider nicht an den allgemeinen Dateiaufbau laut RFC 4180 hält und diese somit fehlinterpretiert.

Je nachdem, ob ein Temperaturbereich oder nur Daten für 25 °C gewählt wurden, stehen in der Ausgabetabelle Temperaturfunktionen und Koeffizienten zu dieser oder nur feste Werte und deren Fehler. Bei den Daten für einen Temperaturbereich gibt es festgelegte Limits in denen die Temperaturfunktion gültig ist. Um diese anschaulich (farbliche Balken) mit dem ausgewählten Bereich darzustellen, wurde eine Programmlogik implementiert, die alle auftretenden Fälle von Überschneidungen und Übereinstimmungen abdeckt.

Komplexe Systeme

Der Bereich der komplexen Systeme ist als Webapplikation von der Firma Lineas in Braunschweig bereits implementiert worden. Die Applikation besteht aus zwei Teilen. Zum einen der Teil, welcher über ein Formular die Auswahl von Elementen und einem Wechselwirkungsmodell zulässt und nach Absenden direkt eine JSON-Datei zum Download anbietet. Der andere Teil beinhaltet den Export in eine Parameter-Datei, welche direkt im Dateiformat für einen spezifizierten Code (z. B. für CHEMAPP) gespeichert wird. Die Datensätze aus der Datenbank werden dabei innerhalb der Applikation über JavaBeans zur Verfügung gestellt, welche in Java oft als Datencontainer verwendet werden, um Tabellen bzw. Datensätze wie Objekte verwenden zu können. Eine Authentifizierung über Joomla! wurde nachträglich noch hinzugefügt. Für die Java Webapplikation wurde innerhalb der THEREDA-Komponente noch eine zusätzliche View angelegt, die im Menüpunkt "Komplexe Systeme" verlinkt ist. In dieser View wird ein einfacher Joomla! - Artikel als Einleitungstext vorgeschaltet.

Vordefinierte Datenbasen

Die vordefinierten Datenbasen sollen möglichst ohne großen Aufwand eingepflegt werden können. Die Datenbasen werden in einem separaten Verzeichnis auf dem Webserver abgelegt, auf welches der direkte Zugriff von außerhalb mittels einer .htaccess - Datei geschützt ist. Die Datenbasen werden von einem Projektmitarbeiter erzeugt und manuell auf den Server in das Verzeichnis hochgeladen. Die Komponente prüft dann beim Aufrufen der Seite ob bereits Dateien mit Dateinamen im vorgegebenen Format (siehe nächster Abschnitt) vorhanden sind. Falls noch nicht vorhanden wird dann automatisch eine Datei mit der MD5-Prüfsumme für jede der Datenbasen erzeugt. Auf der Übersichtsseite werden die vorhandenen Datenbasen dann zum Download angeboten. Die zugehörigen MD5-Summen werden neben dem Dateinamen angezeigt oder auch als separate Datei zum Download angeboten.

Da die Datenbasen aber nicht über einen normalen Download-Link direkt erreichbar sind, weil das Verzeichnis für den Zugriff von außen gesperrt ist, müssen sie über ein PHP-Skript durchgereicht werden. Das hat den Vorteil, dass vor jedem Download nochmals die Authentizität des Nutzers überprüft und bei Bedarf protokolliert werden kann. So müssen zum Bereitstellen neuer Datenbasen lediglich die Dateien auf den THEREDA-Server hochgeladen und die Konventionen für die Dateinamen eingehalten

werden. Die Umsetzung dieses Konzeptes wird erfolgen sobald die erste Datenbasis freigegeben ist.

7.3.3 Ablage der THEREDA-Datenbasen

Die vordefinierten Datenbasen werden alle direkt in einem Unterverzeichnis des Webservers in einer flachen Struktur abgelegt. Für die Benennung der Dateien wurde folgendes Schema festgelegt (mit einer konstanten Gesamtlänge von $10 + 1 + 3 + 1 + 4 + 1 + 7 = 27$ Zeichen):

Datum_Wechselwirkungsmodell_Datenformat.thereda

Das Datum wird im Format nach ISO 8601/EN 28601 angegeben, also in der Form 2010-01-18.

Als Wechselwirkungsmodelle stehen das Extended Debye-Hückel-Modell (EDH), das Pitzer-Modell (PIT) und das Specific Ion Interaction - Modell (SIT) zur Verfügung, also jeweils ein Kürzel aus drei Buchstaben. Für die Varianten des Datenformates sind JSON, EQ36, PHRQ, GCWB und CAPP geplant, hier also jeweils mit vier Buchstaben abgekürzt. Die Dateiergung wird dann .thereda sein.

Daraus ergeben sich für eine Datenbasis vom 1. April 2010 dann zum Beispiel folgende Dateinamen (wobei bisher nicht alle Varianten sinnvoll sind):

2010-04-01_EDH_JSON.thereda	2010-04-01_SIT_GCWB.thereda
2010-04-01_EDH_EQ36.thereda	2010-04-01_SIT_CAPP.thereda
2010-04-01_EDH_PHRQ.thereda	2010-04-01_PIT_JSON.thereda
2010-04-01_EDH_GCWB.thereda	2010-04-01_PIT_EQ36.thereda
2010-04-01_EDH_CAPP.thereda	2010-04-01_PIT_PHRQ.thereda
2010-04-01_SIT_JSON.thereda	2010-04-01_PIT_GCWB.thereda
2010-04-01_SIT_EQ36.thereda	2010-04-01_PIT_CAPP.thereda
2010-04-01_SIT_PHRQ.thereda	

Diese Dateien sollen von außen nicht direkt zugreifbar sein, sondern nur für registrierte Benutzer über den Menüpunkt THEREDA Datenabfrage → Vordefinierte DB heruntergeladen werden können.

7.4 Anhang

```
#####
##
# JSON Template für THEREDA
#
# Version vom 28-August-2009
#
# Generelles
#
# Identische Benennung der Felder in JSON und PostgreSQL erleichtert
Abfragen.
# Remarks werden nie exportiert.
# Editoren werden nie exportiert.
# Alternates werden vorerst noch nicht exportiert.
#
# Der Anwender kann auswählen zwischen zwei Wechselwirkungsmodellen:
# "Pitzer" und "SIT". Entsprechend müssen die Daten ausgelesen werden
# aus data_standard_pitzer, data_variable_pitzer und data_standard_sit
# (Eine Tabelle data_variable_sit gibt es noch nicht).
#
# Teilweise sind nachfolgend fiktive Daten eingetragen, da noch keine
# entsprechenden Werte in THEREDA vorhanden sind. Manche Blöcke sind
auch
```

```

# leer, da deren Struktur bereits zuvor ausführlich dokumentiert
wurde.

{ ## Hier beginnt das Objekt der kompletten THEREDA-DB im JSON-Format

#####
##
# Es folgen alle chemischen Elemente, zu denen THEREDA Daten kennt.
# (inklusive dem Elektron EA)

"Elements": ## Erstes Objekt: Chemische Elemente
[ ## Hier beginnt die Liste aller Elemente
{ ## Hier beginnt das Objekt für das erste Element
"symbol": "H",
"name": "Hydrogen",
"molarmass": 1.00794,
"molarmass_referenceid": "WIE2006",
"s298": 130.68,
"s298_uncitype": "Gauss2s",
"s298_negativeunc": 0.003,
"s298_positiveunc": 0.003,
"s298_referenceid": "COX/WAG1989",
"cp298": 28.836,
"cp298_uncitype": "Gauss2s",
"cp298_negativeunc": 0.002,
"cp298_positiveunc": 0.002,
"cp298_referenceid": "COX/WAG1989",
"referencestate": "gaseous",
"stoichiometriccoefficient": 2,
"description": "1st example for element"
}, ## Ende des Objektes für das erste Element
{ ## Hier beginnt das Objekt für das nächste Element
## ...
} ## Ende der Daten für das zweite Element, weitere würden folgen
], ## Ende der Liste aller Elemente

#####
##
# Es folgen alle Phasen.
# Jede Phase ist ein Objekt und besteht aus 1 ... k Konstituenten,
# welche genau einem aus vier verschiedenen Typen zugeordnet sind:
# - PrimaryMaster
# - Secondarymaster
# - MineralSolid
# - Product
#
# Es ist THEREDA-Konvention, dass alle Phasen in folgender Reihenfolge
# abgearbeitet werden:
# GAS
# - PrimaryMaster: enthält vorerst nur H2(g)
# - SecondaryMaster: enthält vorerst nur O2(g)
# - MineralSolid (leer, da in der Gasphase nicht definiert)
# - Product
# AQUEOUS
# - PrimaryMaster
# - SecondaryMaster
# - MineralSolid (leer, da in der wässrigen Phase nicht definiert)
# - Product
# MIXED-PHASE 1 (feste Mischphase)
# - PrimaryMaster (leer, da in Festphasen nicht definiert)
# - SecondaryMaster (leer, da in Festphasen nicht definiert)

```

```

# - MineralSolid
# - Product (leer, da in Festphasen nicht definiert)
# ...
# MIXED-PHASE n (feste Mischphase)
# - PrimaryMaster (leer, da in Festphasen nicht definiert)
# - SecondaryMaster (leer, da in Festphasen nicht definiert)
# - MineralSolid
# - Product (leer, da in Festphasen nicht definiert)
# PHASE-(2+n+1) (Reiner Feststoff)
# - PrimaryMaster (leer, da in Festphasen nicht definiert)
# - SecondaryMaster (leer, da in Festphasen nicht definiert)
# - MineralSolid
# - Product (leer, da in Festphasen nicht definiert)
# ...
# PHASE-(2+n+m) (Reiner Feststoff)
# - PrimaryMaster (leer, da in Festphasen nicht definiert)
# - SecondaryMaster (leer, da in Festphasen nicht definiert)
# - MineralSolid
# - Product (leer, da in Festphasen nicht definiert)
#
# Innerhalb jedes Phasenkonstituententyps gibt es mehrere
Phasenkonstituenten.
# Für jeden werden verschiedene Datenblöcke abgelegt,
# welche jeweils wiederum Objekte sind:
# - Deklaration
# - Zusammensetzung
# - (Bildungs-)Reaktion
# - Standarddaten
# - p,T-Funktionen

"Phases": ## Zweites Objekt: Phasen
[ ## Hier beginnt die Liste aller (2+n+m) Phasen
{ ## Hier beginnt das Objekt für die Gasphase
"symbol": "g",
"modification": "NA",
"mixedphase": true,
"description": "",
"PrimaryMaster":
[ ## Hier beginnt die Liste der PrimaryMaster
{ ## Hier beginnt der bisher einzige Datensatz für H2(g)
}
],
"SecondaryMaster":
[ ## Hier beginnt die Liste der SecondaryMaster
{ ## Hier beginnt der bisher einzige Datensatz für O2(g)
}
],
## In der Gasphase gibt es keine MineralSolids
"MineralSolids": [ ],
"Product":
[ ## Hier beginnt die Liste aller Produktspezies
{ ## Hier beginnt der Datensatz für CO2(g)
"symbol": "CO2(g)",
"Declaration":
{
"equilibrium_constraint": "Complete equilibrium",
"charge": 0,
"molarmass": 44.0095,
"centralelement": "",
"oxidationnumber": "",
"redox": false,

```



```

"description": ""
},
"Composition":
[
{
"element": "C",
"numberofelement": 1
},
{
"element": "O",
"numberofelement": 2
}
],
"FormingReaction":
[
{
"pcon_reactant": "CO2(g)",
"coefficient": 1
},
{
"pcon_reactant": "CO32-",
"coefficient": -1
},
{
"pcon_reactant": "H+",
"coefficient": -2
},
{
"pcon_reactant": "H2O(l)",
"coefficient": 1
}
],
>DataStandard":
## Die Reihenfolge der Datentypen sollte stets gleich sein:
## DFG, DFH, S, CP, V, DRG, DRH, DRS, DRCP, LOGK
## In der Gasphase gibt es kein V298.
## Nicht für alle Kombinationen aus PCon und Datentyp
## existieren Einträge in der Datenbank!
[
{
"datatype": "DFG298",
"value": -394372.54795,
"calcmode": "CGHF",
"unctype": "Gauss2s",
"negativeunc": 133,
"positiveunc": 133,
"dataclass": -1,
"category": "F",
"dataquality": -1,
"datasource": -1,
"value_notallowed": "",
"unctype_notallowed": "",
"negativeunc_notallowed": "",
"positiveunc_notallowed": "",
"reference": "InternallyCalculated",
## Hier und bei allen weiteren Literaturreferenzen
## ist der Eintrag dem Feld "referenceid_1" zu entnehmen
"description": "",
"controllingresult": "Not yet controlled"
},
{

```

```

"datatype": "DFH298",
"value": -393510,
"calcmode": "Entered",
"unctype": "Gauss2s",
"negativeunc": 130,
"positiveunc": 130,
"dataclass": 1,
"category": "F",
"dataquality": 1,
"datasource": 1,
"value_notallowed": "",
"unctype_notallowed": "",
"negativeunc_notallowed": "",
"positiveunc_notallowed": "",
"reference": "GUI/FAN2003",
"description": "",
"controllingresult": "Not yet controlled"
},
{
"datatype": "S298",
"value": 213.785,
"calcmode": "Entered",
"unctype": "Gauss2s",
"negativeunc": 0.01,
"positiveunc": 0.01,
"dataclass": 1,
"category": "F",
"dataquality": 1,
"datasource": 1,
"value_notallowed": "",
"unctype_notallowed": "",
"negativeunc_notallowed": "",
"positiveunc_notallowed": "",
"reference": "GUI/FAN2003",
"description": "",
"controllingresult": "Not yet controlled"
},
{
"datatype": "CP298",
"value": 37.135,
"calcmode": "Entered",
"unctype": "Gauss2s",
"negativeunc": 0.002,
"positiveunc": 0.002,
"dataclass": 1,
"category": "F",
"dataquality": 1,
"datasource": 1,
"value_notallowed": "",
"unctype_notallowed": "",
"negativeunc_notallowed": "",
"positiveunc_notallowed": "",
"reference": "GUI/FAN2003",
"description": "",
"controllingresult": "Not yet controlled"
},
{
"datatype": "DRG298",
"value": -103629.503071,
"calcmode": "CRLOGK",
"unctype": "Gauss2s",

```

```

"negativeunc": 199,
"positiveunc": 199,
"dataclass": -1,
"category": "R",
"dataquality": -1,
"datasource": -1,
"value_notallowed": "",
"unctype_notallowed": "",
"negativeunc_notallowed": "",
"positiveunc_notallowed": "",
"reference": "InternallyCalculated",
"description": "",
"controllingresult": "Not yet controlled"
},
{
"datatype": "LOGK298",
"value": 18.155,
"calcmode": "Entered",
"unctype": "Gauss2s",
"negativeunc": 0.035,
"positiveunc": 0.035,
"dataclass": 1,
"category": "R",
"dataquality": 1,
"datasource": 1,
"value_notallowed": "",
"unctype_notallowed": "",
"negativeunc_notallowed": "",
"positiveunc_notallowed": "",
"reference": "GUI/FAN2003",
"description": "",
"controllingresult": "Not yet controlled"
}
], ## Ende der Standard-Daten bei 298.15 K
"DataVariable": ## fiktive Daten zur Temperaturabhängigkeit
## Die Reihenfolge der Datentypen sollte stets gleich sein:
## DFGT, DFHT, CPT, DRGT, DRHT, DRST, DRCPT, LOGKT
## Nicht für alle Kombinationen aus PCon und Datentyp
## existieren Einträge in der Datenbank!
[
{
"datatype": "DRGT",
"calcmode": "Entered",
"tpfunc": "NEA-extended",
"a": -1.00239384,
"b": 0,
"c": 0,
"d": 0,
"e": 0.001,
"f": 0,
"mintk": 298.15,
"maxtk": 393.15,
"minpbar": 1.01325,
"maxpbar": 1.01325,
"dataclass": 1,
"category": "R",
"dataquality": 1,
"datasource": 6,
"reference": "irgendeine Referenz",
"description": "",
"controllingresult": "Not yet controlled"
}
]

```

```

},
{
  "datatype": "LOGKT",
  "calcmode": "CTPFUNC",
  "tpfunc": "NEA-extended",
  "a": -15.669997,
  "b": 0,
  "c": 5429.392703,
  "d": 0,
  "e": 0,
  "f": 0,
  "mintk": 298.15,
  "maxtk": 393.15,
  "minpbar": 1.01325,
  "maxpbar": 1.01325,
  "dataclass": 1,
  "category": "R",
  "dataquality": 1,
  "datasource": 6,
  "reference": "InternallyCalculated",
  "description": "",
  "controllingresult": "Not yet controlled"
}
] ## Ende der variablen Daten
} ## Ende des Datensatzes für CO2(g), weitere Gase würden folgen.
] ## Ende der Liste der Produktspezies der Gasphase
}, ## Ende des Objektes für die Gasphase

{ ## Hier beginnt das Objekt für die wässrige Phase
  "symbol": "aq",
  "modification": "NA",
  "mixedphase": true,
  "description": "",
  "PrimaryMaster":
  [ ## Hier beginnt die Liste aller PrimaryMaster von "aq"
  { ## Hier beginnt der Datensatz für Na+
    "symbol": "Na+",
    "Declaration":
    {
      "equilibrium_constraint": "Complete equilibrium",
      ## Für PrimaryMaster ist "Complete equilibrium" vorgegeben
      "charge": 1,
      "molarmass": 22.98922,
      "centralelement": "Na",
      "oxidationnumber": 1,
      "redox": false,
      "description": ""
    },
    "Composition":
    [
      {
        "element": "Na",
        "numberofelement": 1
      },
      {
        "element": "EA",
        "numberofelement": -1
      }
    ],
    "FormingReaction": [ ],
    ## Entfällt für PrimaryMaster per definitionem, daher leere Menge

```

```

## Für PrimaryMaster entfallen auch alle reaktionsbezogenen Datentypen
"DataStandard":
## Im Gegensatz zur Gasphase gibt es aber hier V298!
[
{
"datatype": "DFG298",
"value": -261952.8935,
"calcmode": "CGHF",
"unctype": "",
"negativeunc": 0,
"positiveunc": 0,
"dataclass": -1,
"category": "F",
"dataquality": -1,
"datasource": -1,
"value_notallowed": "",
"unctype_notallowed": "",
"negativeunc_notallowed": "",
"positiveunc_notallowed": "",
"reference": "InternallyCalculated",
"description": "",
"controllingresult": "Not yet controlled"
},
{
"datatype": "DFH298",
"value": -240340,
"calcmode": "Entered",
"unctype": "Gauss2s",
"negativeunc": 60,
"positiveunc": 60,
"dataclass": 1,
"category": "F",
"dataquality": 1,
"datasource": 1,
"value_notallowed": "",
"unctype_notallowed": "",
"negativeunc_notallowed": "",
"positiveunc_notallowed": "",
"reference": "GUI/FAN2003",
"description": "",
"controllingresult": "Not yet controlled"
},
{
"datatype": "S298",
"value": 58.45,
"calcmode": "Entered",
"unctype": "Gauss2s",
"negativeunc": 0.15,
"positiveunc": 0.15,
"dataclass": 1,
"category": "F",
"dataquality": 1,
"datasource": 1,
"value_notallowed": "",
"unctype_notallowed": "",
"negativeunc_notallowed": "",
"positiveunc_notallowed": "",
"reference": "GUI/FAN2003",
"description": "",
"controllingresult": "Not yet controlled"
}
]

```

```

],
"DataVariable": ## fiktive Daten
[
{
"datatype": "LOGKT",
"calcmode": "CTPFUNC",
"tpfunc": "NEA-transformed",
"a": 292.79995,
"b": 0.008153,
"c": 0.000028,
"d": -17704.717064,
"e": 1520656.906219,
"f": -42.380672,
"mintk": 273.15,
"maxtk": 523.15,
"minpbar": 1.01325,
"maxpbar": 1.01325,
"dataclass": 1,
"category": "R",
"dataquality": 1,
"datasource": 3,
"reference": "InternallyCalculated",
"description": "",
"controllingresult": "Not yet controlled"
},
{
## ...
}
]
}## Ende des Datensatzes für Na+, weitere PrimaryMaster folgen.
], ## Ende der Liste der Primary Masters in "aq"
"SecondaryMaster":
[ ## Hier beginnt die Liste der Secondary Masters in "aq"
{ ## Hier beginnt der Datensatz für ClO3-
"symbol": "ClO3-",
"Declaration":
{
"equilibrium_constraint": "Complete equilibrium",
"charge": -1,
"molarmass": 83.451749,
"centralelement": "Cl",
"oxidationnumber": 5,
"redox": true,
"description": ""
},
"Composition":
[
{
"element": "Cl",
"numberofelement": 1
},
{
"element": "O",
"numberofelement": 3
},
{
"element": "EA",
"numberofelement": 1
}
],
"FormingReaction":

```

```

[
{
"pcon_reactant": "ClO3-",
"coefficient": 1
},
{
"pcon_reactant": "Cl-",
"coefficient": -1
},
{
"pcon_reactant": "H2(g)",
"coefficient": 3
},
{
"pcon_reactant": "H2O(l)",
"coefficient": -3
}
],
>DataStandard":
[
## ...
],
>DataVariable":
[
## ...
]
} ## Ende des Datensatzes für ClO3-, weitere SecondaryMaster folgen.
], ## Ende der Liste für Secondary Master in "aq"
"MineralSolids": [ ], ## in "aq" nicht definiert
"Product":
[ ## Hier beginnt die Liste der Product Species in "aq"
{ ## Hier beginnt der Datensatz für HCO3-
"symbol": "HCO3-",
"Declaration":
{
"equilibrium_constraint": "Complete equilibrium",
"charge": -1,
"molarmass": 61.017389,
"centralelement": "C",
"oxidationnumber": 4,
"redox": false,
"description": ""
},
"Composition":
[
{
"element": "H",
"numberofelement": 1
},
{
"element": "C",
"numberofelement": 1
},
{
"element": "O",
"numberofelement": 3
},
{
"element": "EA",
"numberofelement": 1
}
]
}
]
]

```

```

],
"FormingReaction":
[
{
"pcon_reactant": "HCO3-",
"coefficient": 1
},
{
"pcon_reactant": "CO32-",
"coefficient": -1
},
{
"pcon_reactant": "H+",
"coefficient": -1
}
],
>DataStandard":
[
## ...
],
>DataVariable":
[
## ...
]
} ## Ende des Datensatzes für HCO3-, weitere Products würden folgen
] ## Ende der Liste für Products in "aq"
}, ## Ende des Objektes der wässrige Phase

{ ## Hier beginnt das Objekt der ersten festen Mischphase: "Olivine"
## Jede feste Mischphase besteht aus mindestens zwei sogenannten
## Endgliedern, welche MineralSolids sind (also reine Feststoffe)
## Achtung: in der Datenbank gibt es derzeit noch keine festen
## Mischphasen! Das folgende dient daher nur als Beispiel:
"symbol": "Olivine",
"modification": "cr",
"mixedphase": true,
"description": "",
"PrimaryMaster": [ ],
"SecondaryMaster": [ ],
"MineralSolids":
[
{ ## Hier beginnt der Datensatz für 1. Endglied FeSiO3(cr)
"Symbol": "FeSiO3",
"Declaration":
{
"equilibrium_constraint": "Complete equilibrium",
"charge": 0,
"molarmass": 131.9288,
"centralelement": "Fe",
"oxidationnumber": 2,
"redox": false,
"description": "",
},
"Composition":
[
{
"element": "Fe",
"numberofelement": 1
},
{
"element": "Si",

```



```

"numberofelement": 1
},
{
"element": "O",
"numberofelement": 3
}
],
"FormingReaction":
[
{
"pcon_reactant": "",
"coefficient": ""
}
],
>DataStandard":
[
## ...
],
>DataVariable":
[
## ...
]
}, ## Hier endet der Datensatz für 1. Endglied FeSiO3(cr) = Fayalit
{ ## Hier käme der Datensatz für 2. Endglied MgSiO3(cr) = Forsterit
}
], ## Ende der Liste der MineralSolids von "Olivine"
"Products": [ ]
}, ## Ende des Objektes "Olivine" (die erste feste Lösung)

## Es folgt eine beliebige Anzahl weiterer fester Mischphasen, immer
## in derselben Struktur wie oben beim Olivin gezeigt,
## auch mit mehr Endgliedern.
{ ## Hier beginnt irgendeine weitere Mischphase
## ...
}, ## Ende der weiteren Mischphase

## Nun folgen all jene (stöchiometrisch reinen) Festphasen
## welche nur aus genau einem Endglied bestehen.

{ ## Hier beginnt die erste reine Festphase "Halit"
"symbol": "Halit",
"modification": "cr",
"mixedphase": false,
"description": "",
"PrimaryMaster": [ ],
"SecondaryMaster": [ ],
"MineralSolids":
[ ## Diese Klammerebene ist nur formal, da Halit ja nur ein PCon hat
{ ## Öffnende Klammer für NaCl(cr)
"symbol": "NaCl(cr)",
"Declaration":
{
"equilibrium_constraint": "Complete equilibrium",
"charge": 0,
"molarmass": 58.442769,
"centralelement": "",
"oxidationnumber": "",
"redox": false,
"description": ""
},
"Composition":

```

```

[
{
"element": "Na",
"numberofelement": 1
},
{
"element": "Cl",
"numberofelement": 1
}
],
"FormingReaction":
[
{
"pcon_reactant": "NaCl(cr)",
"coefficient": 1
},
{
"pcon_reactant": "Na+",
"coefficient": -1
},
{
"pcon_reactant": "Cl-",
"coefficient": -1
}
],
"DataStandard":
[
## ...
],
"DataVariable":
[
{
"datatype": "LOGKT",
"calcmode": "CTPFUNC",
"tpfunc": "NEA-transformed",
"a": -10515.677962,
"b": -3.487404,
"c": 0.001258,
"d": 412401.165236,
"e": -17729301.586319,
"f": 1801.021055,
"mintk": 298.15,
"maxtk": 393.15,
"minpbar": 1.01325,
"maxpbar": 1.01325,
"dataclass": -1,
"category": "R",
"dataquality": -1,
"datasource": -1,
"reference": "InternallyCalculated",
"description": "",
"controllingresult": "Not yet controlled"
},
{
"datatype": "DRGT",
"calcmode": "Entered",
"tpfunc": "NEA-extended",
"a": 7895365.369,
"b": -201321.2537,
"c": 34480.30816,
"d": -66.76588747,

```

```

    "e": 0.02407524316,
    "f": -339425117,
    "mintk": 298.15,
    "maxtk": 393.15,
    "minpbar": 1.01325,
    "maxpbar": 1.01325,
    "dataclass": 1,
    "category": "R",
    "dataquality": 1,
    "datasource": 6,
    "reference": "NotYetDetermined",
    "description": "",
    "controllingresult": "Not yet controlled"
  }
]
} ## Hier endet der Datensatz für NaCl(cr)
], ## Ende der Liste der MineralSoids für Halite
"Products": [ ]
} ## Ende des Objektes für Halite, weitere reine Festphasen würden
folgen
], ## Ende der Liste aller Phasen überhaupt

#####
##
# Es folgen alle Wechselwirkungen (WW) mit Definition und Parametern
# Die WW sind je nach Phase (Gas, Wasser, Mischkristall) mit völlig
# unterschiedlichen Modellen beschreibbar, aber die Struktur für WW
# ist so generisch, dass alle in das gleiche Muster fallen.
#
# Für jede Mischphase kann und muss jeweils nur genau ein Modell
# der Wechselwirkungen vorselektiert werden.
# Für reine Phasen gibt es keine WW.

"InteractionPhases": ## Drittes Objekt: Phasen mit WW
[ ## Hier beginnt die Liste aller Mischphasen mit WW
{ ## Hier beginnt das Objekt der WW in der Phase "aq"
"phase": "aq",
"interactionmodel": "Pitzer",
## Achtung: In einer JSON-Datei kann für die wässrige Phase nur
## entweder Pitzer oder SIT auftaucht. Lediglich zu illustrativen
## Zwecken sind in diesem Template beide Modelle simultan vertreten.
"interaction":
[ ## Hier beginnt die Liste aller Pitzer-WW (binär und ternär)
{ ## Hier beginnt der Datensatz der ersten (binären) WW
"Declaration":
{
"interactiontype": "Pitzer_binary",
"pcon_1": "K+",
"pcon_2": "Cl-",
"pcon_3": "",
"description": ""
},
"IP298":
{
"ip298_1": 0.0480802587884002,
"ip298_1_unctype": "",
"ip298_1_negativeunc": 0,
"ip298_1_positiveunc": 0,
"ip298_2": 0.218076817366779,
"ip298_2_unctype": "",
"ip298_2_negativeunc": 0,

```

```

"ip298_2_positiveunc": 0,
"ip298_3": 0,
"ip298_3_unctype": "",
"ip298_3_negativeunc": 0,
"ip298_3_positiveunc": 0,
"ip298_4": -0.000787989096430533,
"ip298_4_unctype": "",
"ip298_4_negativeunc": 0,
"ip298_4_positiveunc": 0,
"ip298_5": 2,
"ip298_5_unctype": "",
"ip298_5_negativeunc": 0,
"ip298_5_positiveunc": 0,
"ip298_6": 0,
"ip298_6_unctype": "",
"ip298_6_negativeunc": 0,
"ip298_6_positiveunc": 0,
"calcmode": "CTPFUNC",
"dataquality": -1,
"datasource": -1,
"reference": "InternallyCalculated",
"description": ""
},
"IPT":
{
"tpfunc": "Pitzer-function",
"ip_1_a": -758.476330506946,
"ip_1_b": 26.7372347224728,
"ip_1_c": -4.70618514763365,
"ip_1_d": 0.0100719838607252,
"ip_1_e": -0.00000375989815382765,
"ip_1_f": 0,
"ip_2_a": 112193.168416622,
"ip_2_b": -2804.03483552829,
"ip_2_c": 478.32163208852,
"ip_2_d": -0.907183089061278,
"ip_2_e": 0.000323929103974983,
"ip_2_f": -4946661.79806362,
"ip_3_a": 0,
"ip_3_b": 0,
"ip_3_c": 0,
"ip_3_d": 0,
"ip_3_e": 0,
"ip_3_f": 0,
"ip_4_a": 91.2701122617115,
"ip_4_b": -3.30527358590414,
"ip_4_c": 0.586443127668531,
"ip_4_d": -0.00129806286728005,
"ip_4_e": 0.000000495707610920681,
"ip_4_f": 0,
"ip_5_a": 0,
"ip_5_b": 2,
"ip_5_c": 0,
"ip_5_d": 0,
"ip_5_e": 0,
"ip_5_f": 0,
"ip_6_a": 0,
"ip_6_b": 0,
"ip_6_c": 0,
"ip_6_d": 0,
"ip_6_e": 0,

```

```

"ip_6_f": 0,
"mintk": 273.15,
"maxtk": 393.15,
"minpbar": 1.01325,
"maxpbar": 1.01325,
"calcmode": "Entered",
"dataquality": 1,
"datasource": 6,
"reference": "NotYetDetermined",
"description": ""
}
}, ## Ende des Datenstzes zur ersten WW
{ ## Hier beginnt der Datensatz für die zweite (hier ternäre) WW
"Declaration":
{
"interactiontype": "Pitzer_theta+psi",
"pcon_1": "Na+",
"pcon_2": "K+",
"pcon_3": "Cl-",
"description": ""
},
"IP298":
{
"ip298_1": -0.0120000000633,
"ip298_1_unctype": "",
"ip298_1_negativeunc": 0,
"ip298_1_positiveunc": 0,
"ip298_2": -0.001800002655,
"ip298_2_unctype": "",
"ip298_2_negativeunc": 0,
"ip298_2_positiveunc": 0,
"ip298_3": 0,
"ip298_3_unctype": "",
"ip298_3_negativeunc": 0,
"ip298_3_positiveunc": 0,
"ip298_4": 0,
"ip298_4_unctype": "",
"ip298_4_negativeunc": 0,
"ip298_4_positiveunc": 0,
"ip298_5": 0,
"ip298_5_unctype": "",
"ip298_5_negativeunc": 0,
"ip298_5_positiveunc": 0,
"ip298_6": 0,
"ip298_6_unctype": "",
"ip298_6_negativeunc": 0,
"ip298_6_positiveunc": 0,
"calcmode": "CTPFUNC",
"dataquality": -1,
"datasource": -1,
"reference": "InternallyCalculated",
"description": ""
},
"IPT":
{
"tpfunc": "Pitzer-function",
"ip_1_a": 0,
"ip_1_b": -0.0120439272355523,
"ip_1_c": 0,
"ip_1_d": 0.000000147816722111973,
"ip_1_e": 0,

```

```

"ip_1_f": 0,
"ip_2_a": 0,
"ip_2_b": -0.0079019352865476,
"ip_2_c": 0,
"ip_2_d": 0.0000204660638523062,
"ip_2_e": 0,
"ip_2_f": 0,
"ip_3_a": 0,
"ip_3_b": 0,
"ip_3_c": 0,
"ip_3_d": 0,
"ip_3_e": 0,
"ip_3_f": 0,
"ip_4_a": 0,
"ip_4_b": 0,
"ip_4_c": 0,
"ip_4_d": 0,
"ip_4_e": 0,
"ip_4_f": 0,
"ip_5_a": 0,
"ip_5_b": 0,
"ip_5_c": 0,
"ip_5_d": 0,
"ip_5_e": 0,
"ip_5_f": 0,
"ip_6_a": 0,
"ip_6_b": 0,
"ip_6_c": 0,
"ip_6_d": 0,
"ip_6_e": 0,
"ip_6_f": 0,
"mintk": 273.15,
"maxtk": 393.15,
"minpbar": 1.01325,
"maxpbar": 1.01325,
"calcmode": "Entered",
"dataquality": 1,
"datasource": 6,
"reference": "NotYetDetermined",
"description": ""
}
} ## Ende des Datensatzes für zweite (ternäre) Pitzer-WW
], ## Ende der Liste aller Pitzer-WW
## Achtung: In einer JSON-Datei kann für die wässrige Phase nur
## entweder Pitzer oder SIT auftaucht. Lediglich zu illustrativen
## Zwecken sind in diesem Template beide Modelle simultan vertreten.
"interactionmodel": "SIT",
"interaction":
[ ## Hier beginnt die Liste aller SIT-WW
{ ## Hier beginnt die erste SIT-WW
"Declaration":
{
"interactiontype": "SIT_simple",
"pcon_1": "UF3+",
"pcon_2": "Cl-",
"pcon_3": "",
"description": ""
},
"IP298":
{
"ip298_1": 0.1,

```

```

"ip298_1_unctype": "",
"ip298_1_negativeunc": 0.1,
"ip298_1_positiveunc": 0.1,
"ip298_2": 0,
"ip298_2_unctype": "",
"ip298_2_negativeunc": 0,
"ip298_2_positiveunc": 0,
"ip298_3": 0,
"ip298_3_unctype": "",
"ip298_3_negativeunc": 0,
"ip298_3_positiveunc": 0,
"ip298_4": 0,
"ip298_4_unctype": "",
"ip298_4_negativeunc": 0,
"ip298_4_positiveunc": 0,
"ip298_5": 0,
"ip298_5_unctype": "",
"ip298_5_negativeunc": 0,
"ip298_5_positiveunc": 0,
"ip298_6": 0,
"ip298_6_unctype": "",
"ip298_6_negativeunc": 0,
"ip298_6_positiveunc": 0,
"calcmode": "Entered",
"dataquality": 1,
"datasource": 1,
"reference": "GRE/FUG1992",
"description": ""
},
"IPT":
{
## Bisher gibt es noch keine publizierten T-Funktionen für SIT.
## Also bleibt das Objekt leer.
}
} ## Ende des Datensatzes zur ersten SIT-WW
] ## Ende der Liste aller SIT-WW
}, ## Ende des Objektes "Interactions" für "aq"
{ ## Hier beginnt das Objekt der WW im Mischkristall "Olivine"
"phase": "Olivine",
"InteractionModel": "RKMP",
"Interactions":
[
## Gleiche Struktur wie zuvor
]
} ## Ende des Objektes "Interactions" für Olivine
], ## Ende der Liste aller Interactions in allen Phasen

#####
##
# Jedes Kürzel zu Literaturangaben (references) in den obigen
Datensätzen
# wird hier nun aufgeschlüsselt

"Bibliography": ## Viertes Objekt: Bibliographische Referenzen
[ ## Hier beginnt die Liste mit allen bibliographischen Referenzen
{ ## Hier beginnt die erste bibliographische Referenz
"ID": "HUM/AND2005",
"type": "Book",
"pubname": "",
"origin": "OECD Nuclear Energy Agency (NEA)",

```

```

"title": "Chemical Thermodynamics of compounds and complexes of U. Np.
Pu. Am. Tc. Se. Ni. and Zr with selected organic ligands",
"author": "",
"year": 2005,
"volume": "",
"page": "",
"editors": "F. J. Mompean, M. Illemasshne, J. Perrone",
"language": "English",
"publisher": "Elsevier",
"ISBN_ISSN": "0-444-51402-3"
}, ## Ende der ersten bibliographische Referenz
{
"ID": "ATK/GLA1992",
"type": "Journal",
"pubname": "Cement and Concrete Research",
"origin": "",
"title": "Cement Hydrate Phases: Solubility at 25° C.",
"author": "Atkins, M., Glasser, F. P., Kindness, A.",
"year": 1992,
"volume": 22,
"page": "241-246",
"editors": "",
"language": "English",
"publisher": "",
"ISBN_ISSN": ""
},
{
"ID": "PHI/HAL1988",
"type": "Report",
"pubname": "NUREG/CR-4864, LBL-22860, SAND87-0323",
"origin": "",
"title": "Thermodynamic tables for nuclear waste isolation: Aqueous
solutions database",
"author": "Phillips, S. L., Hale, F. V.",
"year": 1988,
"volume": "",
"page": "",
"editors": "",
"language": "English",
"publisher": "",
"ISBN_ISSN": ""
},
{
"ID": "GIF1994",
"type": "Thesis",
"pubname": "",
"origin": "",
"title": "Influence des ions chlorure sur la chimie des actinides",
"author": "Giffaut, E.",
"year": 1994,
"volume": "",
"page": "",
"editors": "",
"language": "French",
"publisher": "Universite de Paris-Sud, Orsay, France",
"ISBN_ISSN": ""
}
] ## Ende der Liste aller bibliographischen Referenzen
} ## Ende des Objektes der gesamten THEREDA-DB

```


8 Dokumentation der Datenauswahl

8.1 Hexäres System der ozeanischen Salze

8.1.1 Einleitung

Das hexäre System der ozeanischen Salze umfasst die Ionen Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Cl^- und SO_4^{2-} . Zu den Salzen des ozeanischen Systems zählt man gewöhnlich die Minerale, die sich aus den genannten Ionenkombinationen aus wässriger Lösung abscheiden. Eine Übersicht über die Mineralphasen (ohne Carbonate) gibt Tab. 8.1. Im erweiterten Sinne werden zu den ozeanischen Komponenten auch die Carbonate der Kationen Na^+ , K^+ , Mg^{2+} und Ca^{2+} gezählt. Die Bemühungen, die Gesetze der Thermodynamik heranzuziehen, um systematisch die Kristallisationsbedingungen für die Salze des ozeanischen Systems abzuleiten, gehen auf Van't Hoff [VAN1912] zurück. Weitere Meilensteine in der Beschreibung dieses Multikomponenten-Systems setzten D'Ans [DAN1933] und Autenrieth [AUT1958]. Mit der Verfügbarkeit von Computern begann die Entwicklung von thermodynamischen Datenbasen und von Codes zur Berechnung komplexer Phasen- und Reaktionsgleichgewichte. Aber erst mit der Anwendung der Pitzer-Gleichungen und der Demonstration ihrer Anwendbarkeit auf das System der ozeanischen Salze durch Harvie, Møller und Weare [HAR/MØL1984] wurde die thermodynamische Modellierung zu einem allgemeinen Werkzeug zur Behandlung der Löslichkeitsgleichgewichte der Salzwassersysteme. Entsprechend wurde an der Erweiterung der Datenbasis gearbeitet. Tab. 8.2 gibt eine Übersicht über publizierte Datenbasen mit Pitzer-Wechselwirkungskoeffizienten in Subsystemen des ozeanischen Systems und ihren unterschiedlichen Gültigkeitsbereichen der Temperatur. Ein Defizit fast aller Datenbasen besteht darin, dass in den angegebenen Temperaturbereichen für die aufgeführten Ionenkombinationen der Test der Beschreibungsqualität der Löslichkeitsgleichgewichte in den Multikomponenten-Systemen nicht systematisch erfolgte. Ausnahmen bilden Harvie et. al. [HAR/MØL1984]. In [HAR/MØL1984] werden sowohl H^+ , OH^- und die Carbonate in die Datenbasis mit aufgenommen. Für Temperaturen, die von 25 °C abweichen gibt es bisher keine wirklich ausgetestete Datenbasis, weshalb dieses Anliegen zum Gegenstand von THEREDA wurde. Mit dem zum jetzigen Zeitpunkt in THEREDA eingetragenen Daten liegt erstmalig eine Datenbasis für den Bereich 0 °C – 110 °C vor, die ähnlich wie bei Harvie et. al. [HAR/MØL1984] umfangreich an komplexen Phasengleichgewichten getestet wurde und ebenfalls die sauren und basischen Subsysteme mit einschließt.

Tab. 8.1 Verwendete Mineralnamen und deren Formeln

Mineralname\Trivialname	Formel
Anhydrit	CaSO_4
Arcanit	K_2SO_4
Astrakanit	$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
Bassanit (Hemihydrat)	$\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$
Bischofit	$\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
Bisulfate	$\text{NaHSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$
Brucit	$\text{Mg}(\text{OH})_2$
Calcium Oxychloride, A	$\text{CaCl}_2 \cdot 3\text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot 13\text{H}_2\text{O}$
Calcium Oxychloride, B	$\text{CaCl}_2 \cdot \text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$
Carnallit	$\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
D'Ansit	$3\text{NaCl} \cdot 9\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4$
Epsomit	$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$
Glaserit	$3\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4$
Glauberit	$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{CaSO}_4$
Görgeyit	$\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot 5\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$
Gips	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Halit	NaCl
Hexahydrat	$\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
Kainit	$4\text{KCl} \cdot 4\text{MgSO}_4 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$
Kieserit	$\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$
Labiles Salz	$2\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Langbeinit	$\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{MgSO}_4$
Leonit	$\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
Löweit	$6\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 7\text{MgSO}_4 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$
Korschunovskit	$3\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$
Meridianit	$\text{MgSO}_4 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$
Mercallit	KHSO_4
Mirabilit	$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$
Misenit	$\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{KHSO}_4$
Pentahydrat	$\text{MgSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
Pentasalz	$\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot 5\text{CaSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
Sesquisulfate Sodium	$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{NaHSO}_4$
Sesquisulfate Potassium	$\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{KHSO}_4$
Schönit (Picromerit)	$\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
Polyhalit	$\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 2\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Portlandit	$\text{Ca}(\text{OH})_2$
Sylvin	KCl
Syngenit	$\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$
Tachhydrit	$2\text{MgCl}_2 \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$
Thenardit	Na_2SO_4
Vanthoffit	$3\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4$

Tab. 8.2 Pitzer-Modelle für das hexäre System und Subsysteme der ozeanischen Salze

[HAR/WEA1980]	Na⁺, K⁺, Mg²⁺, Ca²⁺, Cl⁻, SO₄²⁻ 25 °C Test aller ternären Systeme und Na ⁺ ,Mg ²⁺ //Cl ⁻ , SO ₄ ²⁻ - H ₂ O sowie invariante Punkte des quinären Systems Na ⁺ , K ⁺ , Mg ²⁺ , Cl ⁻ , SO ₄ ²⁻
EUG/HAR1980	Na⁺, K⁺, Mg²⁺, Ca²⁺, Cl⁻, SO₄²⁻ 25 °C Test der Kristallisationsfolge nach Model HAR/WEA1980
[HAR/EUG1982]	Na⁺, K⁺, Mg²⁺, Ca²⁺, Cl⁻, SO₄²⁻ 25 °C Basierend auf HAR/WEA1980 Berechnung des gesamten hexären Systems, Pitzer-Parameter für Ca ²⁺ und Löslichkeitskonstanten von Ca-Salzen revidiert
HAR/MOL1984	H⁺, Na⁺, K⁺, Mg²⁺, Ca²⁺, Cl⁻, SO₄²⁻, OH⁻, HCO₃⁻, CO₃²⁻, CO₂ 25 °C Erweiterung von HAR/WEA1980, CaSO ₄ -Parameter aus HAR/EUG1982, Tests aller sauren und basischen ternären Systeme, der ternären carbonathaltigen und höheren Systeme mit Alkalimetallcarbonat, -hydrogencarbonat, Chlorid und Sulfat
[PAB/PIT1987]	Na⁺, K⁺, Mg²⁺, Cl⁻, SO₄²⁻, OH⁻ 25 bis 200 °C Bis 200 °C NaCl-KCl-, NaCl-Na ₂ SO ₄ -H ₂ O, Na ₂ SO ₄ - und NaCl-Löslichkeit in NaOH-Lösungen, NaCl-Löslichkeit in MgCl ₂ -Lösungen, KCl-Löslichkeit in MgCl ₂ -Lösungen, System KCl-K ₂ SO ₄ -H ₂ O bis 100 °C, MgSO ₄ -Löslichkeit in MgCl ₂ -Lösungen bis 100 °C, keine extrem gute Wiedergabe der Löslichkeiten, aber durch Verwendung von Cp-Funktionen der festen Phasen robustes Modell
GRE/MØL1988	Na⁺, Ca²⁺, Cl⁻, SO₄²⁻ 0 bis 250 °C NaCl-Na ₂ SO ₄ -H ₂ O bis 250 °C getestet, NaCl-Löslichkeit in CaCl ₂ und System Na ₂ SO ₄ -CaSO ₄ -H ₂ O bis 110 °C getestet, Anhydrit-Löslichkeit in NaCl-Lösungen bis 250 °C
[GRE/MØL1989]	Na⁺, K⁺, Ca²⁺, Cl⁻, SO₄²⁻ 0 bis 250 °C Teilweise T-Bereiche mit 2 Temperatur-Funktionen beschrieben, einige Funktionen sind falsch oder wurden später als falsch identifiziert wie InK für Glauberit und Gorgeyit, außer NaCl-KCl-H ₂ O wurden ternäre Systeme nur bis 100 °C getestet, auch Na ⁺ ,K ⁺ //Cl ⁻ , SO ₄ ²⁻ - H ₂ O und K ⁺ , Ca ²⁺ //Cl ⁻ , SO ₄ ²⁻ - H ₂ O bis 100 °C getestet
[ZIE/EMO1991]	Na⁺, K⁺, Mg²⁺, Cl⁻, SO₄²⁻ 90 °C Berücksichtigung neuer Löslichkeitsdaten für MgSO ₄ und des Systems Na ⁺ ,Mg ²⁺ //Cl ⁻ , SO ₄ ²⁻ - H ₂ O von 90 °C bis 140 °C, nur in diesem T-Bereich getestet, T-Funktionen nicht mitgeteilt
[PET/VAL1992]	Na⁺, K⁺, Mg²⁺, Cl⁻, SO₄²⁻ 90 bis 150 °C T-Funktionen zwischen 90 °C und 150 °C neu eingeben, bei 90 °C quin. System berechnet
[MAR2002]	H⁺, Na⁺, K⁺, Mg²⁺, Cl⁻, SO₄²⁻, NO₃⁻ -70 bis + 25 °C Ternäre Systeme nur bei 0°C und 25 °C getestet, MgSO ₄ -H ₂ SO ₄ bis -60 °C
[MAR/FAR1999]	Na⁺, K⁺, Mg²⁺, Ca²⁺, Cl⁻, SO₄²⁻ -60 bis +25 °C Verbesserung der Beschreibung der Sulfate gegenüber Spencer. Tern. Systeme nur bei 0°C und 25 °C getestet, binäre tiefer, kein Test reziproker Systeme
[VOI1999]	Na⁺, K⁺, Mg²⁺, Ca²⁺, Cl⁻, SO₄²⁻ 25 bis 200 °C Neue exp. Daten zur Löslichkeit bis 200 °C in tern. Sulfatsystemen von Na ⁺ , K ⁺ , Mg ²⁺ berücksichtigt, Ca-Systeme noch ungenügend ausgetestet
[CHR/MØL2004a]	H⁺, Na⁺, K⁺, Cl⁻, SO₄²⁻, OH⁻ 0°C bis 200°C (250°C) Basiert auf GRE/MØL1989, Säuren und Basen ergänzt, tern. Systeme zumeist nur bis 100 °C
[CHR/MØL2004b]	H⁺, Na⁺, K⁺, Ca²⁺, Cl⁻, SO₄²⁻, OH⁻ 0°C bis 200°C (250°C) CHR/MØL2004a durch Ca ²⁺ ergänzt, Tern. Systeme zw. 0°C und 100°C getestet, bin CaCl ₂ -H ₂ O nur bis 110°C, sonst binäre bis 200°C

8.1.2 Theoretischer Hintergrund

8.1.2.1 Modellgleichungen

Für den Zusammenhang zwischen Standard-Gibbs-Bildungsenergie $\Delta_f G^\circ$, der Löslichkeitskonstante K_L , der Autoprotolysekonstante von Wasser K_W gelten Gl. (8.1) und (8.2). Die Temperaturabhängigkeit von $\Delta_f G^\circ$ und der Pitzer-Koeffizienten β , C^ϕ , θ und ψ wird mit Gl. (8.3) und (8.4) beschrieben.

$$\Delta_f G^\circ(\text{Salz}) = RT \ln K_L \quad (8.1)$$

$$\Delta_f G^\circ(\text{Wasser}) = RT \ln K_W \quad (8.2)$$

$$\Delta_f G^\circ(\text{Salz}); \Delta_f G^\circ(\text{Wasser}) = A + BT + CT \ln T + DT^2 + ET^3 + F/T \quad (8.3)$$

$$\beta^0, \beta^1, \beta^2, C^\phi, \theta, \psi, \ln K_L = A/T + B + C \ln T + DT + ET^2 + F/T^2 \quad (8.4)$$

8.1.2.2 Vorgehensweise der Parameteranpassung

Die Modellparameter wurden systematisch, beginnend bei den binären Systemen über die ternären Systeme bis zu den höherkomponentigen Systemen, zumeist aus den Löslichkeitsgleichgewichten abgeleitet. Bei den binären Systemen bildeten bereits existierende Datenevaluierungen und Temperaturfunktionen für Pitzer-Parameter und Löslichkeitskonstanten einfacher Minerale den Ausgangspunkt. Diese Modellgleichungen wurden anhand vorliegender Löslichkeitsdaten und osmotischer Koeffizienten zwischen 0 °C und 120 °C auf die Beschreibungsqualität hin überprüft. Beim Auftreten größerer Abweichungen wurden neue Parameteranpassungen mittels der Minimierung der quadratischen Abweichungen (LSQ) vorgenommen.

Die Pitzer-Mischungsparameter in ternären Systemen wurden zunächst ebenfalls durch LSQ-Fit an die Löslichkeiten der Minerale ermittelt, deren Löslichkeitskonstanten schon aus den binären Systemen bekannt waren. Daran anschließend wurden mit dem Satz von Pitzer-Parametern die Löslichkeitskonstanten der Doppelsalze berechnet. Zunächst wurde isotherm bei den jeweiligen Temperaturen angepasst und anschließend für $\ln K_L$ (Löslichkeitskonstante) eine Temperaturfunktion gefittet. Bei letzterer wurde darauf geachtet, dass die Anzahl der Koeffizienten Gl. (8.4) minimal blieb. Mit

den so gewonnenen Parametersätzen wurden die vollständigen Löslichkeitsdiagramme berechnet und in geeigneten grafischen Darstellungen mit den experimentell ermittelten Daten aus der Literatur verglichen. Bei systematischen Abweichungen wurde versucht, durch empirische „Feinjustierung“ der Parameter die Beschreibung der Daten zu verbessern. Dabei wurden stets nur die Pitzer-Mischungsparameter verändert. Erst wenn dies zu keinem Erfolg führte, wurde auch die $\ln K_L$ – Funktion der Doppelsalze geändert. Bei CaSO_4 wurden auch interaktiv die binären Pitzer-Parameter geändert, um die Beschreibung zu verbessern.

Im nächsten Schritt wurden diese Parameter zur Berechnung der Löslichkeitsdiagramme in den höheren Systemen verwendet, insbesondere den reziproken Systemen. Da in diesen Systemen die Genauigkeit der Löslichkeitsdaten geringer ist, wurden Modifizierungen an Parametern nur bei gravierenden Diskrepanzen vorgenommen. Bei allen Vergleichen mit Literaturdaten wurden die Daten im Original begutachtet und auf ihre methodische Zuverlässigkeit hin überprüft.

Eine weitere Prämisse der Modellentwicklung bestand darin, für 298 K weitestgehend mit dem in der geochemischen Modellierung weltweit verbreiteten Pitzer-Modell von [HAR/MØL1984] kompatibel zu bleiben. Dies wurde dadurch erreicht, dass die Parameter und Löslichkeitskonstanten ($\ln K$) entweder für $T = 298,15$ K fixiert wurden oder die Temperaturfunktionen durch Mehrfachgewichtung dieses Wertes sehr nahe an diesen Wert gebracht wurden.

In einigen wenigen Fällen konnte diese strenge Kompatibilität nicht aufrecht erhalten werden. Darauf wird bei den jeweiligen Systemen näher eingegangen. Insbesondere betrifft dies Systeme mit MgSO_4 und CaSO_4 .

8.1.3 Ergebnisse

Eine erste Übersicht über Herkunft und Gültigkeitsbereich der Parameterfunktionen vermittelt Tab. 8.3.

Tab. 8.3 Quellen und Modifizierungen der binären Parameter

System	Quelle	Bemerkungen	Temp.-bereich
NaCl-H ₂ O β ⁰ β ¹ C ^φ lnK _L (Halit)	}[GRE/MØL1989 [GRE/MØL1989	Re-fit an Gl. (8.3) Re-fit an Gl. (8.4)	0 – 130 °C 0 – 130 °C
KCl-H ₂ O β ⁰ β ¹ C ^φ lnK _L (Sylvin)	}[GRE/MØL1989 [GRE/MØL1989	Re-fit an Gl. (8.4) Re-fit an Gl. (8.3)	0 – 200 °C 0 – 200 °C
MgCl ₂ -H ₂ O β ⁰ β ¹ C ^φ lnK _L (Bischofit)	[VOI/VOI1998]		0 – 116 °C
CaCl ₂ -H ₂ O β ⁰ β ¹ C ^φ	}[GRE/MØL1989	Re-fit an Gl. (8.3)	0 – 200 °C
Na ₂ SO ₄ -H ₂ O β ⁰ β ¹ C ^φ lnK _L (Mirabilit) lnK _L (Thenardit)	}[PAB/PIT1988]	Re-fit an Gl. (8.4)	0 – 150 °C 0 – 30 °C 0 – 200 °C
K ₂ SO ₄ -H ₂ O β ⁰ β ¹ C ^φ lnK _L (Arcanit)	}[VOI/VOI1998]		0 – 200 °C 0 – 150 °C
MgSO ₄ -H ₂ O β ₀ β ₁ β ₂ C _φ lnKL (Epsomit) lnKL (Hexahydrat) lnKL (Kieserit)	}[PAB/PIT1987] }diese Arbeit	Re-fit an Gl. (8.4)	0 – 180 °C 0 – 70 °C 0 – 120 °C 25 – 200 °C

Tab. 8.3 Quellen und Modifizierungen der binären Parameter [Fortsetzung]

System	Quelle	Bemerkungen	Temp.-bereich
CaSO ₄ -H ₂ O			
β ⁰	Aufbauend auf [HAR/MØL1984] bei 25 °C	Anpassung an die	0 – 110 °C
β ¹		Systeme	0 – 110 °C
β ²		CaCl ₂ -CaSO ₄ -H ₂ O,	0 – 110 °C
C ^φ		Na ₂ SO ₄ - CaSO ₄ -H ₂ O,	0 – 110 °C
lnK _L (CaSO ₄ ⁰)	diese Arbeit	K ₂ SO ₄ -CaSO ₄ -H ₂ O	0 – 110 °C
lnK _L (Gips)	diese Arbeit	(bei lnK _L (Halbhydrat)	0 – 110 °C
lnK _L (Halbhydrat)	diese Arbeit	an HCl-CaSO ₄ -H ₂ O)	0 – 110 °C
lnK _L (Anyhdrit)	diese Arbeit		20 – 110 °C

Chloridische Systeme

Für die Systeme NaCl-H₂O, KCl-H₂O, und CaCl₂-H₂O wurden die Temperaturfunktionen von Greenberg und Møller [GRE/MØL1989] auf die hier verwendete Standardform Gl. (8.3), (8.4) umgefittet. Die Pitzer-Parameter für das System MgCl₂-H₂O wurden durch Fit an die berechneten osmotischen Koeffizienten nach den Modellen von [HOL/MES1996] und von [VAL/URU1988] gewonnen. Während das Modell von [HOL/MES1996] nur bis $m(\text{MgCl}_2) \leq 4,5 \text{ mol/kg H}_2\text{O}$ und 250 °C. abgesichert ist, wurde in [VAL/URU1988] eine Beschreibung bis ca. 20 mol/kg H₂O und 350 °C gegeben. Für dieses Projekt wurden die mit beiden Modellen berechneten osmotischen Koeffizienten zwischen 0 – 120 °C im gültigen Konzentrationsbereich dieser Modelle benutzt, um die T-Funktion der Pitzer-Parameter abzuleiten, wie in [VOI/VOI1998] beschrieben Da es zu systematischen Abweichungen zwischen den quasi-experimentellen Daten und der Beschreibbarkeit mit der Pitzergleichung kommt, wurde auf das LSQ-verfahren verzichtet und die Parameter durch Simulation der Kurvenverläufe von $\Phi = f(m)$ (osmotischen Koeffizienten bei verschiedenen molalen Konzentrationen) bei unterschiedlichen Temperaturen modifiziert.

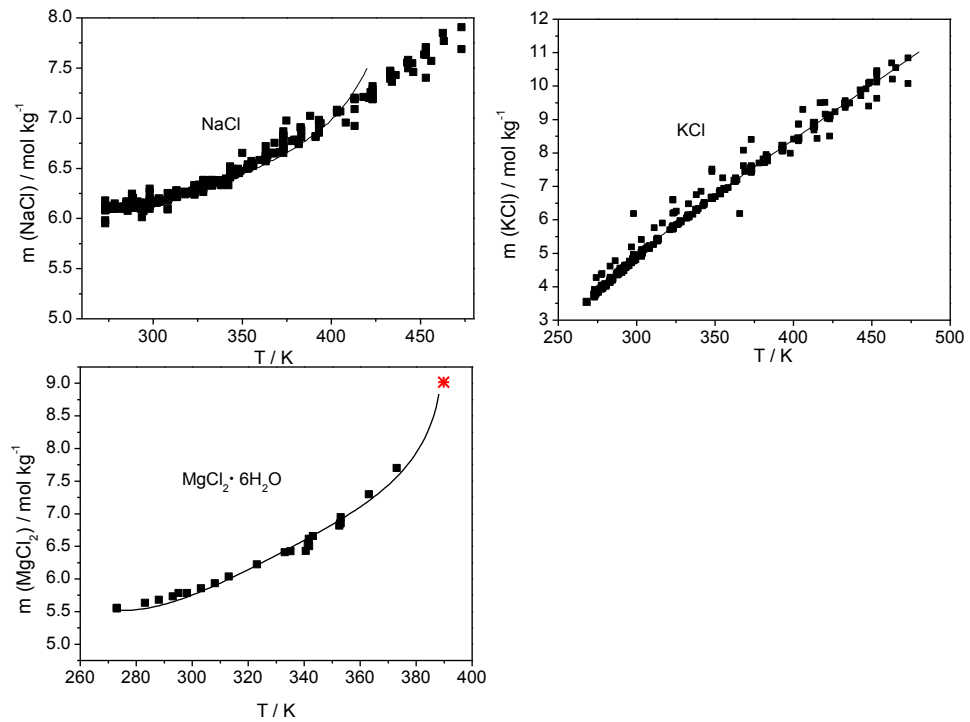


Abb. 8.1 Löslichkeiten in den binären chloridischen Systemen berechnet mit den Parametern von THEREDA (Schwarze Linie)
 (* Übergangspunkt MgCl₂·6H₂O/ MgCl₂·4H₂O)

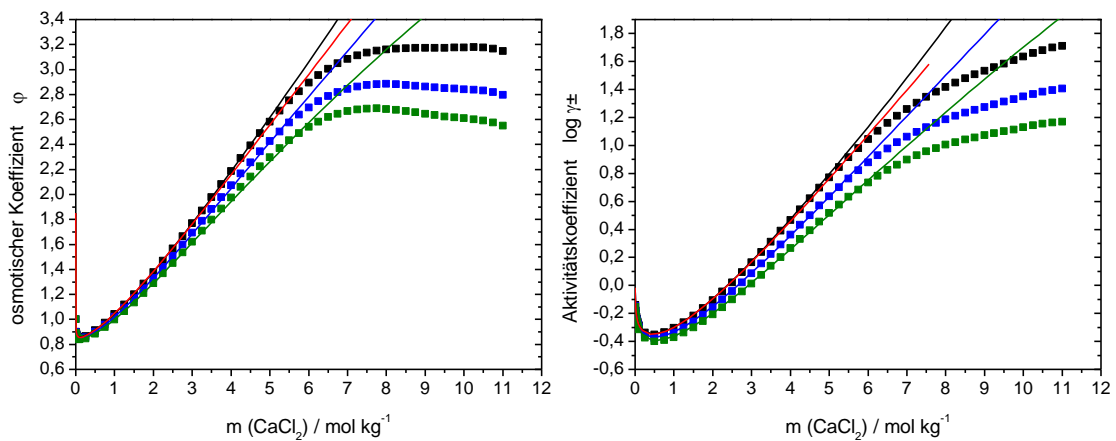


Abb. 8.2 Osmotischer Koeffizient φ und mittlerer Aktivitätskoeffizient $\log \gamma_{\pm}$ im System CaCl₂-H₂O bei ■-298 K, ■-323 K und ■-348 K (berechnet mit den Parametern von: [HAR/MØL1984] (Rote Linie), THEREDA (Schwarze Linie, Blaue Linie, Grüne Linie), Literaturangaben (Symbole))

Mit den so erhaltenen Temperaturfunktionen der Pitzer-Parameter wurde die Temperaturfunktion der Löslichkeitskonstanten von Bischofit gefittet. Die Datenevaluierung des Systems $\text{MgCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ von [WAN/PIT1998] fand hier keine Verwendung, da diese mit bis zu 12 Koeffizienten pro Parameter unter Einbeziehung der Druckabhängigkeit arbeiteten.

Mit den temperaturabhängigen binären Parametern von Greenberg et al. [GRE/MØL1989] können der osmotische Koeffizient und der Aktivitätskoeffizient der Calciumchloridlösungen bis 6 molal CaCl_2 zwischen 273 K und 373 K wiedergegeben werden (Abb. 8.2). Die binären Parameter von Christov et al. [CHR/MØL2004a] wurden nicht integriert, da das quinäre System $\text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Mg}^{2+}, \text{Ca}^{2+} / \text{Cl}^- // \text{H}_2\text{O}$ auf den Parametern von Greenberg et al. aufgebaut wurde bevor Christov et al. ihre Parameter publizierten. Christov et al. erwähnt selbst, dass nur C^φ etwas von Greenberg et al. abweicht. Die anderen Parameter sind identisch. Da die Löslichkeiten der Calciumchlorid-Phasen im Temperaturbereich von 273 – 393 K weit oberhalb 6 molal an CaCl_2 liegen wurden keine Löslichkeitskonstanten für die Bodenkörper ermittelt. Folglich ist mit der für THEREDA entwickelten Datenbasis eine Berechnung der Löslichkeit von CaCl_2 nicht möglich.

Sulfatische Systeme

Für die Systeme $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ und $\text{MgSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ wurden die von [PAB/PIT1988], gegebenen Temperaturfunktionen umgefittet. Die Pitzer-Parameter von K_2SO_4 wurden durch Re-Fit aus berechneten osmotischen Koeffizienten und mittleren Aktivitätskoeffizienten mit dem Modell aus [HOL/MES1986] erhalten. Die Löslichkeitskonstante von Arkanit wurde mit diesen Parametern aus Löslichkeitsdaten zwischen 273 K bis 473 K berechnet und dann die Parameter der Temperaturfunktion für $\ln K$ gefittet.

Binäre temperaturabhängige Parameter für die Wechselwirkungen zwischen Ca^{2+} und SO_4^{2-} sind von Greenberg et al. [GRE/MØL1989] publiziert wurden. Berechnungen des Systems $\text{CaCl}_2\text{-CaSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ mit den von Greenberg et al. gegebenen Parametern zeigten zunehmende Abweichungen der Löslichkeiten von Gips und Anhydrit mit steigender Calciumchloridkonzentration bei steigender Temperatur. Aufgrund dessen wurden die binären Calciumsulfatparameter neu angepasst.

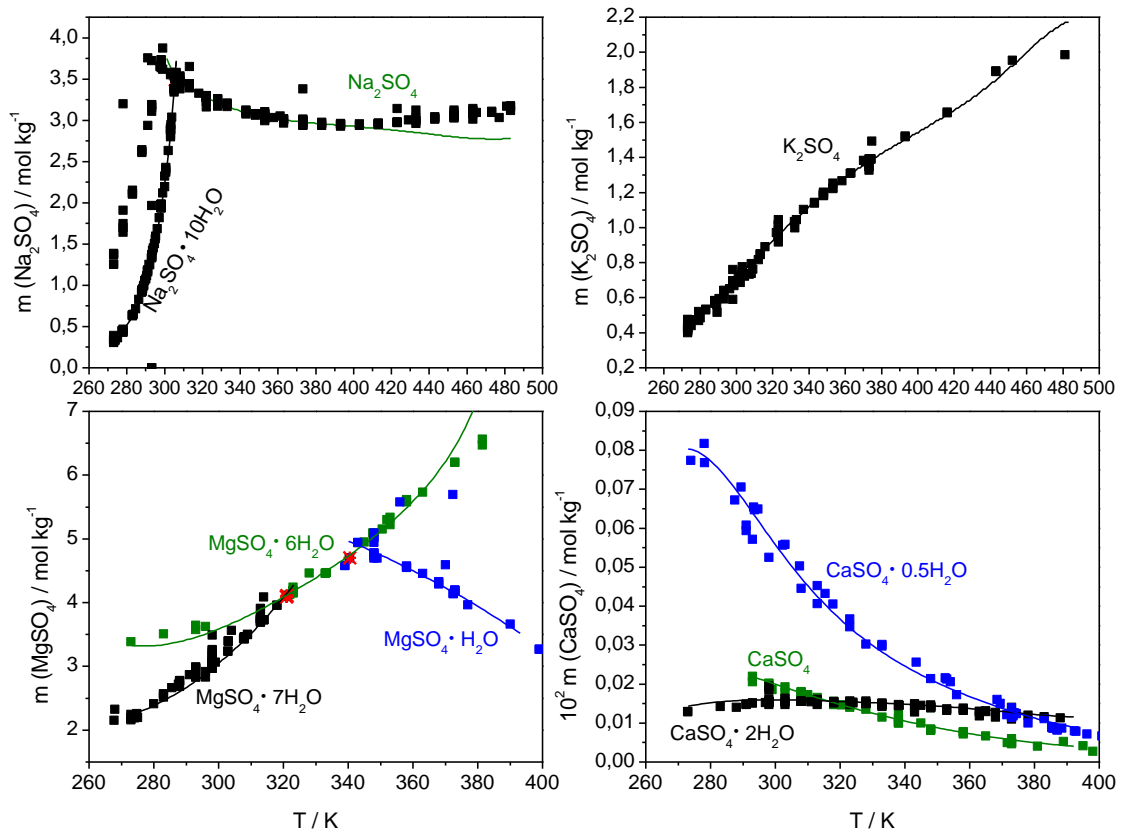


Abb. 8.3 Löslichkeiten in den binären sulfatischen Systemen, berechnet mit den Parametern von THEREDA (Linien) im Vergleich zu experimentellen Daten (Symbole) (Für die Systeme MgSO_4 - und CaSO_4 - H_2O sind auch die Kurven von metastabilen Phasen eingezeichnet)

Für die Neubestimmung der Parameter wurden die Systeme CaCl_2 - CaSO_4 - H_2O , Na_2SO_4 - CaSO_4 - H_2O , K_2SO_4 - CaSO_4 - H_2O und MgSO_4 - CaSO_4 - H_2O herangezogen. Da im System Na_2SO_4 - CaSO_4 - H_2O die meisten Daten bei verschiedenen Temperaturen zur Verfügung stehen wurde zunächst an dieses System angepasst, und danach die anderen Systeme überprüft, ob diese nach Anpassung der entsprechenden ternären Parameter wiedergegeben werden konnten.

Wie in Kapitel 8.1.2.2 hervorgehoben, wurde stets versucht für $T = 298 \text{ K}$ so weit wie möglich die Parameter des HMW-Modell zu übernehmen. Daher bildeten zunächst die binären CaSO_4 Pitzer-Parameter von Harvie et al. [HAR/MØL1984] den Ausgangspunkt der Berechnungen. Die Parameter wurden zunächst temperaturunabhängig behandelt und so eine Stabilitätskonstante für CaSO_4^0 eingeführt und bei unterschiedlichen Temperaturen an das System CaCl_2 - CaSO_4 - H_2O angepasst. Die isotherm erhaltenen Stabilitätskonstanten des Ionenpaares wurden dann polytherm an Gl.

(8.3) gefittet. Mit den erhaltenen Stabilitätskonstanten des Ionenpaares wurden anschließend die binären Ca-SO₄ Parameter weiter am System Na₂SO₄-CaSO₄-H₂O verbessert, wobei bei 25 °C die Parameter von Harvie et al. [HAR/MØL1984] unverändert integriert wurden. Dadurch ergibt sich, dass sowohl ein β^2 als auch eine Stabilitätskonstante für das Ionenpaar CaSO₄⁰ im Datensatz enthalten sind.

Auch die Löslichkeitskonstanten der Bodenkörper Gips und Anhydrit wurden schrittweise mit den binären Parametern verbessert. Löslichkeitskonstanten des Bassanits wurden aus den Löslichkeiten im System H₂SO₄-CaSO₄-H₂O ermittelt [GRE/MØL1989].

8.1.4 Ternäre Salz-Wasser Systeme

Eine Übersicht über die Herkunft der Mischungsparameter und der Löslichkeitskonstanten, die in ternären und höheren Systemen ermittelt wurden geben Tab. 8.4 und Tab. 8.5.

Tab. 8.4 Quellen und Modifizierungen der ternären Parameter

System	Quelle	Bemerkungen	Temp.-bereich
NaCl-KCl-H ₂ O θ ψ	[VOI/VOI1998]		0 – 130 °C
NaCl-MgCl ₂ -H ₂ O θ ψ	[VOI/VOI1998]		0 – 110 °C
NaCl-CaCl ₂ -H ₂ O θ ψ	diese Arbeit	Anpassung an NaCl-CaCl ₂ -H ₂ O, Na ₂ SO ₄ -CaSO ₄ -H ₂ O	0 – 110 °C 0 – 110 °C
KCl-MgCl ₂ -H ₂ O θ ψ	[VOI/VOI1998]		
KCl-CaCl ₂ -H ₂ O θ ψ	[GRE/MØL1989] [GRE/MØL1989]	Re-fit an GI- (8.4) Re-fit an GI- (8.4)	0 – 200 °C 0 – 200 °C
MgCl ₂ -CaCl ₂ -H ₂ O θ ψ lnKL (Tachhydrit)	diese Arbeit	Anpassung an MgSO ₄ -CaSO ₄ -H ₂ O, MgCl ₂ -CaCl ₂ -H ₂ O	0 – 110 °C 0 – 110 °C 0 – 110 °C

Na ₂ SO ₄ -K ₂ SO ₄ -H ₂ O θ ψ InKL (Glaserit)	diese Arbeit		0 – 110 °C
Na ₂ SO ₄ -MgSO ₄ -H ₂ O θ ψ InKL (Astrakanit) InKL (Löweit) InKL (Vanthoffit)	diese Arbeit		0 - 110 °C 0 - 110 °C 25 - 110°C 25 - 110°C
Na ₂ SO ₄ -CaSO ₄ -H ₂ O θ ψ InKL (Glauberit) InKL (Labiles Salz) InKL (Pentasalz)	diese Arbeit	Anpassung an NaCl-CaCl ₂ -H ₂ O, Na ₂ SO ₄ -CaSO ₄ -H ₂ O	0 – 100 °C 25 - 100°C 25 - 100°C 25 – 75 °C 35 – 75 °C
θ ψ InKL (Schönit) InKL (Leonit) InKL (Langbeinit)	diese Arbeit		0 – 100 °C 0 – 100 °C 0 – 50 °C 40 – 70 °C 50 – 100°C
K ₂ SO ₄ -CaSO ₄ -H ₂ O θ ψ InK _L (Syngenit) InK _L (Görgeyit) InK _L (KCaSO ₄ ⁺)	[GRE/MØL1989 [GRE/MØL1989 diese Arbeit	Re-fit an GI- (8.4) Anpassung an K ₂ SO ₄ -CaSO ₄ -H ₂ O	0 – 250 °C 25 – 100°C 25 – 100°C 25 – 100°C 25 – 100°C
MgSO ₄ -CaSO ₄ -H ₂ O θ ψ	diese Arbeit	Anpassung an MgSO ₄ -CaSO ₄ -H ₂ O, MgCl ₂ -CaCl ₂ -H ₂ O	0 – 110 °C 25 – 60 °C

Tab. 8.5 Quellen und Modifikationen der Δ_fG (Salz) in höheren Systemen

System	Quelle	Bemerkungen	Temp.-bereich
NaCl-MgSO ₄ -H ₂ O InK _L (D'Ansit)	diese Arbeit		50 – 100 °C
KCl-MgSO ₄ -H ₂ O InK _L (Kainit)	diese Arbeit		10 – 80 °C
K ₂ SO ₄ -MgSO ₄ -CaSO ₄ -H ₂ O InK _L (Polyhalit)	[WOL2010]	Anpassung an K ₂ SO ₄ - MgSO ₄ -CaSO ₄ -H ₂ O, Daten aus hexärem System	25 – 100 °C

8.1.4.1 Binäre Salz-Wasser Systeme

NaCl-KCl-H₂O

Die Mischungsparameter wurden durch Anpassung an die Löslichkeiten gewonnen.

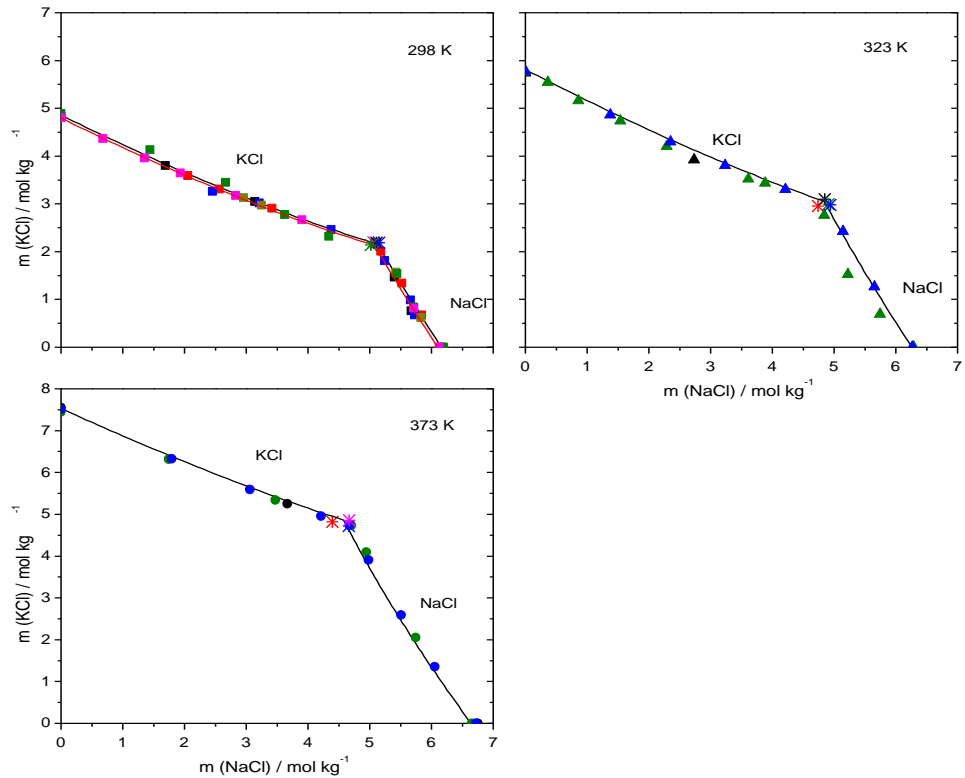


Abb. 8.4 Löslichkeiten im System NaCl-KCl-H₂O (berechnet mit den Parametern von: [HAR/MØL1984] (Rote Linie), THEREDA (Schwarze Linie) im Vergleich mit experimentellen Daten (Symbole))

NaCl-MgCl₂-H₂O

θ und Ψ wurden an die Löslichkeiten von Halit und Bischofit zwischen 0 – 105 °C angepasst [VOI/VOI1998].

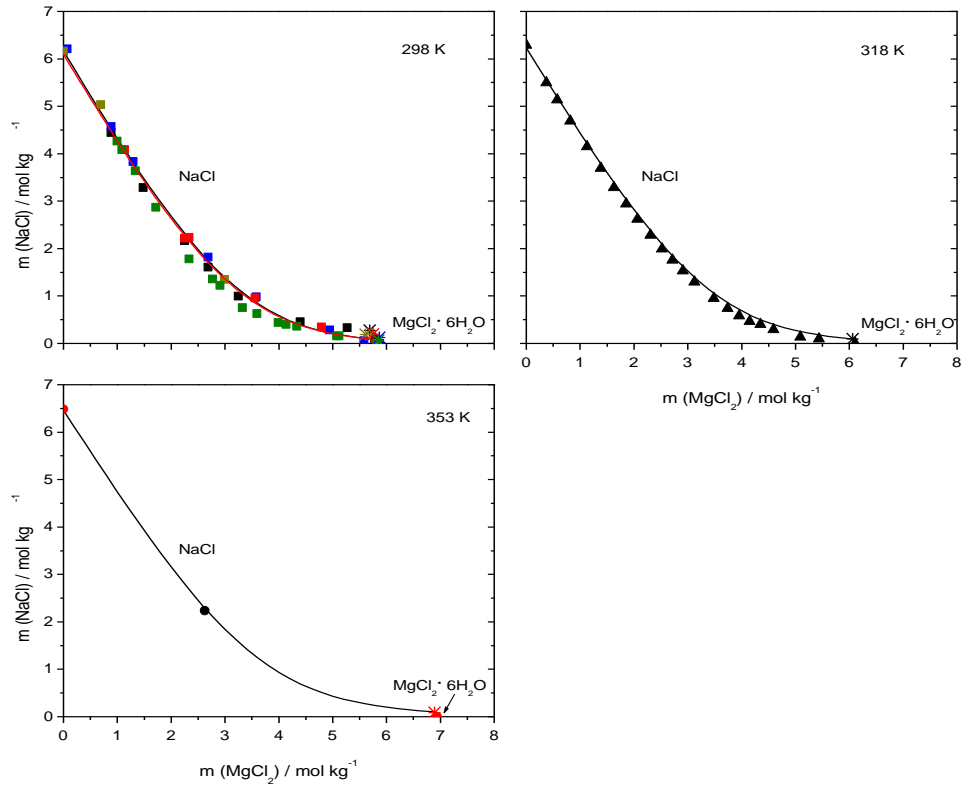


Abb. 8.5 Löslichkeiten im System $\text{NaCl-MgCl}_2\text{-H}_2\text{O}$

(berechnet mit den Parametern von [HAR/MØL1984] (Rote Linie) und THEREDA (Schwarze Linie) im Vergleich zu den experimentellen Daten (Symbole))

KCl-MgCl₂-H₂O

Die Mischungsparameter Ψ und θ wurden aus den Löslichkeitsdaten für Sylvin (121 Datenpunkte) und Bischofit (44 Datenpunkte) mit den bekannten Parametern der binären Systeme und den K_L für die festen Phasen ermittelt. (Abb. 8.6). Unter Verwendung der erhaltenen Mischungsparameter erfolgte dann die Berechnung der Löslichkeitskonstanten von Carnallit aus den Löslichkeiten.

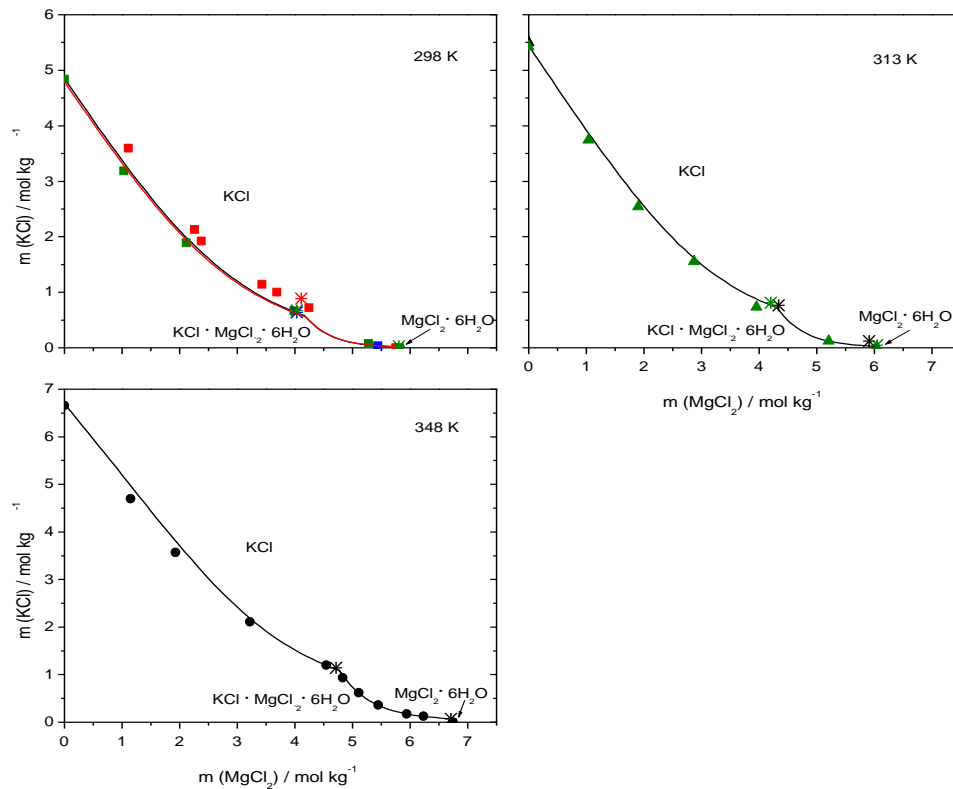


Abb. 8.6 Löslichkeiten im System $\text{KCl-MgCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ (berechnet mit den Parametern von HAR/MOL1984 (Rote Linie) und THEREDA (Schwarze Linie) im Vergleich mit experimentellen Daten (Symbole))

NaCl-CaCl₂-H₂O

Wie bereits oben erwähnt, konnten die Wechselwirkungsparameter für die Systeme $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-CaSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ bei 298 K nicht aus [HAR/MOL1984] übernommen werden. Anhand der Nachrechnungen der Löslichkeiten im System $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-CaSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ zeigte sich, dass der Mischungsparameter $\theta(\text{Na-Ca})$ aus [FRE/VOI2006] auch nicht übernommen werden konnte, und somit eine Neuanpassung sowohl für $\theta(\text{Na-Ca})$ als auch $\psi(\text{Na-Ca-Cl})$ nötig war. Nachdem die Parameter für das System $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-CaSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ bei 298 K bestimmt waren, wurden aufbauend auf das ermittelte $\theta(\text{Na-Ca})$ bei 298 K die Mischungsparameter im System $\text{NaCl-CaCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ für den Temperaturbereich von 273 – 373 K neu angepasst. Der dabei bestimmte temperaturabhängige Parameter $\theta(\text{Na-Ca})$ wurde für das System $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-CaSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ unverändert übernommen.

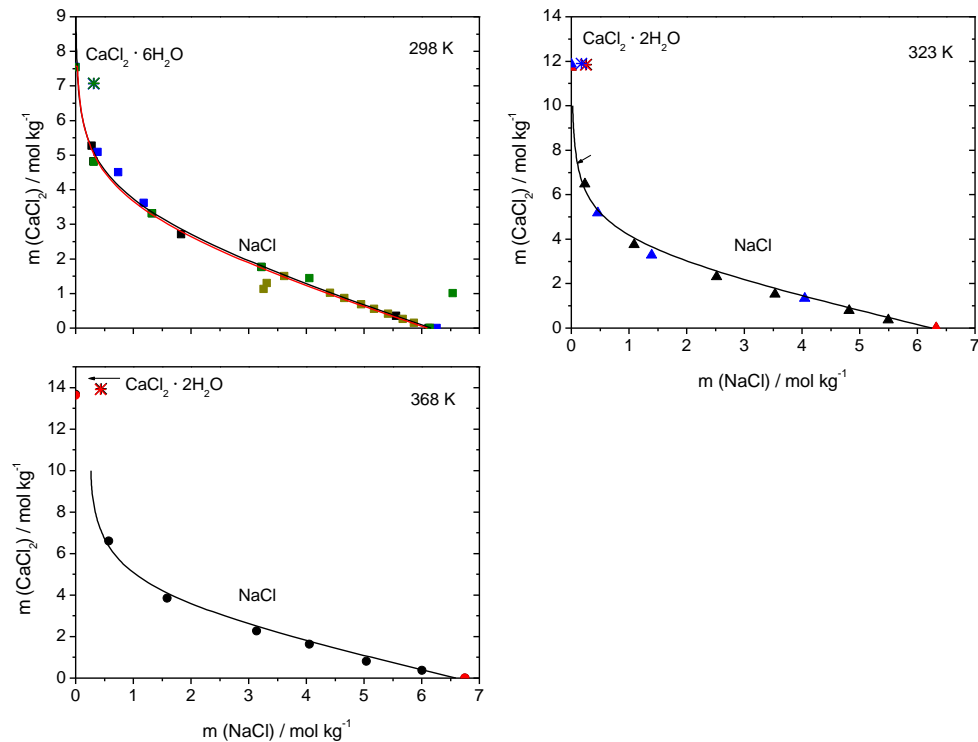


Abb. 8.7 Löslichkeiten im System NaCl-CaCl₂-H₂O (berechnet mit den Parametern von [HAR/MOL1984] (Rote Linie), THEREDA (Schwarze Linie) im Vergleich zu experimentellen Daten (Symbole))

KCl-CaCl₂-H₂O

Nach Überprüfung der Kompatibilität mit den Parametern im System K₂SO₄-CaSO₄-H₂O wurden die Mischungsparameter im System von Greenberg et al. [GRE/MØL1989] nach einem Re-Fit an Gl. (8.4) übernommen. Die Löslichkeit von KCl wird bis zu CaCl₂-Konzentrationen von 6 molal richtig wiedergegeben. Oberhalb dieser Konzentration ist das Modell ungültig. Bei T = 298 K ergeben sich oberhalb 5 mol/kg H₂O CaCl₂ Abweichung zum HMW-Modell, wobei der KCl-Gehalt am 2-Salzpunkt KCl/ CaCl₂·6H₂O durch THEREDA besser beschrieben wird.

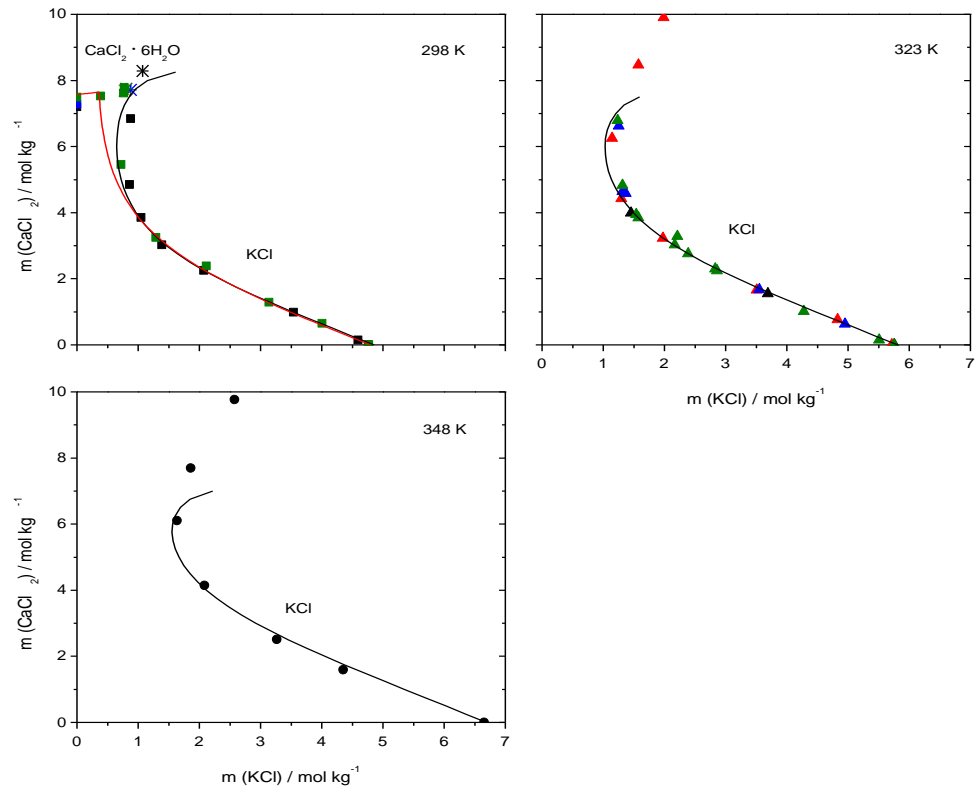


Abb. 8.8 Löslichkeiten im System KCl-CaCl₂-H₂O

(berechnet mit den Parametern von [HAR/MOL1984] (Rote Linie) und THEREDA (Schwarze Linie))

MgCl₂-CaCl₂-H₂O, MgSO₄-CaSO₄-H₂O

Mit den Parametern von [FRE/VOI2006] konnten die Löslichkeiten im System MgCl₂-CaCl₂-H₂O gut wiedergegeben werden. Die Beschreibung des Systems MgSO₄-CaSO₄-H₂O zeigte jedoch, dass der Mischungsparameter θ (Mg-Ca) geändert werden musste und dadurch eine Neuanspassung sowohl der Parameter θ (Mg-Ca) und ψ (Mg-Ca-Cl) als auch der Löslichkeitskonstante des Tachhydrits resultierte. Aufbauend auf den im System MgSO₄-CaSO₄-H₂O bei 298 K, 313 K und 333 K bestimmten Parametern θ (Mg-Ca) wurde θ (Mg-Ca) und ψ (Mg-Ca-Cl) für weitere Temperaturen im System MgCl₂-CaCl₂-H₂O neu bestimmt. Die Löslichkeitskonstante des Tachhydrits wurde entsprechend angepasst.

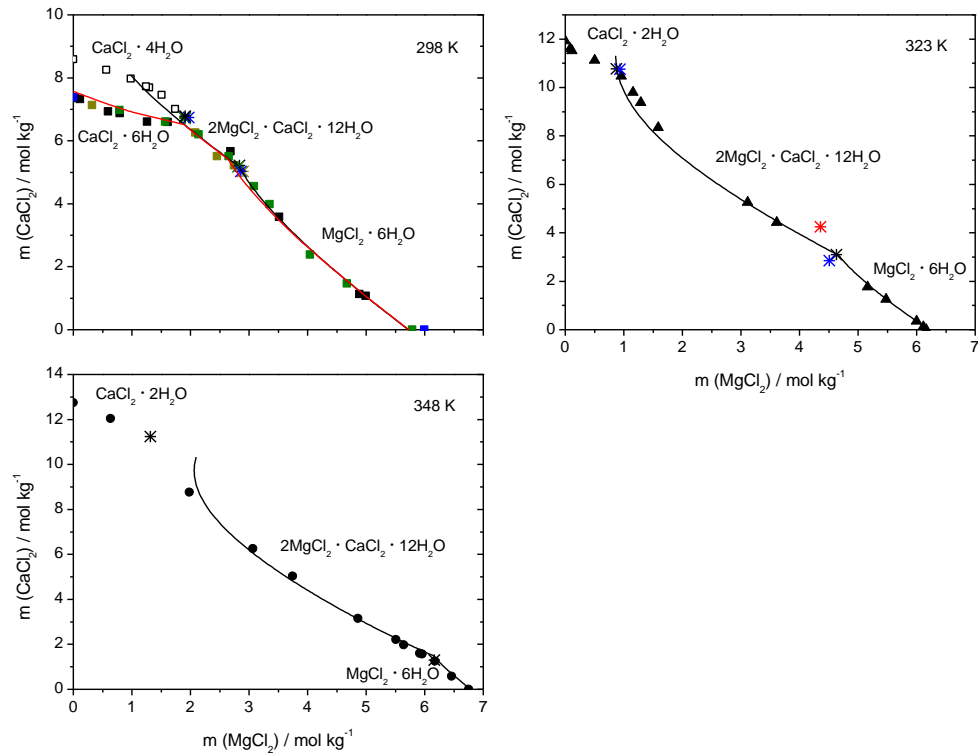


Abb. 8.9 Löslichkeiten im System $\text{MgCl}_2\text{-CaCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ (berechnet mit den Parametern von [HAR/MØL1984] (Rote Linie) und THEREDA (Schwarze Linie))

8.1.4.2 Systeme mit Sulfat als gemeinsames Ion

$\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-K}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$

Der Mischungsparameter θ ($\text{Na}^+\text{-K}^+$) wurde aus dem chloridischen System übernommen. Ψ ($\text{Na}^+, \text{K}^+, \text{SO}_4^{2-}$) wurde durch simultane Anpassung an die Löslichkeiten von Thernardit, Mirabilit und Arcanit erhalten. Mit diesen Parametern wurden dann die Löslichkeitskonstanten für Glaserit berechnet und als Temperaturfunktion beschrieben. Glaserit wurde wegen der sehr widersprüchlichen Angaben zur Mischkristallbildung mit Na_2SO_4 als reine stöchiometrische Phase behandelt.

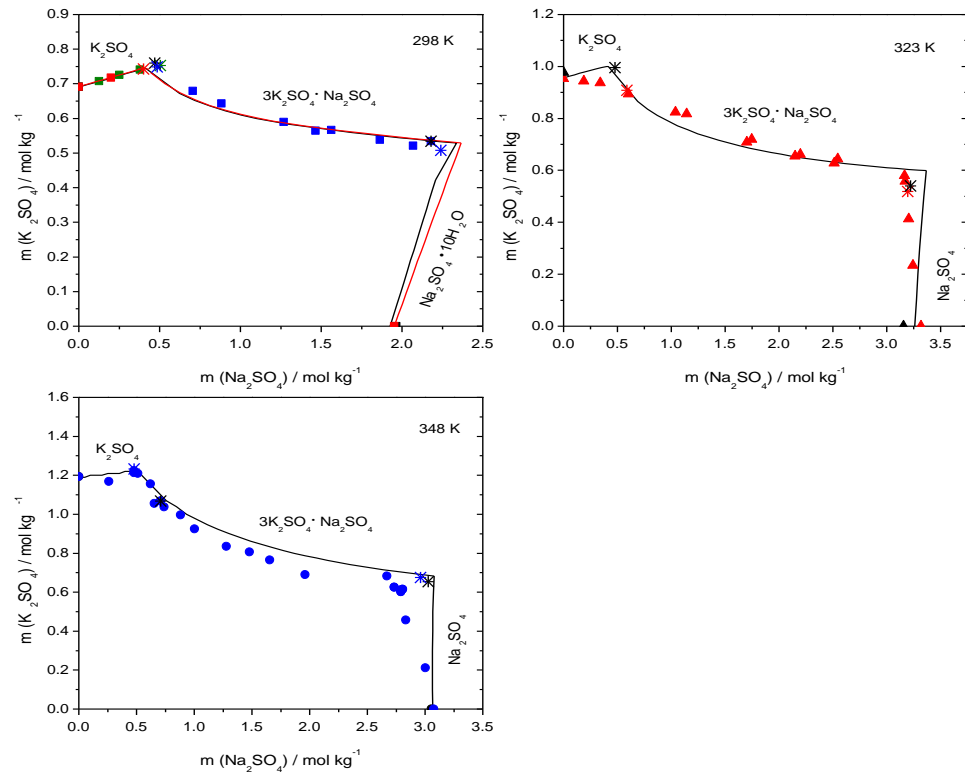


Abb. 8.10 Löslichkeiten im System $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-K}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$

(berechnet mit den Parametern von [HAR/MOL1984] (Rote Linie) und THEREDA (Schwarze Linie))

$\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-MgSO}_4\text{-H}_2\text{O}$

θ ($\text{Na}^+, \text{Mg}^{2+}$) wurde aus dem chloridischen System übernommen. Wegen des ausgedehnten Kristallisationsbereiches von Astrakanit (Blödit) und der nur kurzen Löslichkeitsäste von Thenardit, Mirabilit und MgSO_4 -Hydraten wurde Ψ ($\text{Na}^+, \text{Mg}^{2+}, \text{SO}_4^{2-}$) simultan mit der Löslichkeitskonstante für Astrakanit angepasst. Soweit zuverlässig wurden auch metastabile Löslichkeitsäste von Thenardit in die Regressionsrechnung einbezogen. Mit den so gewonnen Parametern wurden die Löslichkeitskonstanten von Vanthoffit und Löweit ermittelt.

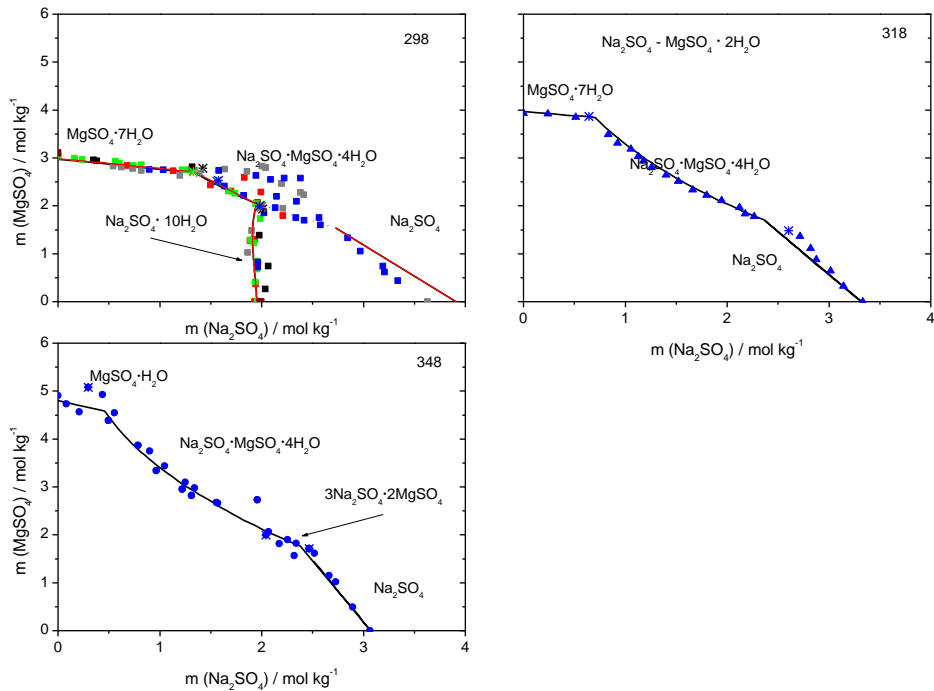
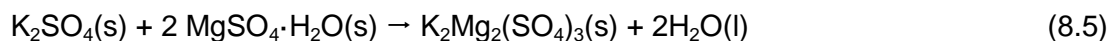


Abb. 8.11 Löslichkeiten im System Na_2SO_4 - MgSO_4 - H_2O

(berechnet mit den Parametern von [HAR/MOL1984] (Rote Linie) und THEREDA (Schwarze Linie))

K_2SO_4 - MgSO_4 - H_2O

Die Ermittlung des Pitzer-Parameters Ψ (K^+ , Mg^{2+} , SO_4^{2-}) und der Löslichkeitskonstanten für Langbeinit, Schönit und Leonit verlangte ein mehrfach iteratives Vorgehen. Zunächst wurde θ (K^+ , Mg^{2+}) aus dem chloridischen System übernommen. Danach wurden Ψ und $\ln K_L$ (Langbeinit) simultan angepasst, wobei die Löslichkeitsdaten für Arcanit, Langbeinit, Kieserit und Epsomit verwendet wurden. Zur Beschränkung der Anzahl anpassbarer Parameter wurde für Langbeinit nur der Koeffizient A im Gl. (8-4) adjustiert, alle anderen Temperaturkoeffizienten wurden aus den spezifischen Wärmekapazitäten der beteiligten Stoffe an der Reaktion



berechnet. Sind die $\ln K_L$ bei einer Temperatur bekannt, so kann $\Delta_R G^0$ dieser Reaktion berechnet werden, mit $\Delta_R C_p$ dann auch dessen T-Abhängigkeit [GÖR/LEI1996]. Mit diesen „Startwerten“ wurden dann die Berechnungen der Löslichkeitsdiagramme im

ternären System $\text{K}_2\text{SO}_4\text{-MgSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ über den gesamten T-Bereich von 0 – 120 °C vorgenommen. Durch Variation der Löslichkeitskonstanten von Langbeinit, Schönit und Leonit wurde die Beschreibung schrittweise verbessert. Mit Hilfe der Wechselwirkungsparameter und der Löslichkeitskonstanten war es nicht möglich eine zufriedenstellende Beschreibung der Löslichkeiten oberhalb 50 °C zu erreichen. Daher wurde ein zusätzliches Spezies KMgSO_4^+ und dessen temperaturabhängige Standard-Gibbs-Bildungsenergie eingeführt. Eine solche Ionenassoziation ist auch vom chemischen Standpunkt her vertretbar. Eigene Untersuchungen der Löslichkeitsisothermen bei $T = 45\text{ °C}$ konnten den Übergangspunkt Schönit \rightarrow Leonit besser fixieren [WOL/VOI2010] und auch mit diesem Modell beschreiben.

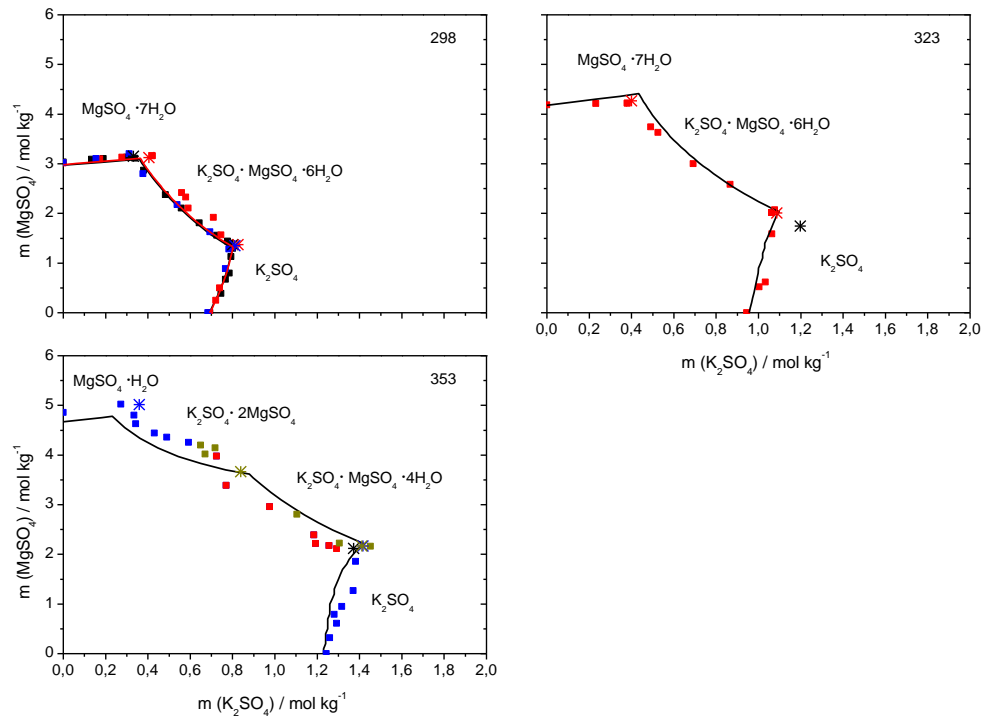


Abb. 8.12 Löslichkeiten im System $\text{K}_2\text{SO}_4\text{-MgSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ (berechnet mit den Parametern von [HAR/MØL1984] (Rote Linie) und THEREDA (Schwarze Linie))

$\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-CaSO}_4\text{-H}_2\text{O}$

Nachdem das System bei 298 K vollständig parametrisiert war, zeigte sich, dass aufgrund eines abweichenden θ (Na-Ca) für 298 K das System $\text{NaCl-CaCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ neu angepasst werden musste. Die auf dem θ (Na-Ca) für 298 K aufbauende Temperaturabhängigkeit für θ (Na-Ca) wurde im System $\text{NaCl-CaCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ bestimmt

und bei der temperaturabhängigen Parametrisierung des Systems $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-CaSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ verwendet. ψ (Na-Ca-SO_4) wurde gleichzeitig mit den binären Parametern für CaSO_4 an die Löslichkeit des Gipses bzw. des Anhydrits in Na_2SO_4 Lösung angepasst. Die Löslichkeitskonstanten von Glaubersalz wurden gleichzeitig mit den Parametern angepasst, währenddessen die Löslichkeitskonstanten von Pentasalz und Labilem Salz nach der vollständigen temperaturabhängigen Parametrisierung des Systems bestimmt wurden.

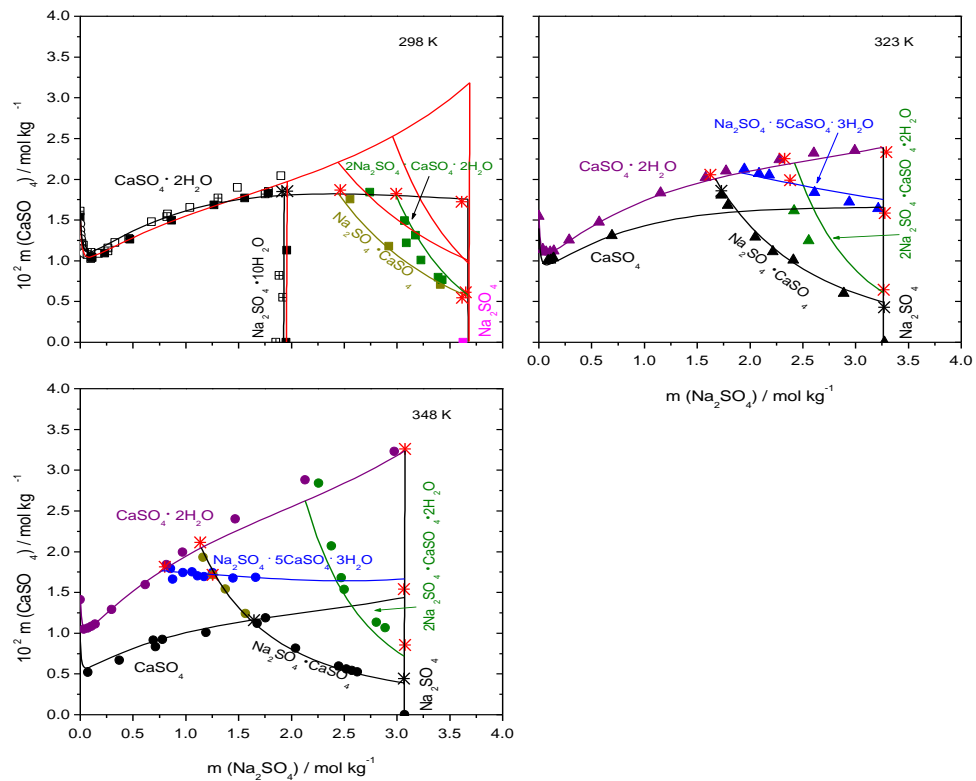


Abb. 8.13 Löslichkeiten im System $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-CaSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ (berechnet mit den Parametern von HAR/MOL1984 (Rote Linie) und THEREDA (Schwarze Linie))

$\text{K}_2\text{SO}_4\text{-CaSO}_4\text{-H}_2\text{O}$

Berechnungen im System $\text{KCl-CaCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ und im System $\text{K}_2\text{SO}_4\text{-CaSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ zeigten, dass der Parameter θ (K-Ca) nach Re-Fit unverändert von Greenberg et al. [GRE/MØL1989] für beide Systeme übernommen werden konnte. Aufgrund der von Greenberg et al. abweichenden binären Parameter für CaSO_4 musste jedoch ψ (K-Ca-SO_4) neu angepasst werden. Dabei zeigte sich eine starke ternäre Wechselwirkung zwischen den Ionen $\text{K}^+\text{-Ca}^{2+}\text{-SO}_4^{2-}$, die in ψ (K-Ca-SO_4) $< -0,12$ resultierten. Für solch

eine starke Wechselwirkung erschien es gerechtfertigt, anstelle eines ψ (K-Ca-SO₄) ein ternäres Ionenpaar KCaSO_4^+ zu definieren. Mit dem Einbringen des Ionenpaares ist es möglich, die starke Zunahme der Gips- bzw. Anhydritlöslichkeiten bei K_2SO_4 -Gehalten unter 0,4 molal zu beschreiben.

Die Bestimmung der Löslichkeitskonstante für Polyhalit offenbarte, dass die Stabilität des Ionenpaares KCaSO_4^+ im quaternären System K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} / SO_4^{2-} // H_2O geringer ist als im ternären System K_2SO_4 - CaSO_4 - H_2O , so dass die Stabilitätskonstante zu positiveren Werten verändert wurde, damit sowohl die Löslichkeiten im ternären als auch quaternären System K-Mg-Ca-SO₄-H₂O wiedergegeben werden können.

Die Löslichkeitskonstanten des Syngenits und des Görgeyits wurden unter Einbezug des ternären Ionenpaares und des θ (K-Ca) neu bestimmt.

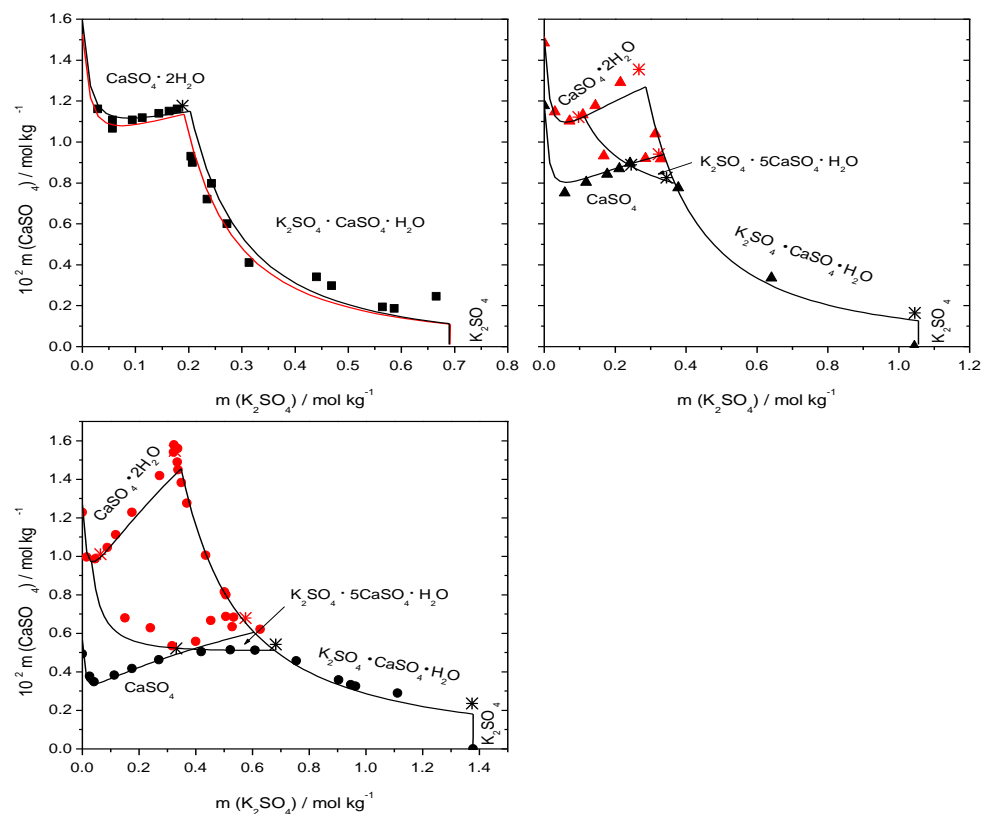


Abb. 8.14 Löslichkeiten im System K_2SO_4 - CaSO_4 - H_2O (berechnet mit den Parametern von HAR/MOL1984 (Rote Linie) und THEREDA (Schwarze Linie))

MgSO₄-CaSO₄-H₂O

Bis jetzt veröffentlichte Arbeiten behandeln das hexäre System Na⁺, K⁺, Mg²⁺, Ca²⁺ / Cl⁻, SO₄ // H₂O nur bei 298 K [HAR/MØL1984] oder nur verschiedene Subsysteme temperaturabhängig [GRE/MØL1989], [PET/VAL1992] in denen entweder Magnesium oder Calcium enthalten ist. Der für das quinäre System Na⁺, K⁺, Mg²⁺, Ca²⁺ / Cl⁻ // H₂O [FRE/VOI2006] veröffentlichte Wert für θ (Mg-Ca) konnte nicht übernommen werden, da für das System MgSO₄-CaSO₄-H₂O systematisch Abweichungen beim Nachrechnen der Löslichkeitskurven auftraten, die für eine stärkere Wechselwirkung zwischen Mg²⁺ und Ca²⁺ sprachen. Daher wurden sowohl θ (Mg-Ca) als auch ψ (Mg-Ca-SO₄) neu angepasst. Diese Neubestimmungen der Parameter wurden auch aufgrund der neuen verfügbaren Löslichkeitsdaten im System MgSO₄-CaSO₄-H₂O [WOL/VOI2008], [WOL2010] notwendig. Die in diesem System bestimmten θ (Mg-Ca) wurden im entsprechenden chloridischen System verwendet. Die neuen Löslichkeitsdaten bei 298 K weichen von denen durch Harvie et al. [HAR/MØL1984] verwendeten Daten von Cameron et al. [CAM/BEL1906] erheblich ab, weshalb bezüglich dieses Systems die Kompatibilität zu [HAR/ MØL1984] nicht mehr aufrechterhalten werden konnte.

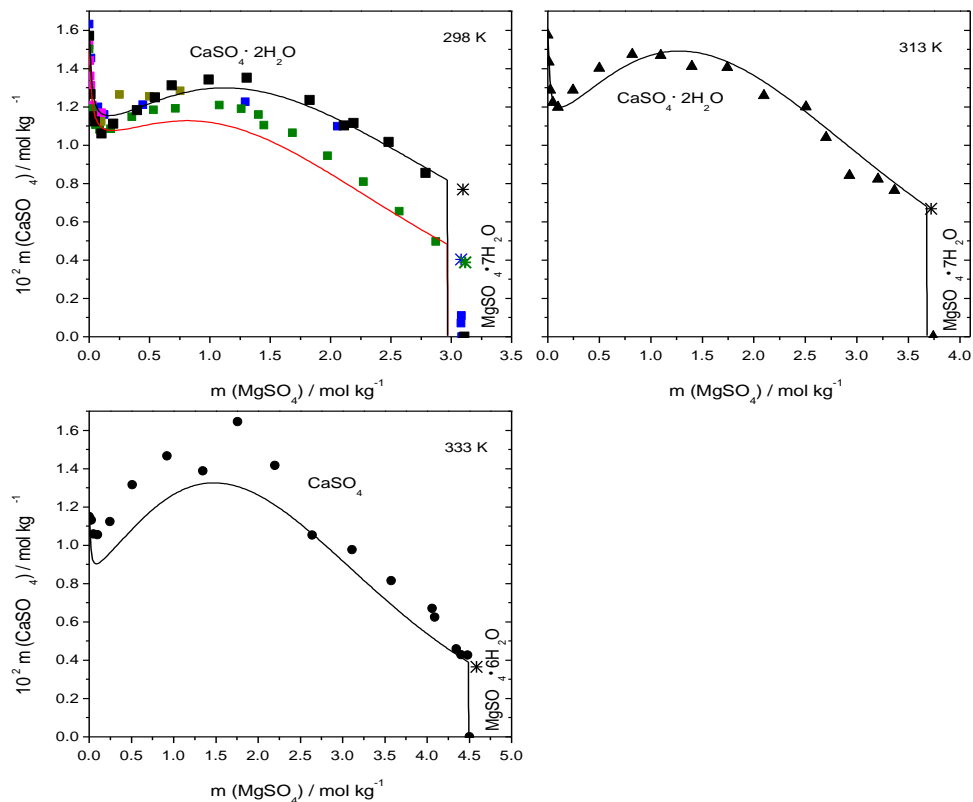


Abb. 8.15 Löslichkeiten im System MgSO₄-CaSO₄-H₂O (berechnet mit den Parametern von: [HAR/MØL1984] (Rote Linie), THEREDA (Schwarze Linie) ■ - [CAM/BEL1906] ■ - [WOL/VOI2008])

8.1.4.3 Systeme mit gemeinsamen Kationen

NaCl-Na₂SO₄

In diesem System wurde die T-Funktion für θ (Cl⁻, SO₄²⁻) und Ψ (Na⁺, Cl⁻, SO₄²⁻) angepasst. Für die Anpassung wurden die Löslichkeiten von Halit, Thenardit und Mirabilit ausgewertet (ca. 700 Datenpunkte).

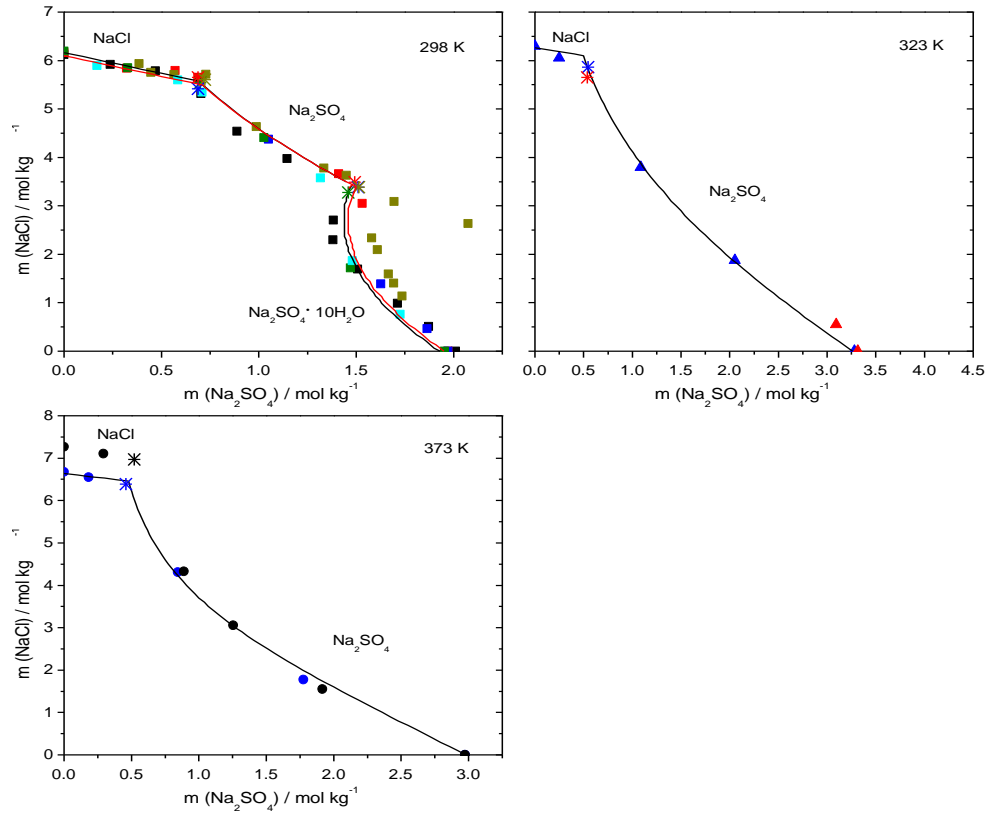


Abb. 8.16 Löslichkeiten im System NaCl-Na₂SO₄-H₂O (berechnet mit den Parametern von [HAR/MØL1984] (Rote Linie) und THEREDA (Schwarze Linie))

KCl-K₂SO₄-H₂O

Anhand der Löslichkeitsdaten von Arcanit und Sylvin in diesem System wurde die T-Funktion für $\Psi(K^+, Cl^-, SO_4^{2-})$ angepasst. Es standen Löslichkeitsdaten bis 100 °C zur Verfügung.

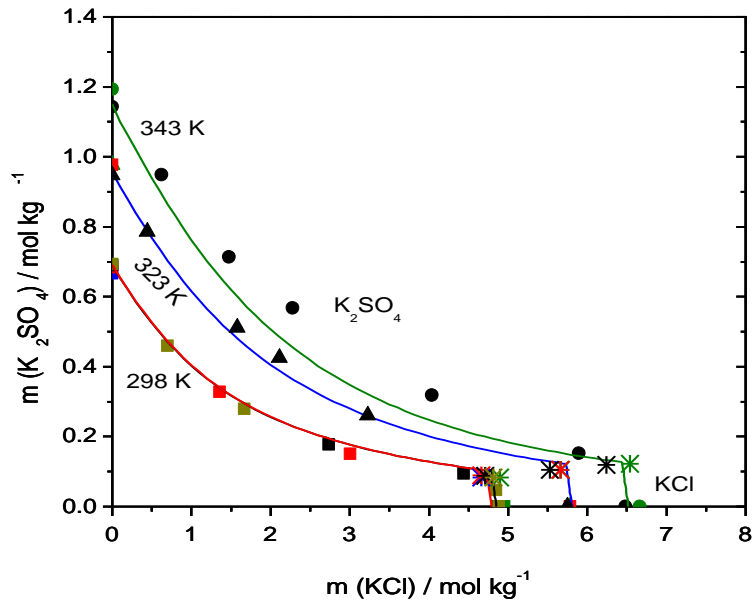


Abb. 8.17 Löslichkeiten im System KCl-K₂SO₄-H₂O (berechnet mit den Parametern von [HAR/MØL1984] (Rote Linie) und THEREDA (Schwarze Linie, Blaue Linie, Grüne Linie), experimentelle Daten (Symbole))

MgCl₂-MgSO₄-H₂O

In diesem System wurde zunächst versucht, durch simultane Anpassung an die Löslichkeiten von Bischofit, Epsomit, Hexahydrat und Kieserit die T-Funktion von $\Psi(\text{Mg}^{2+}, \text{Cl}^-, \text{SO}_4^{2-})$ zu ermitteln. Das führte zu keinen befriedigenden Ergebnissen, insbesondere hinsichtlich des Stabilitätsgebietes von Kieserit. So wurden in weiteren Optimierungsschritten unter Einbeziehung der reziproken Systeme $\text{Na}^+, \text{Mg}^{2+} // \text{Cl}^-, \text{SO}_4^{2-}$ und $\text{K}^+, \text{Mg}^{2+} // \text{Cl}^-, \text{SO}_4^{2-}$ weitere Anpassungen für $\Psi(\text{Mg}^{2+}, \text{Cl}^-, \text{SO}_4^{2-})$ vorgenommen.

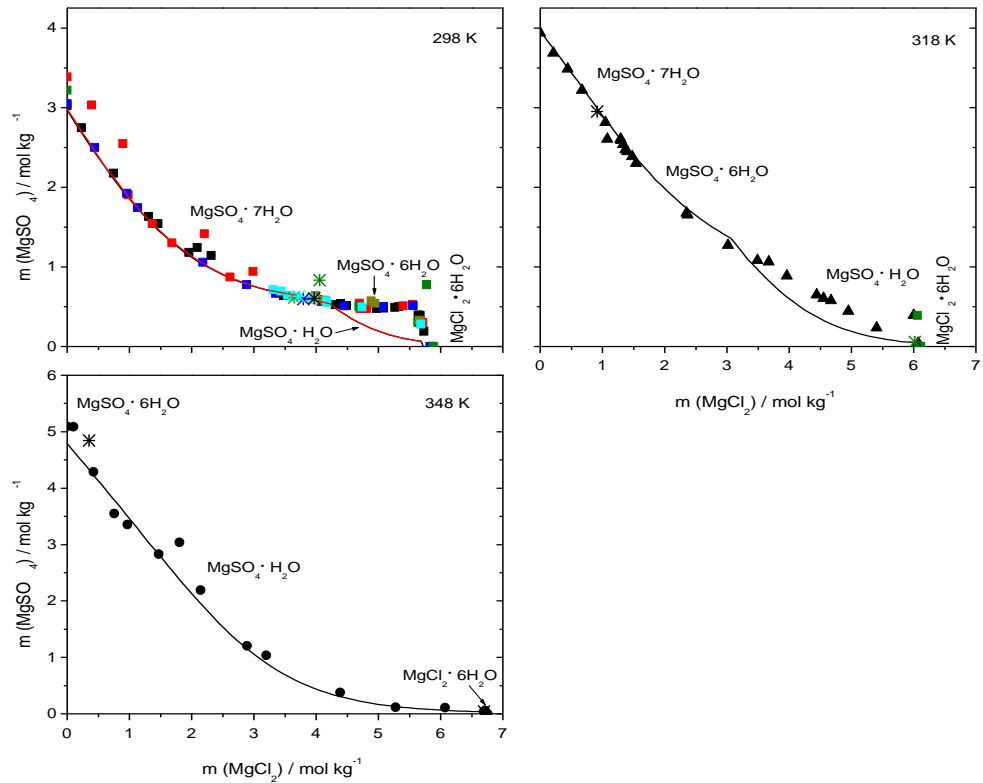


Abb. 8.18 Löslichkeiten im System $\text{MgCl}_2\text{-MgSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ (berechnet mit den Parametern von [HAR/MØL1984] (Rote Linie) und THEREDA (Schwarze Linie), experimentelle Daten (Symbole))

$\text{CaCl}_2\text{-CaSO}_4\text{-H}_2\text{O}$

Der Parameter θ (Cl-SO_4) wurde aus den zuvor angepassten Systemen übernommen. ψ (Ca-Cl-SO_4) ist von Greenberg et al. [GRE/MØL1989] unverändert temperaturunabhängig übernommen worden.

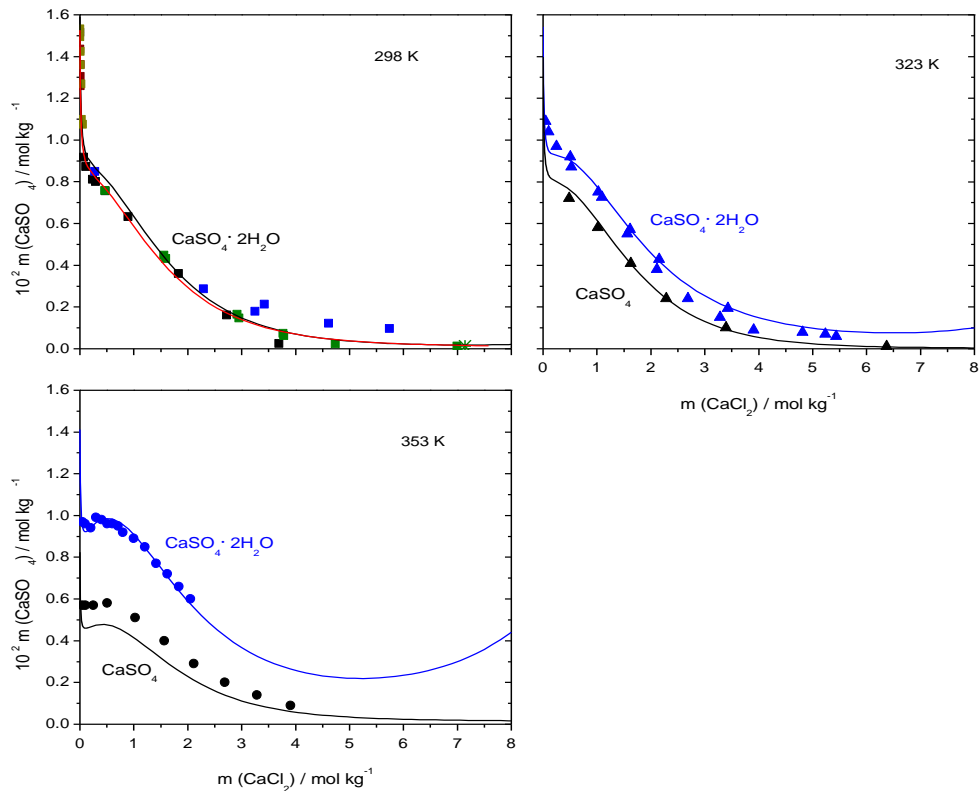


Abb. 8.19 Löslichkeiten im System $\text{CaCl}_2\text{-CaSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ (berechnet mit den Parametern von [HAR/MØL1984] (Rote Linie) und THEREDA (Schwarze Linie, Blaue Linie), experimentelle Daten (Symbole))

8.1.5 Reziproke Salzsysteeme

$\text{Na}^+, \text{K}^+ / \text{Cl}^-, \text{SO}_4^{2-} // \text{H}_2\text{O}$

Unser Ziel war die Berechnung der Löslichkeiten in den Systemen, die die Grundlage für die Parametrisierung waren (binäre und ternäre). Eine weitere Aufgabe bestand in der Modellierung der Löslichkeit in komplexeren Systemen. Es muss betont werden, dass die experimentellen Daten für dieses System nicht in der Parametrisierung verwendet werden. Die berechneten Kurven stehen für die reale prädiktive Fähigkeit unseres Modells. Sternchen zeigen die experimentellen, invarianten Punkte und andere Symbole repräsentieren die Zwei-Phasen-Gleichgewichte. Zu sehen sind Abweichungen zwischen der Zwei-Phasen-Gleichgewichtslinie $\text{K}_2\text{SO}_4\text{-K}_3\text{Na}(\text{SO}_4)_2$ und den experimentellen Werten. Jedoch stimmt diese Linie mit den unabhängigen Datenbewertung von Usdowski [USD1998] überein.

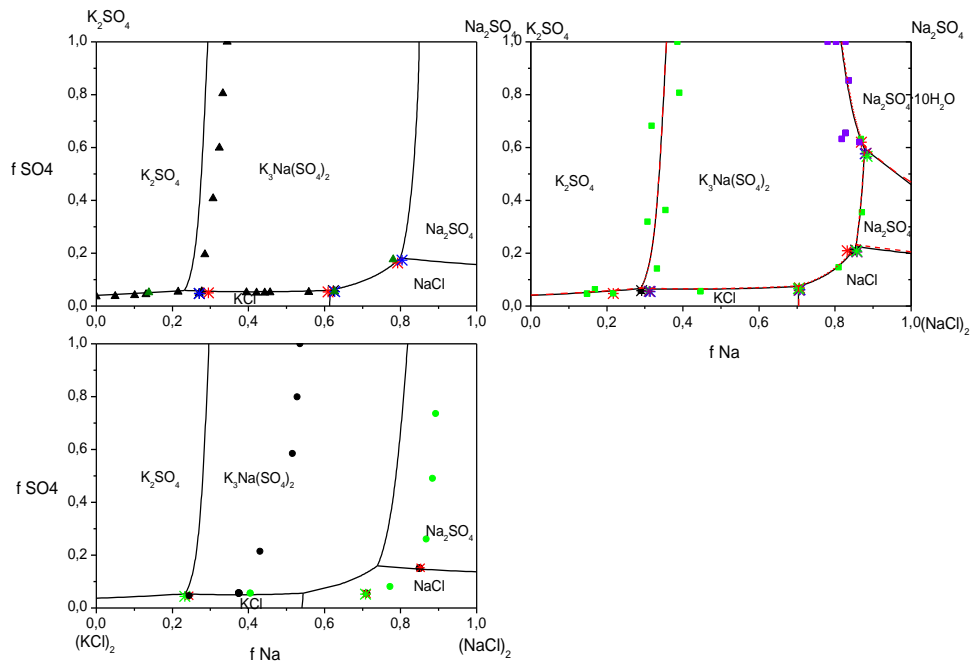


Abb. 8.20 Löslichkeiten im System NaCl-KCl-Na₂SO₄-K₂SO₄-H₂O (berechnet mit den Parametern von [HAR/MØL1984] (Rote Linie) und THEREDA (Schwarze Linie) bei 25 °C (oben rechts), 50 °C (oben, links) und 75 °C (unten links))

K^+ , Mg^{2+} / Cl^- , SO_4^{2-} // H_2O

Für die adäquate Beschreibung dieses Systems war bewährt sich die Einführung des Ionenpaares $KMgSO_4^+$. Mit den Parametern der ternären Randsysteme wurde aus den Löslichkeitsdaten des reziproken Systems InK_L für Kainit bei unterschiedlichen Temperaturen berechnet und daraus eine Temperaturfunktion ermittelt.

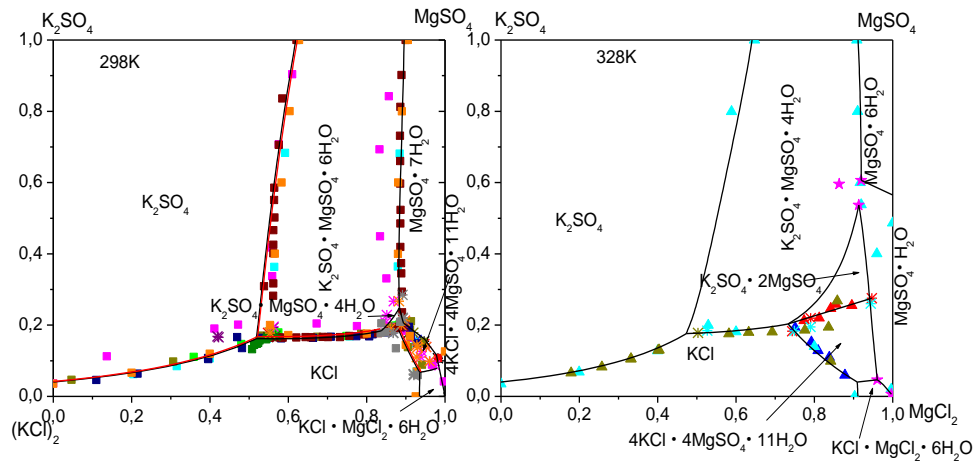


Abb. 8.21 Löslichkeiten im System $\text{KCl-MgCl}_2\text{-MgSO}_4\text{-K}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ (berechnet mit den Parametern von [HAR/MØL1984] (Rote Linie) und THEREDA (Schwarze Linie), experimentelle Ergebnisse (Symbole))

$\text{Na}^+, \text{Mg}^{2+} / \text{Cl}^-, \text{SO}_4^{2-} // \text{H}_2\text{O}$

Dieses System umfasst eine große Anzahl von experimentellen Werten. Zur besseren Beschreibung dieses Systems wurde die Temperaturfunktion von Ψ ($\text{Mg}^{2+}, \text{Cl}^-, \text{SO}_4^{2-}$) modifiziert. Nachrechnungen im ternären System $\text{MgCl}_2\text{-MgSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ zeigten, dass die Wiedergabe der Löslichkeiten akzeptabel blieb. Mit den so erhaltenem Parametersatz wurde schließlich $\ln K_L$ für D'Ansitz bei unterschiedlichen Temperaturen berechnet

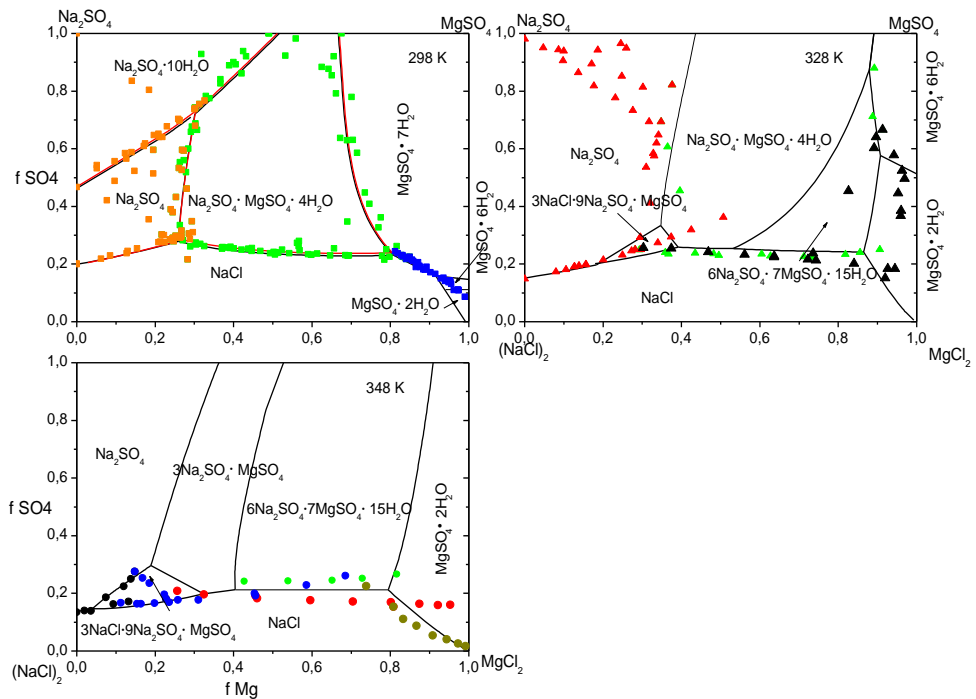


Abb. 8.22 Löslichkeiten im System NaCl-MgCl₂-Na₂SO₄-K₂SO₄-H₂O (berechnet mit den Parametern von [HAR/MØL1984] (Rote Linie) und THEREDA (Schwarze Linie), experimentelle Ergebnisse (Symbole))

Löslichkeiten von Gips und Anhydrit in chloridischen Lösungen

Löslichkeitsdaten von Gips in NaCl-H₂O sind bis etwa 313 K bis zur Sättigung an Halit in der Literatur vorhanden. Bei höheren Temperaturen sind Daten für einen beschränkteren Konzentrationsbereich veröffentlicht. Diese Daten können durch die ermittelten binären und ternären Parameter wiedergegeben werden, wobei jedoch die Löslichkeit des Gipses mit steigender Temperatur im Modell zu hoch berechnet wird. Die Löslichkeit von Gips in KCl-H₂O ist sowohl für den Temperaturbereich als auch den Konzentrationsbereich nur schlecht mit Daten unterlegt. Die veröffentlichten Daten werden durch die Parameter wiedergegeben. Für die Löslichkeit von Gips in MgCl₂-H₂O sind keine Daten oberhalb 323 K publiziert worden. Da für dieses System nur begrenzte Daten bei höheren Temperaturen [KRU1985] vorhanden sind und es bekannt ist, dass die Analyse von Calcium neben höheren Magnesiumkonzentrationen einige Schwierigkeiten aufweist, sind diese Löslichkeitsdaten nicht in die direkte Bestimmung der Parameter eingeflossen. Mit den ermittelten Parametern wird eine höhere Gipslöslichkeit berechnet, als die Literaturdaten zeigen.

Die Datenmenge für die Löslichkeit von Anhydrit in den chloridischen Lösungen ist sehr gering, so dass hier auf eine Darstellung verzichtet werden musste.

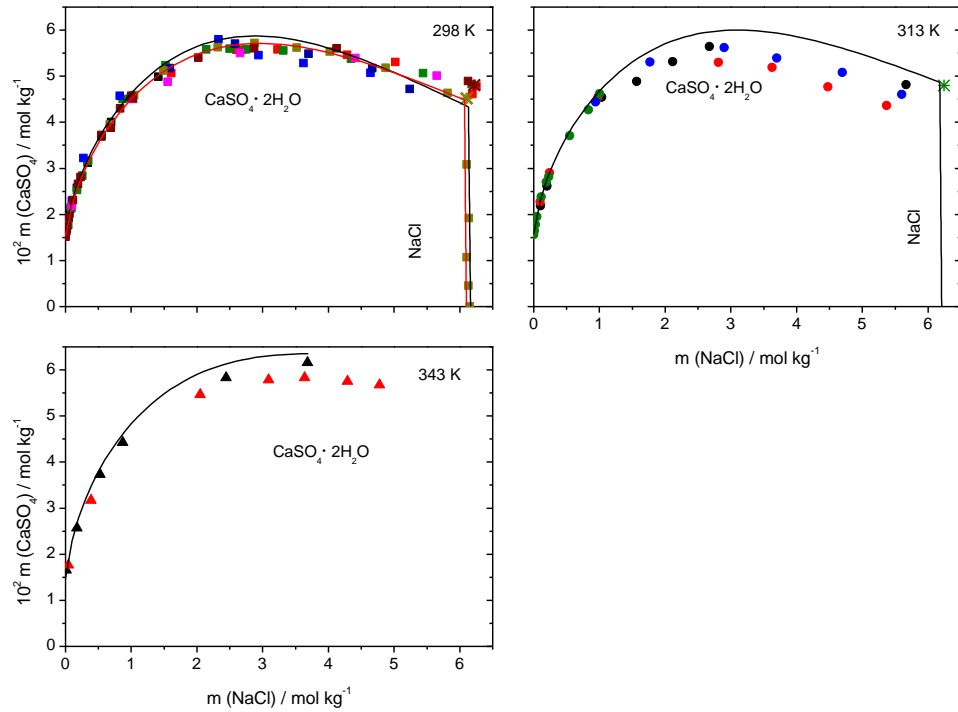


Abb. 8.23 Löslichkeiten von Gips und Anhydrit in NaCl Lösung (berechnet mit den Parametern von [HAR/MØL1984] (Rote Linie) und THEREDA (Schwarze Linie), experimentelle Ergebnisse (Symbole))

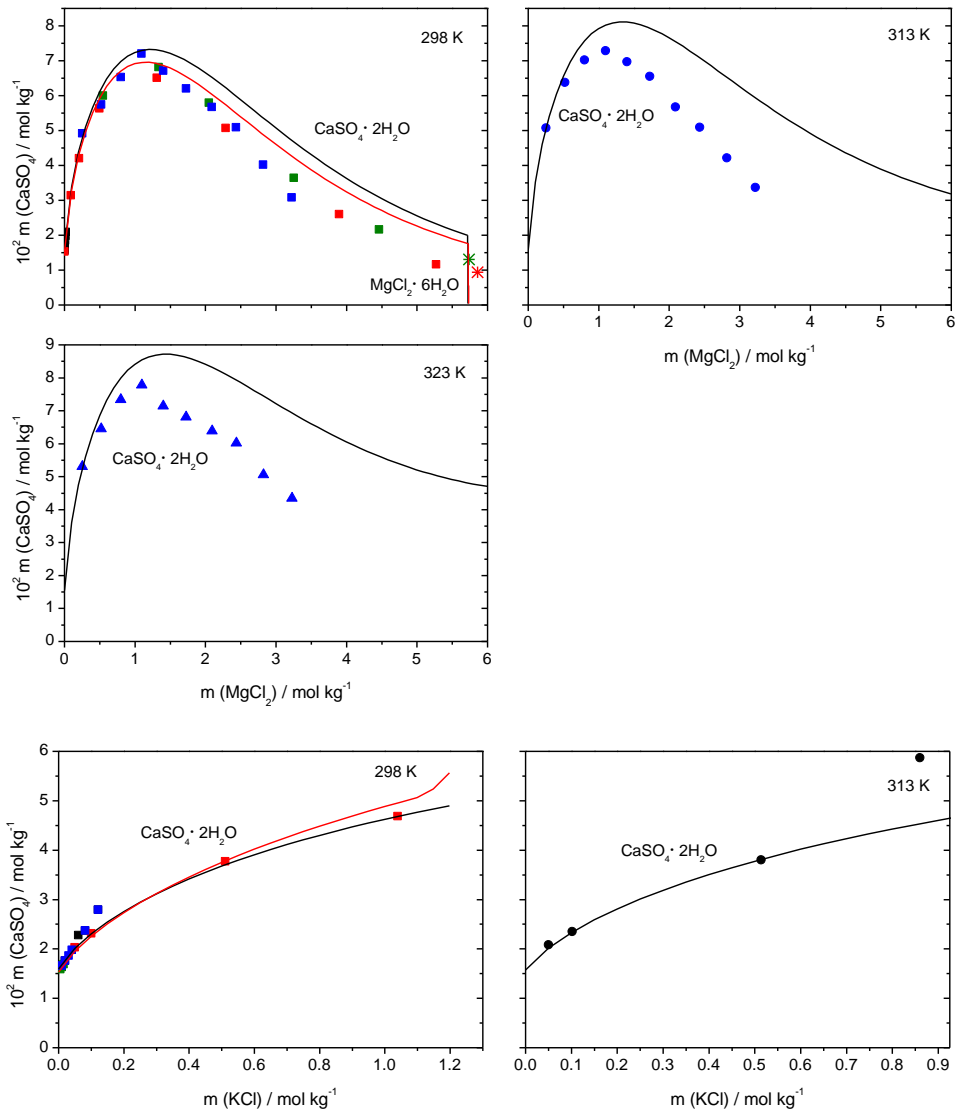


Abb. 8.24 Löslichkeiten von Gips und Anhydrit in MgCl_2 und KCl Lösungen (berechnet mit den Parametern von [HAR/MØL1984] (Rote Linie) und THEREDA (Schwarze Linie), experimentelle Ergebnisse (Symbole))

8.1.6 Quinäres System Na^+ , K^+ , Mg^{2+} / Cl^- , SO_4^{2-} // H_2O

Die geochemisch wichtigsten Lösegleichgewichte stellen die Paragenesen der isotherm invarianten Punkte Q, R und Z dar,

wobei folgende Festphasen vorliegen:

Q: Halit, Sylvin, Carnallit, Kainit

R: Halit, Carnallit, Kainit, Kieserit

Z: Halit Carnallit; Bischofit, Kieserit

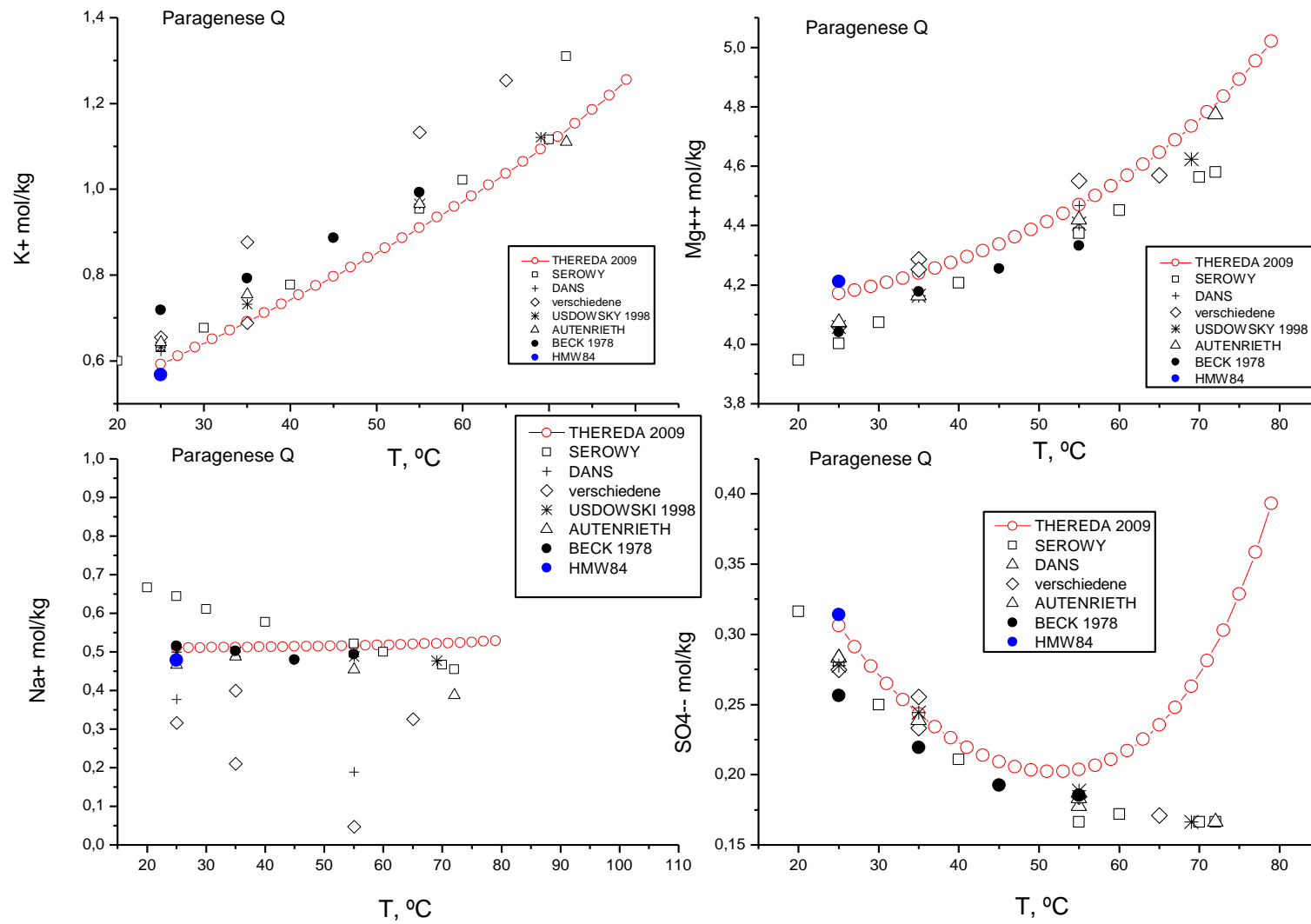


Abb. 8.25 Paragenese Q: Vergleich mit Literaturdaten

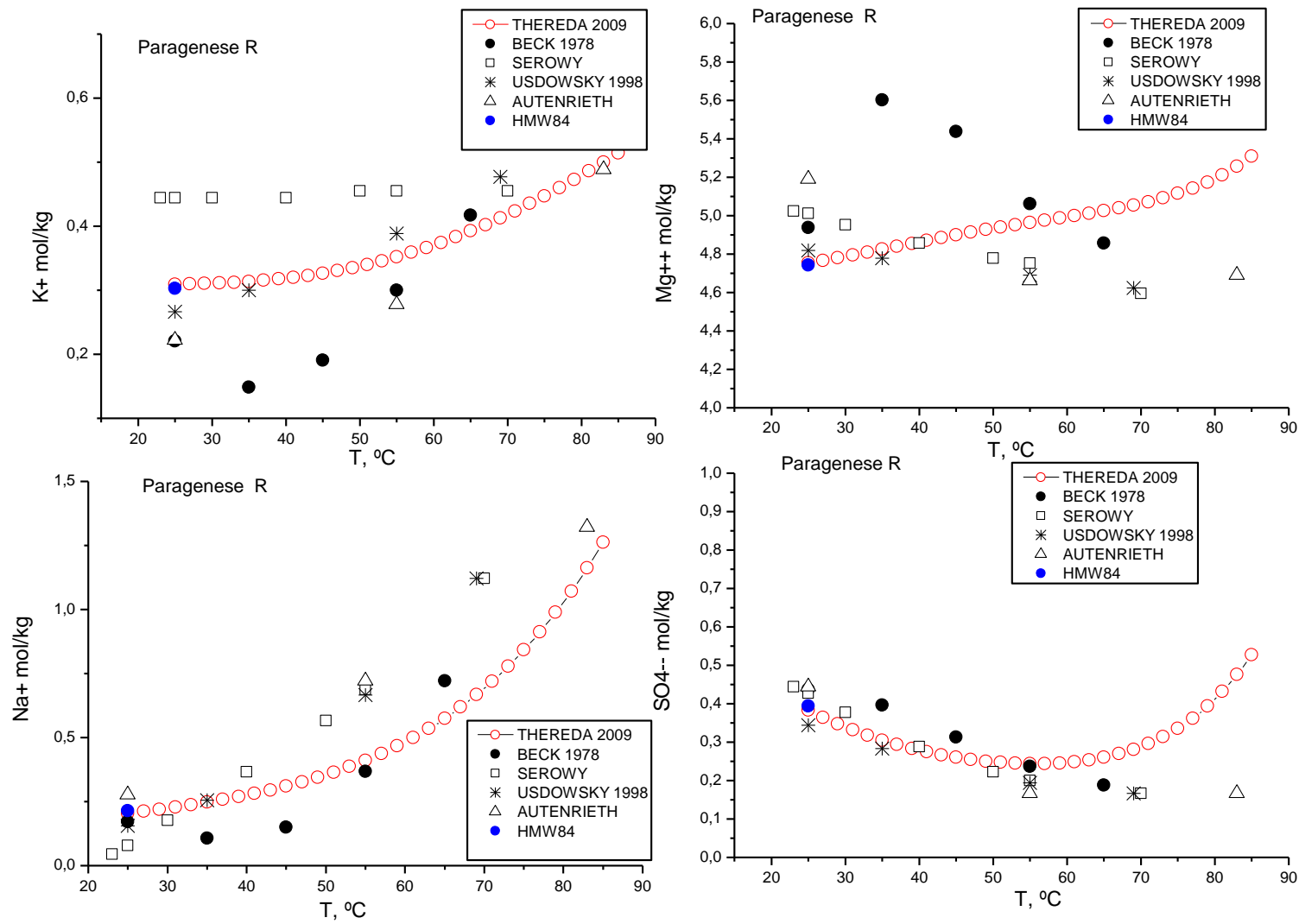


Abb. 8.26 Paragenese R: Vergleich mit Literaturdaten

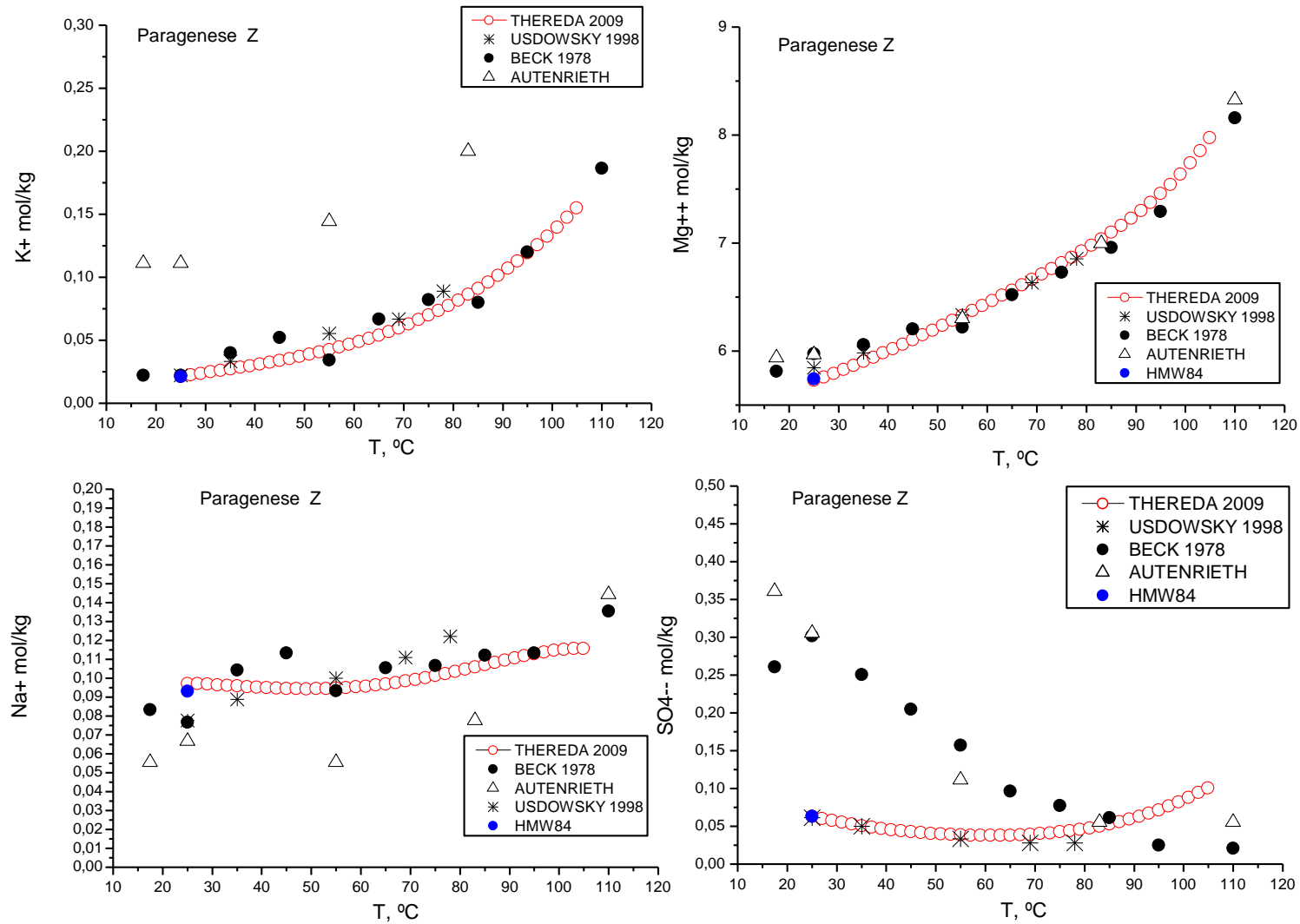


Abb. 8.27 Paragenese Z Vergleich mit Literaturdaten

In Abb. 8.25, Abb. 8.26 und Abb. 8.27 ist die Konzentrationsentwicklung für Na^+ , K^+ , Mg^{2+} und SO_4^{2-} bei Änderung der Temperatur aufgetragen. Zum Vergleich sind die verfügbaren Literaturangaben mit eingetragen. Die Autoren solcher Datenkompilationen sind D'Ans [DAN1933], Autenrieth [AUT1958], Serowy [SER1923], Beck [BEC1981] und Usdowski [USD1998]. Der blaue Punkt entspricht jeweils dem HMW-Modell bei 25 °C. Entsprechend der Forderung nach Kompatibilität mit dem HMW-Modell liegen alle Berechnungen mit dem THEREDA-Modell sehr nahe bei dem Wert des HMW-Modells.

Für die Paragenese Q ist festzustellen, dass mit dem THEREDA-Modell innerhalb der Schwankungsbreiten der unterschiedlichen Autoren die Literaturangaben wiedergespiegelt werden. Eine Ausnahme macht der SO_4 -Gehalt bei Temperaturen oberhalb 55 °C. Hier steigt nach dem THEREDA-Modell der Sulfatgehalt an statt weiter abzufallen. Weiterhin fällt auf, dass das HMW-Modell sowohl bezüglich der Mg^{2+} - als auch der SO_4^{2-} -Konzentration erheblich über allen anderen Autoren liegt.

Die Abweichungen des THEREDA-Modells im Sulfatgehalt bei $T > 55$ °C treten auch in der Paragenese R auf. Für die Temperaturabhängigkeit des Mg^{2+} -Gehaltes geben Serowy und Usdowski einen schwachen Abfall mit der Temperatur an, während er nach Beck stark ist. Das THEREDA-Modell liefert einen moderaten Anstieg mit der Temperatur. Der Mg^{2+} -Gehalt wird durch Gleichgewichte mit Carnallit, Kieserit und Kainit fixiert. Die Löslichkeitskonstanten dieser Mineralphasen weisen eine einander entgegengesetzte Temperaturabhängigkeit auf. Den Literaturangaben zufolge wird der Nettoeffekt durch die Löslichkeitsabnahme des Kieserits und Kainits dominiert. Nach dem THEREDA-Modell wird der Mg^{2+} -Gehalt von der Temperaturabhängigkeit der Carnallitlöslichkeit bestimmt. Unklar ist unserer Meinung nach, warum nach den Literaturangaben die Mg^{2+} -Konzentration stärker sinkt als die Sulfatkonzentration da in beiden Sulfatphasen (des Kieserits und Kainits) das $\text{Mg}^{2+}/\text{SO}_4^{2-}$ -Verhältnis = 1 ist. Für die Paragenese Z gibt das THEREDA-Modell im Wesentlichen die Literaturangaben wieder. Bemerkenswert ist die sehr gute Übereinstimmung in den Sulfatkonzentrationen mit den Angaben von Usdowski.

8.1.7 Hexäres System Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} / Cl^- , SO_4^{2-} // H_2O

Die in den folgenden Diagrammen verwendeten Abkürzungen der Mineralnamen sind in Tab. 8.6 zusammengefasst.

Tab. 8.6 Verwendete Abkürzungen der Mineralnamen

Abkürzung	Mineral		Abkürzung	Mineral
anhy	Anhydrit		kies	Kieserite
astra	Astrakanit		lang	Langbeinit
bisch	Bischofit		leo	Leonit
carn	Carnallit		loew	Loeweit
eps	Epsomit		nona	Nonasulfat
glas	Glaserit		ph	Polyhalit
glaub	Glauberit		pi	Picromerit
goerg	Görgeyit		syl	Sylvit
gyp	Gips		syn	Syngenit
hexa	Hexahydrit		then	Thenardit
kain	Kainit		vant	Vanthoffit

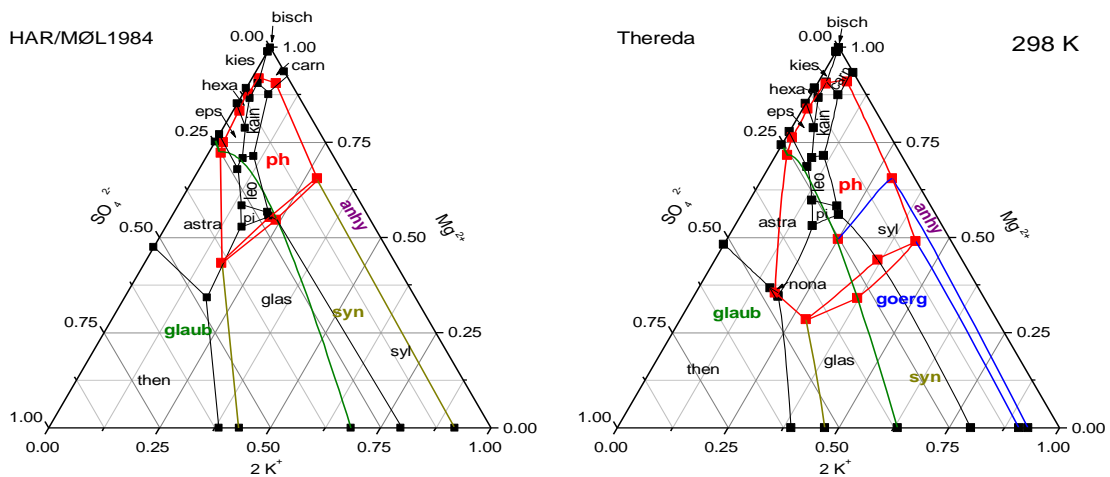


Abb. 8.28 Vergleich der berechneten Stabilitätsgebiete im hexären System bei 298 K

Die Berechnungen bei 298 K zeigen in der Jänecke-Darstellung Übereinstimmung mit den Ergebnissen von [HAR/MØL1984] bis auf die Ausdehnung des Polyhalitfeldes. Dieses erstreckt sich nach der THEREDA-Datenbasis über einen größeren Bereich. Zuverlässige experimentelle Daten über Polyhalit-Paragenesen liegen bei dieser Temperatur nicht vor [WOL2010].

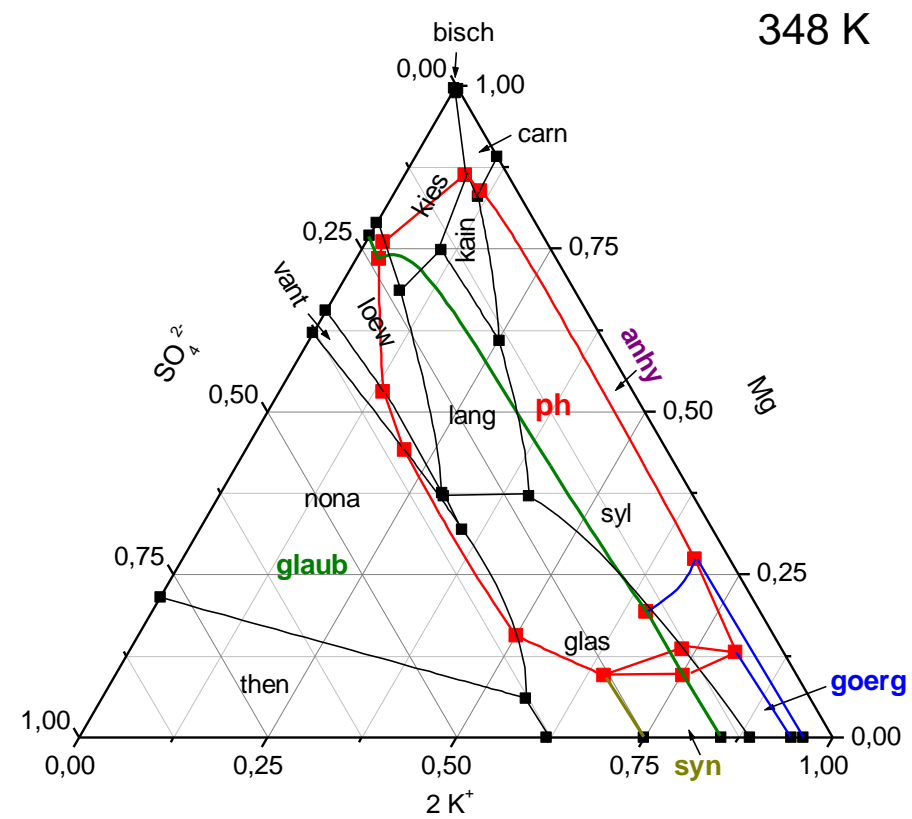
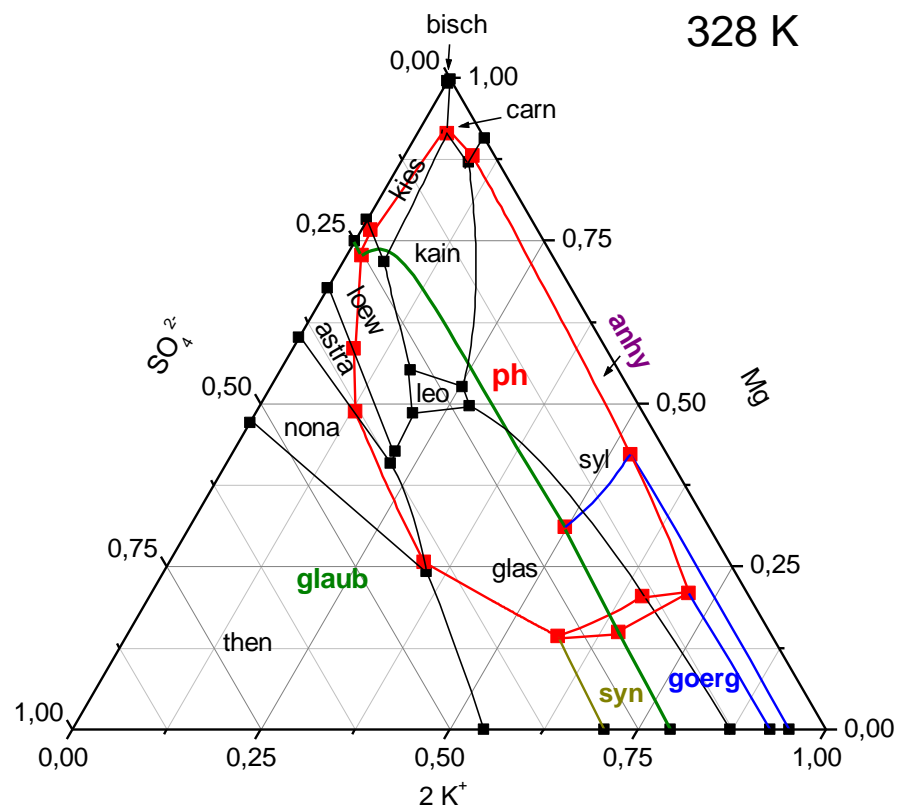


Abb. 8.29 Berechnete Stabilitätsgebiete im hexären System bei 328 K und 348 K

8.1.8 Basische Systeme

Tab. 8.7 Quellen und Bemerkungen zu den binären Parametern

System	Quelle	Bemerkungen	Temp.-bereich
NaOH-H ₂ O β^0 β^1 C^φ	} [CHR/MØL2004a]	Re-fit an Gl. (8.4)	0 – 150 °C
KOH-H ₂ O β^0 β^1 C^φ	} [CHR/MØL2004a]	Re-fit an Gl. (8.4)	0 – 150 °C
Mg(OH) ₂ -H ₂ O β^0 β^1 C^φ K_L (Brucit) $\Delta_R G$ (MgOH ⁺)	diese Arbeit		0 – 120 °C 0 – 100 °C
Ca(OH) ₂ -H ₂ O β^0 β^1 C^φ K_L (Portlandit)	} [CHR/MØL2004b] diese Arbeit	Re-fit an Gl. (8.4)	0 – 150 °C 0 – 150 °C

8.1.8.1 Binäre basische Systeme

NaOH-H₂O

Mit den temperaturabhängigen binären Parametern β^0 , β^1 und C^φ von Christov et al. [CHR/MØL2004b] und [GRE/MØL1989] können der osmotische Koeffizient und der mittlere Aktivitätskoeffizient gamma (NaOH) bis 6 molal an NaOH zwischen 273 K und 393 K wiedergegeben werden (Abb. 8.30). Für niedrige Konzentrationen sind diese Parameter aus EMK-Messungen im NaOH-NaCl-H₂O-System [AKE/KEG1940] (Abb. 8.30 links ■-323 K) [HAR/MAN1935] bestimmt worden. Für die höheren Konzentrationen wurden auch die Löslichkeitsdaten von NaCl im NaOH-NaCl-H₂O-System verwendet. Daten des osmotischen Koeffizienten wurden für die Bestimmung der Abhängigkeit der binären Parameter von der Temperatur verwendet. Hamer und Wu [HAM/WU1972] (Abb. 8.30 rechts ■-298 K) erstellten eine Datenevaluation aller zugänglichen Daten für

298 K [KAN/GRO1962], [STO1947], [STO1945]. Simonson et al. [SIM/MES1989] (Abb. 8.30 rechts ■-323 K) haben die Temperaturabhängigkeit der osmotischen Koeffizienten aus der molalen Verdünnungsenthalpie berechnet. Holmes und Mesmer [HOL/MES1998] bestimmten die osmotischen Koeffizienten direkt aus isopiastischen Messungen. Diese Daten stimmen mit den Rechnungen anderer Autoren [PAB/PIT1987] (Abb. 8.30 links ■-298 K, ■-373 K), [PET/PIT1997] (Abb. 8.30 rechts ■-373 K), [SCH/KÖN2008] überein. Da die Löslichkeit von Natriumhydroxid im Temperaturbereich von 273 – 393 K oberhalb 10 molal NaOH liegen wurden keine Löslichkeitskonstanten für diesen Bodenkörper in die Berechnungen integriert.

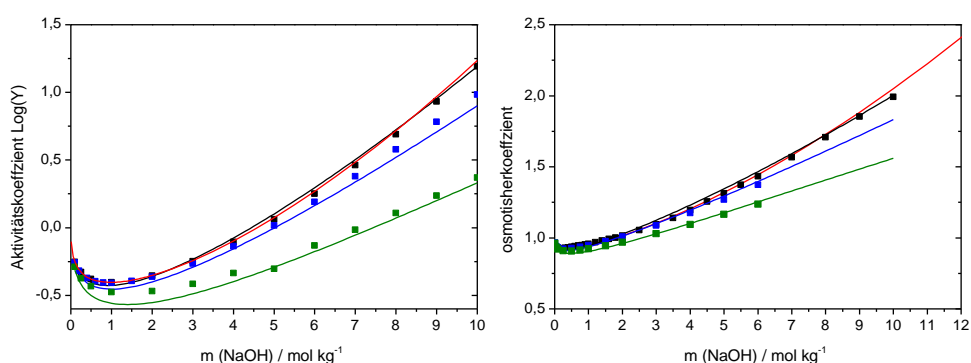


Abb. 8.30 Osmotischer Koeffizient φ und mittlere Aktivitätskoeffizient $\log \gamma$ bei ■-298 K, ■-323 K und ■-373 K (berechnet mit den Parametern von [HAR/MØL1984] (Rote Linie) und THEREDA (Schwarze Linie, Blau Linie, Grüne Linie), experimentelle Daten (Symbole))

KOH-H₂O

Die binären Parameter β^0 , β^1 und C^{φ} sind von Christov et al. [CHR/MØL2004a] nach einem Re-fit an Gl. (8.4) übernommen worden. Christov et al. [CHR/MØL2004a] nutzen die Daten von Holmes und Mesmer [HOL/MES1998] (osmotische Koeffizienten und Aktivitätskoeffizienten für 0 – 5 mol KOH Lösungen und 0 – 250°C), so wie die osmotischen Koeffizienten von Hamer und Wu [HAM/WU1972] (Abb. 8.31 rechts ■-298 K), Aktivitätsdaten aus EMK-Messungen von Akerlof et al. [AKE/BEN1948] ((0 bis 70°C), Harned et al. [HAR/COO1937] (0 bis 20°C). (Abb. 8.31 rechts ■-323 K, ■-373 K). Die maximale Konzentration ist 8 molal an KOH. Die erhaltenen Daten stimmen mit den Rechnungen von Li und Pitzer [LI/PIT1996] überein (Abb. 8.31 links). Der Vergleich berechneter osmotischer Koeffizienten und mittlerer Aktivitätskoeffizienten ergibt eine gute Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen von [ROB/STO1959]. Da die

Löslichkeiten von Kaliumhydroxid im Temperaturbereich von 273 – 393 K oberhalb 15 molal KOH liegen wurden keine Löslichkeitskonstanten für diesen Bodenkörper in die Berechnungen einbezogen.

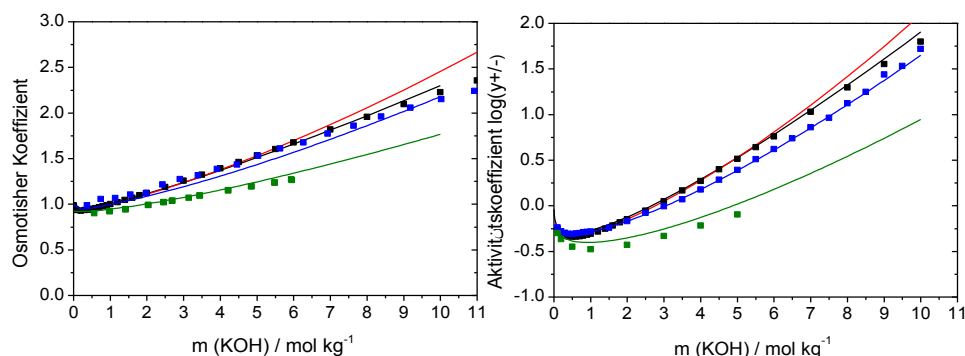


Abb. 8.31 Osmotischer Koeffizient φ und Aktivitätskoeffizient $\log \gamma$ bei ■-298 K, ■-323 K und ■-373 K (berechnet mit den Parametern von [HAR/MØL1984] (Rote Linie) und THEREDA (Schwarze Linie, Blau Linie, Grüne Linie), experimentelle Daten (Symbole))

Mg(OH)₂-H₂O, Ca(OH)₂-H₂O

Die Löslichkeit des Brucits in Wasser ist kleiner $2 \cdot 10^{-5}$ molal an Mg(OH)₂. Das bedeutet, dass Daten wie Aktivitätskoeffizienten und osmotische Koeffizienten für die Bestimmung der binären Pitzer-Parameter nicht verwendet werden können. Da für ternäre magnesium-hydroxidhaltige Systeme mit anderen Ionen nur unzureichende Daten vorhanden sind, konnten auch aus diesen Systemen keine Parameter abgeleitet werden. Die angegebenen temperaturabhängigen Parameter resultieren aus Anpassungen an die Löslichkeitsdaten des binären Systems Mg(OH)₂-H₂O. Analog zur Vorgehensweise von Harvie et al. [HAR/MØL1984] wurden alle binären Wechselwirkungen dem Ionenpaar MgOH⁺ zugeordnet, so dass nur eine Stabilitätskonstante für dieses Ionenpaar eingefügt wurde. Dazu sind die von Palmer und Wesolowski [PAL/WES1997] veröffentlichten Stabilitätskonstanten an Gl. (8.4) angepasst worden. Die Löslichkeitskonstante des Brucits wurde ausgehend von den Angaben von [MCG/HOS1977] entsprechend der Löslichkeit im binären System angepasst.

Die binären Parameter für Ca(OH)₂ β^0 β^1 β^2 C^φ sind von Christov et al. [CHR/MØL2004b] nach einem Re-fit an Gl. (8.4) übernommen worden. Die Löslichkeitskonstante $\ln K_L$ (Portlandit) wurden auf der Grundlage der von der IUPAC empfoh-

lenen Löslichkeitsdaten bestimmt [LAM/CLE1992]. An experimentellen Portlandit-Löslichkeitsdaten wurden die aus dem binären System $\text{Ca(OH)}_2\text{-H}_2\text{O}$ und als auch die aus den ternären Systemen $\text{CaCl}_2\text{-Ca(OH)}_2\text{-H}_2\text{O}$, $\text{NaOH-Ca(OH)}_2\text{-H}_2\text{O}$, $\text{KOH-Ca(OH)}_2\text{-H}_2\text{O}$ verwendet.

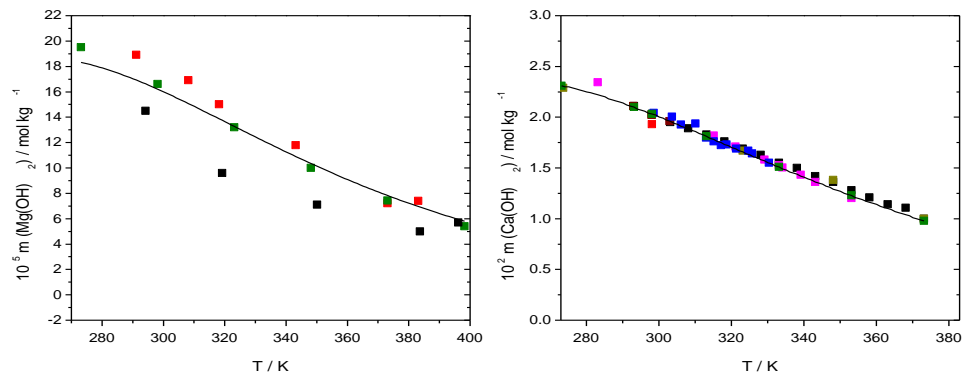


Abb. 8.32 Löslichkeit in den binären basischen Systemen $\text{Mg(OH)}_2\text{-H}_2\text{O}$ und $\text{Ca(OH)}_2\text{-H}_2\text{O}$ (berechnet mit den Parametern von THEREDA (Schwarze Linie) im Vergleich mit Literaturangaben (Symbole))

8.1.8.2 Ternäre basische Systeme

Tab. 8.8 Quellen und Bemerkungen zu der ternären Parameter

System	Quelle	Bemerkungen	Temp.-bereich
NaOH-NaCl-H ₂ O θ ψ	[CHR/MØL2004a]	Re-fit an Gl- (8.4)	0–150 °C
KOH-KCl-H ₂ O θ ψ	[CHR/MØL2004a]	Re-fit an Gl- (8.4)	0–150 °C
NaOH- Na ₂ SO ₄ -H ₂ O θ ψ	[CHR/MØL2004a]	Re-fit an Gl- (8.4)	0–150 °C
KOH- K ₂ SO ₄ -H ₂ O θ ψ	[CHR/MØL2004a]	Re-fit an Gl- (8.4)	0 – 70 °C
NaOH-KOH-H ₂ O θ ψ	[CHR/MØL2004a]	Re-fit an Gl- (8.4)	0–100 °C
Ca(OH) ₂ -CaCl ₂ -H ₂ O θ ψ lnK _L (OxychlorA) lnK _L (OxychlorB)	[CHR/MØL2004b] diese Arbeit diese Arbeit	Re-fit an Gl- (8.4)	0–110 °C
Ca(OH) ₂ -NaOH-H ₂ O θ ψ	[CHR/MØL2004b] diese Arbeit	Re-fit an Gl- (8.4)	0–110 °C
Ca(OH) ₂ -KOH-H ₂ O θ ψ	[CHR/MØL2004b] diese Arbeit	Re-fit an Gl- (8.4)	0–110 °C
Mg(OH) ₂ -MgCl ₂ -H ₂ O θ ψ	[HAR/MØL1984]		25 °C

NaOH-NaCl-H₂O

Man braucht die Mischungsparameter {θ (Cl-OH), θ (Na-OH), ψ (Na-Cl-OH), ψ (Na-OH-Cl)} und sechs binäre Parameter, um dieses System zu beschreiben. Die Parameter θ(Na-OH) und ψ(Na-OH-Cl) wurden aus den basischen Systemen (NaCl-NaOH-H₂O) übernommen. Die Parameter θ(Cl-OH) und ψ(Na-Cl-OH) sind von Christov et al. [GRE/MØL1989] nach einem Re-fit an Gl. (8.4) übernommen worden. Diese Parameter

wurden aus EMK-Messungen [AKE/KEG1940] und Löslichkeiten berechnet [AKE/SHO1937] (25 °C, 1 – 20 mol NaOH) (Abb. 8.33 ■), [ANT1924] (0 – 150°C, 1 -20 mol NaOH; Abb. 8.33 ●,▲) [KUR1924] (25 °C, 75°C, 0-6 mol NaOH; Abb. 8.33 ■,●) [FRE1922] (0 – 60°C, 1 – 20 mol NaOH; Abb. 8.33 ■). In den Daten von Ditte [DIT1897] ist die Löslichkeit von NaCl zu stark herabgesetzt und wurden daher nicht berücksichtigt. Die Berechnungen der Löslichkeit mit den Thereda-Parametern befinden sich in guter Übereinstimmung mit den experimentalen Daten (0 – 110°C, bis 10 mol/al NaOH). Die Parameter bei 25 °C von [HAR/MØL1984] und von THEREDA stimmen vollständig überein.

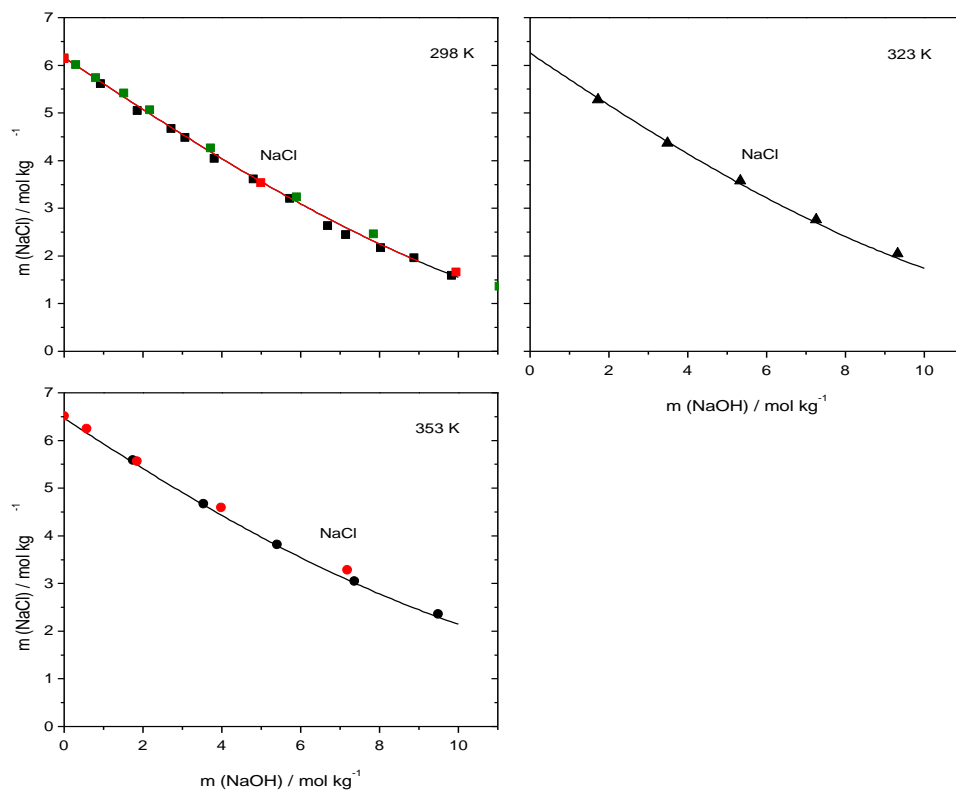


Abb. 8.33 Löslichkeiten im System NaOH-NaCl-H₂O (berechnet mit den Parametern von [HAR/MØL1984] (Rote Linie) und THEREDA (Schwarze Linie), experimentelle Daten (Symbole))

KOH-KCl-H₂O

ψ (K-Cl-OH) ist von Christov et. al. [CHR/MØL2004a] unverändert temperaturunabhängig übernommen worden. Dieser Parameter ist nach den Daten der Löslichkeit von 0 bis 110 °C und bis zu 8 molal an KOH anwendbar. In diesem Intervall der Temperatur

und der Konzentration kristallisiert nur KCl. Der Parameter $\theta(\text{Cl-OH})$ wurde aus dem basischen System (NaOH-NaCl-H₂O) übernommen. Die Löslichkeiten sind aus Zdanovskii [ZDA1969], [AKE/SHO1937] (25 °C, 0 – 20 mol KOH; Abb. 8.34 ■), [KUR1924] (25 °C, 50 °C, 0 – 30 mol KOH; Abb. 8.34 ■,▲), [ANT1924] (0 – 150°C, 1 – 20 mol KOH; Abb. 8.34 ■,●,▲) [BRO1920] entnommen. In der Arbeit von Engel [ENG1891] ist die Methodik nicht beschrieben, deshalb wurden seine Daten nicht benutzt. Der Vergleich mit dem HMW-Modell [HAR/MØL1984] zeigt Abweichungen innerhalb von 5 %. Die Testrechnungen mit den EMK-Daten von Harned and Hamer [HAR/HAM1933] für ungesättigte Lösungen (0,1 mol KOH und 0 – 3,5 mol KCl, T 0 – 60°C) stehen in Einklang mit dem Thereda-Modell.

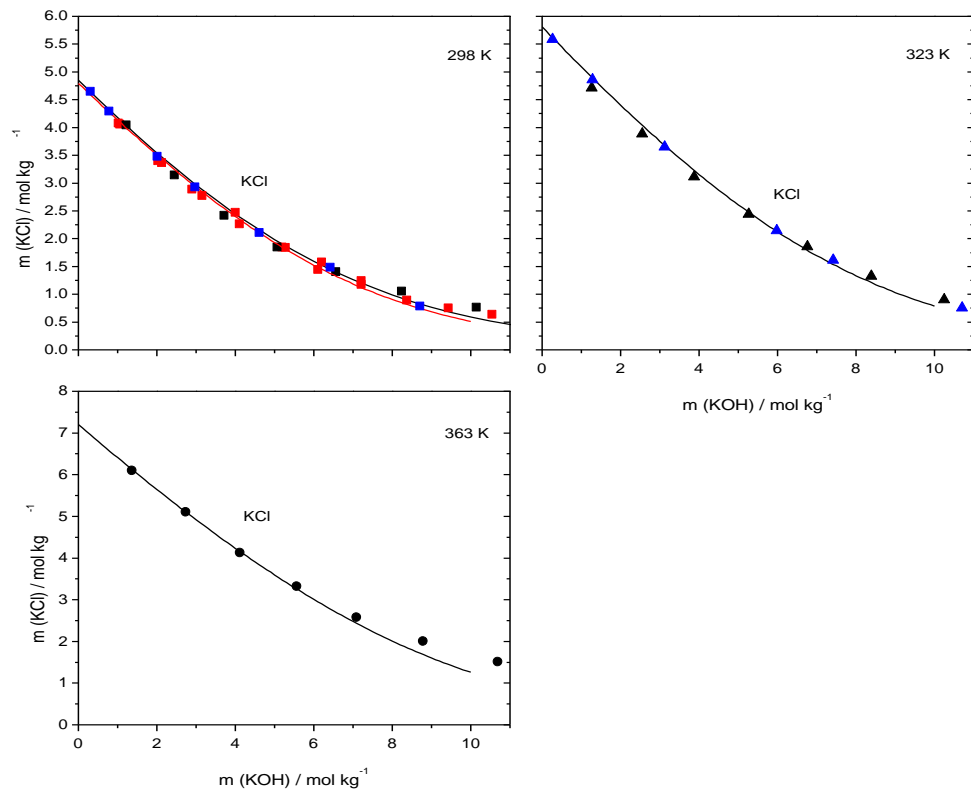


Abb. 8.34 Löslichkeiten im System KOH-KCl-H₂O (berechnet mit den Parametern von [HAR/MØL1984] (Rote Linie) und Thereda (Schwarze Linie), experimentelle Daten (Symbole))

NaOH-Na₂SO₄-H₂O

Die Temperaturfunktionen für ψ (Na-SO₄-OH) und θ (SO₄-OH) wurden aus Löslichkeitsdaten in dem ternären System Na-OH-SO₄-H₂O bis 8 molal an NaOH und von

$T = 0\text{ °C}$ bis $T = 200\text{ °C}$ berechnet. Die Phasendiagramme für dieses System haben die Gebiete der Kristallisation des Mirabilit (0 – 30 °C), des Thenardits (0 – 250 °C) und das sehr kleine Gebiet der Kristallisation von $\text{NaOH}\cdot\text{nH}_2\text{O}$. Da die Löslichkeiten von $\text{NaOH}\cdot\text{nH}_2\text{O}$ im Temperaturbereich von 273 – 393 K oberhalb von 15 molal NaOH liegen wurden sie nicht in das Thereda-Modell integriert. Für die Ermittlung der Pitzer-Parameter nutzten wir nur die experimentellen Daten für Mirabilit und Thernardit. Berechnungen des Systems $\text{NaOH}\text{-Na}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ mit den von Christov et al. gegebenen $\psi(\text{Na}\text{-SO}_4\text{-OH})$ Parameter [CHR/MØL2004a], zeigten zunehmende Abweichungen der Löslichkeiten von Mirabilit bei sinkender Temperatur. Aufgrund dessen wurde der Mischungsparameter $\psi(\text{Na}\text{-SO}_4\text{-OH})$ neu angepasst. Dieser Fit wirkt sich nicht auf die Löslichkeit des Thernardites aus. Der Vergleich mit dem HMW Modell [HAR/MØL1984] zeigt, dass die berechnete Linie des Mirabilits im Thereda- Modell etwas niedriger liegt, aber mit dem invarianten Punkt Mirabilit-Thernardit übereinstimmt. Es seien hier die wichtigste experimentellen Daten erwähnt: bei 25 °C [WIN/STO1950] (1-20 mol NaOH; Abb. 8.35 ■), die empfohlenen Daten von [ZDA1969] (1 – 20 mol NaOH; Abb. 8.35 ■), [MAZ1940] (1 – 10 mol NaOH; Abb. 8.35 ■). Die Daten von D'Ans [DAN1910] (1 – 7 mol NaOH; Abb. 8.35 ■) unterscheiden sich von anderen Arbeiten stark und wurden deshalb nicht in die Parametrisierung einbezogen. Wir verwendeten die Daten von [ITK1949] bei 50 °C (1 – 10 mol NaOH; Abb. 8.35 ▲) und die empfohlenen Daten von [ZDA1969] 1 – 20 mol NaOH; Abb. 8.35 ▲), [UTI1942] (1 – 10 mol NaOH; Abb. 8.35 ▲). Die Daten von Itkina [ITK1949] sind zuverlässig weil eine gründliche Analyse der festen Phasen durchgeführt wurde. Für 100 °C sind die Daten von Green et al. [GRE/FRA1946] (1 – 14 mol NaOH; Abb. 8.35 ●) zu nennen. Diese Daten decken sich mit den Daten von [ZDA1969] (Abb. 8.35 ●). Die Daten von [PRI1932] (Abb. 8.35 ●) sind bei hohen Temperaturen unzuverlässig.

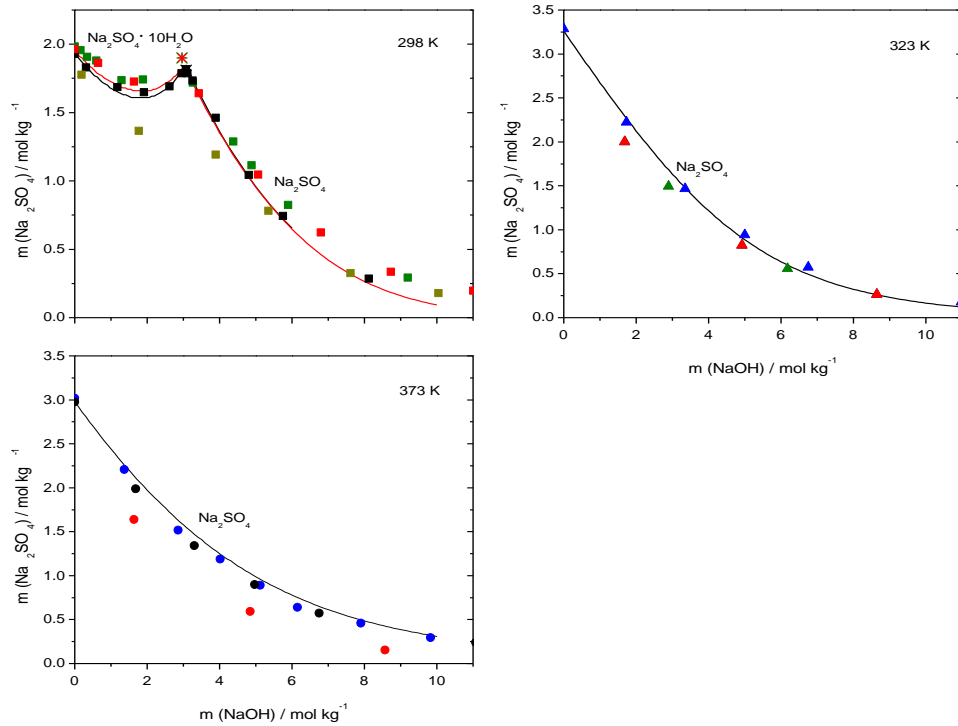


Abb. 8.35 Löslichkeiten im System NaOH-NaSO₄-H₂O (berechnet mit den Parametern von [HAR/MØL1984] (Rote Linie) und THEREDA (Schwarze Linie), experimentelle Daten (Symbole))

KOH-K₂SO₄-H₂O

Der ψ (K-SO₄-OH) Parameter wurde von Christov et al. [CHR/MØL2004a] nach Re-Fit an Gl. (8.4) übernommen. Christov verwendete seinerseits die Löslichkeiten von Arcanit für die Bestimmung der Temperaturfunktion von ψ (K-SO₄-OH). Die binären Parameter KOH-H₂O und θ (SO₄-OH) wurden aus den zuvor angepassten Systemen übernommen. Die Modellrechnungen der Löslichkeiten im Bereich 0 bis zu 75 °C stehen in Übereinstimmung mit den experimentellen Daten: [FIL1940] (1 – 5 mol KOH; Abb. 8.36 ■); [DAN1910] (1 – 20 mol KOH; Abb. 8.36 ■); [TUL/STA1960] (1 – 15 mol KOH, 0-75 °C; Abb. 8.36 ■,●,▲). Oberhalb von 75 °C existieren keine Daten zum Vergleich. Der Vergleich mit dem HMW-Modell [HAR/MØL1984] zeigt zunehmende Abweichungen der Löslichkeiten von Arcanit. Das liegt daran, dass im HMW-Modell nur die Daten von D'Ans [DAN1910] eingingen.

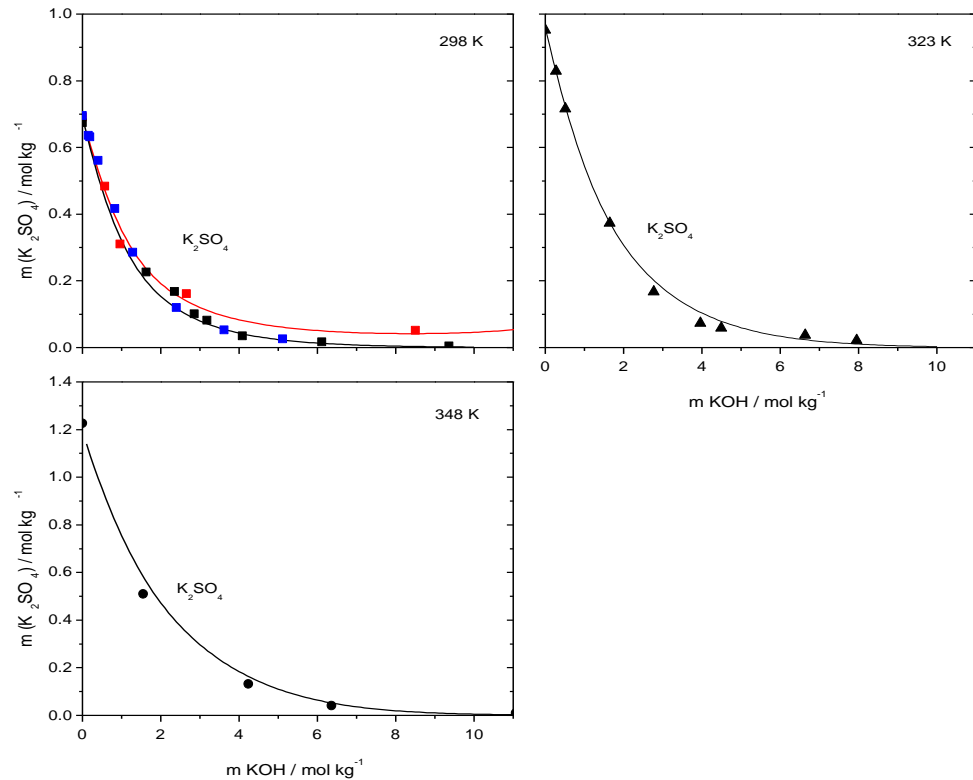


Abb. 8.36 Löslichkeiten im System $NaOH-NaSO_4-H_2O$ (berechnet mit den Parametern von [HAR/MØL1984] (Rote Linie) und THEREDA (Schwarze Linie), experimentelle Daten (Symbole))

NaOH-KOH-H₂O

Der ψ (K-Na-OH) Wechselwirkungsparameter wird meistens vernachlässigt, z. B. Harvie et al. [HAR/MØL1984], Pabalan und Pitzer [PAB/PIT1987], Moller [MØL1988], Marion [MAR2001]. Aber Christov et al. [CHR/MØL2004a] schlugen einen Wert vor, der nach Re-Fit nach Gl. (8.4) übernommen wurde. Das genaue Anpassen ist wegen der schlechten Datenlage kaum möglich. Aktivitätskoeffizienten für das ternäre System $KOH-NaOH-H_2O$ sind in der Literatur nicht zu finden. Die Löslichkeiten liegen außerhalb des Anwendungsbereiches der Pitzer-Gleichung. Christov et al. [CHR/MØL2004a] haben die Daten von Portnova und Itkina [POR/ITK1969] im $NaOH-KaOH-H_2O$ System für nur 25 °C und die Daten von Ginzburg und Markel [GIN/MAR1969] im quaternären System $Na-K-OH-Cl-H_2O$ für 100 °C genutzt, um diesen Parameter zu bestimmen.

Mg(OH)₂-MgCl₂-H₂O

Aufgrund mangelnder Daten im System $Mg(OH)_2-MgCl_2-H_2O$ bei höheren Temperaturen, können Parameter nur für 298 K angegeben werden. Die Parameter und die Lös-

lichkeitskonstante für $3\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ wurden von Harvie et al. [HAR/MØL1984] unverändert übernommen. Die Abweichung in der Beschreibung der Löslichkeit von $\text{Mg}(\text{OH})_2$ und $3\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (Korshunovskit) gegenüber Harvie et al. zeigt sich hauptsächlich aufgrund der abweichenden Stabilitätskonstante des Ionenpaares MgOH^+ , die aus der Neubestimmung von Palmer et al. [PAL/WES1997] von 1997 stammt.

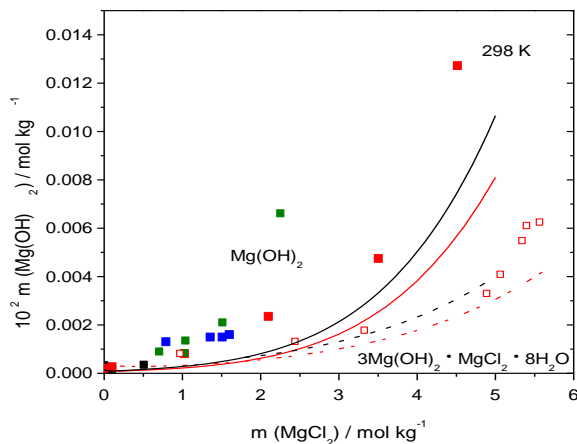


Abb. 8.37 Löslichkeiten im System $\text{Mg}(\text{OH})_2$ - MgCl_2 - H_2O (berechnet mit den Parametern von [HAR/MØL1984] (rote Linie Brucit, rot-gestrichelte Striche Linie Korshunovskit), THEREDA (schwarze Linie Brucit, schwarz-gestrichelte Striche Linie Korshunovskit), experimentelle Daten (Symbole))

$\text{Ca}(\text{OH})_2$ - CaCl_2 - H_2O

Löslichkeitsdaten des Systems $\text{Ca}(\text{OH})_2$ - CaCl_2 - H_2O im Bereich von 0 bis zu 100 °C und bis 8 m CaCl_2 wurden von Christov et al. [CHR/MØL2004b] für die Bestimmung der binären Ca-OH Parameter, ψ (Ca-Cl-OH) und $\Delta_{\text{R}}G$ (Portlandit), $\Delta_{\text{R}}G$ (OxychloridA) $\Delta_{\text{R}}G$ (OxychloridB) verwendet. Nach den Literaturdaten ist OxychloridA bis 30 °C und OxychloridB bis 100 °C stabil. In der Literatur existiert ein Widerspruch die stöchiometrischen Koeffizienten der festen Phasen $k\text{CaCl}_2m\text{Ca}(\text{OH})_2l\text{H}_2\text{O}$ betreffend. Wir akzeptieren die Zusammensetzung $\text{CaCl}_2 \cdot 3\text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot 13\text{H}_2\text{O}$. Diese Zusammensetzung wurde auch im HMW-Modell benutzt. Die Löslichkeitsdaten sind aus nachfolgenden Quellen entnommen: Lunge und Zahorsky [LUN/ZAH1892] (von 0 bis 100 °C, Abb. 8.38 ●), Schreinemakers und Figuee [SCH/FIG1911] (25 °C und invariante Punkte, Abb. 8.38 ■), die Kompilation aus Linke [LIN1965], Milikan [MIL1918] (von 0 bis 50 °C, Abb. 8.38 ■ und ▲) Repa [REP1938] (50 °C, Abb. 8.38 ▲), Makarov und Vol'nov [MAK/VOL1954]

(0 – 75 °C Kristallisation von 1.3.12-Phasen übernommen als 1.3.13 Abb. 8.38 ▲), Mozharov [MOZ1983] (0 – 50 °C Abb. 8.38 ▲). Die Daten von Hayek [HAY1934] sind nicht aufgenommen, weil die Zusammensetzung der festen Phasen nicht beschrieben ist. Die Portlandit-Löslichkeit bei 0 °C von O'Connor [OCO1927] ist zu hoch und wurde daher nicht für das Modell verwendet. Die binären Ca-OH Parameter β^1 β^2 sind identisch mit dem HMW-Modell und als temperaturunabhängig gesetzt, C^φ ist gleich Null. Die Modellvoraussagen sind mit den experimentellen Daten gut vereinbar. Ausnahmen sind die Positionen der invarianten Punkte von [MAK/VOL1954]. Dagegen besteht Übereinstimmung mit [REP1938] und [MIL1918]. Da der Wert von $\Delta_f G$ (Portlandit) geändert wurde, mussten wir auch die $\Delta_f G$ (OxychloridA) und $\Delta_f G$ (OxychloridB) ändern. Dies hat jedoch nicht zu wesentlichen Veränderungen im Vergleich zu dem ursprünglichen Modell geführt. Die Daten der molaren Standard-Gibbs-Bildungs-Energie ($\Delta_f G_m^\circ$) für OxychloridA ($\Delta_f G_m^\circ = -6585,882$ kJ/mol) und OxychloridB ($\Delta_f G_m^\circ = -1927,301$ kJ/mol) stimmen gut mit den Daten von Harvie et al. ($\Delta_f G_m^\circ = -6589,81$ kJ/mol und $\Delta_f G_m^\circ = -1929,537$ kJ/mol) und Christov et al. ($\Delta_f G_m^\circ = -6588,974$ kJ/mol und $\Delta_f G_m^\circ = -1928,912$ kJ/mol) überein. Für EMK Messungen von Bates bei 25 °C [BAT1959] benutzen die Autoren die Dissoziationskonstante von CaOH^+ . Die Testrechnungen zeigen, dass man ohne diese Konstante rechnen kann, wenn β^2 negativ ist. Deshalb haben wir ins Thereda-Modell keine Parameter für CaOH^+ übernommen, weil $\beta^2 = -5,72$.

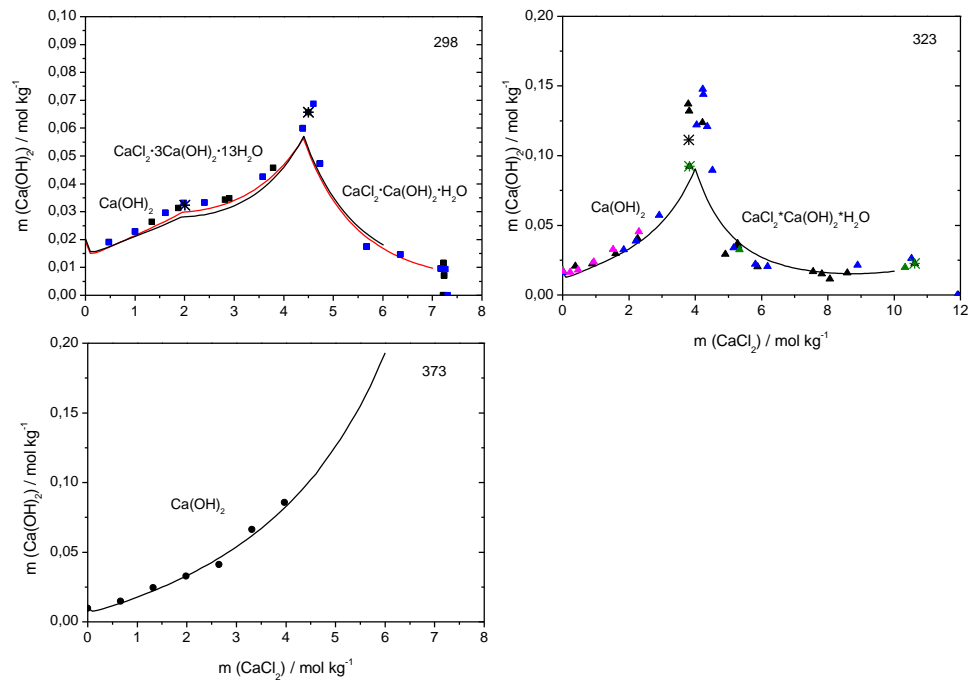


Abb. 8.38 Löslichkeiten im System $\text{Ca}(\text{OH})_2\text{-CaCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ (berechnet mit den Parametern von [HAR/MØL1984] (Rote Linie) und THEREDA (Schwarze Linie), experimentelle Daten (Symbole))

$\text{Ca}(\text{OH})_2\text{-NaOH-H}_2\text{O}$

Die Portlanditlöslichkeit im ternären System $\text{Ca}(\text{OH})_2\text{-NaOH-H}_2\text{O}$ (13 – 100 °C und bis 1,25 molal NaOH) und im quaternären System $\text{Ca}(\text{OH})_2\text{-NaCl-H}_2\text{O}$ (0 – 100 °C) wurde für die Fixierung des ψ (Na–Ca–OH) Parameters verwendet. Mit $\psi(\text{Na–Ca–OH}) = 0$ von [CHR/MØL2004b] zeigt sich eine starke Abweichung der Löslichkeit von Portlandit mit steigender Temperatur. Aufgrund dessen wurde ψ (Na–Ca–OH) neu angepasst. Die ternären Daten sind aus Anselme [ANS1903] (50 °C, 100 °C, Abb. 8.39 ▲, ●) Bodlander [BOD1905] (50°C Abb. 8.39 ▲), Gallo [GAL1935] (nur 20 °C), Fratini [FRA1949] (nur 20 und 40 °C), Wright und Askew [WRI/ASK1929] (13 °C) entnommen. Die Daten sind über unterschiedliche Temperaturen verteilt und daher kaum vergleichbar. Die Extrapolation des Modells bis zu hohen NaOH-Konzentrationen bei 25 °C [DUC/REA1995] ist sehr gut (Abb. 8.39 ■). Der Vergleich mit dem HMW-Modell zeigt nur einen Unterschied um 0 – 0,2 mol NaOH. Die experimentellen Daten für $\text{Ca}(\text{OH})_2\text{-NaCl-H}_2\text{O}$ werden in diesem Bericht nicht betrachtet.

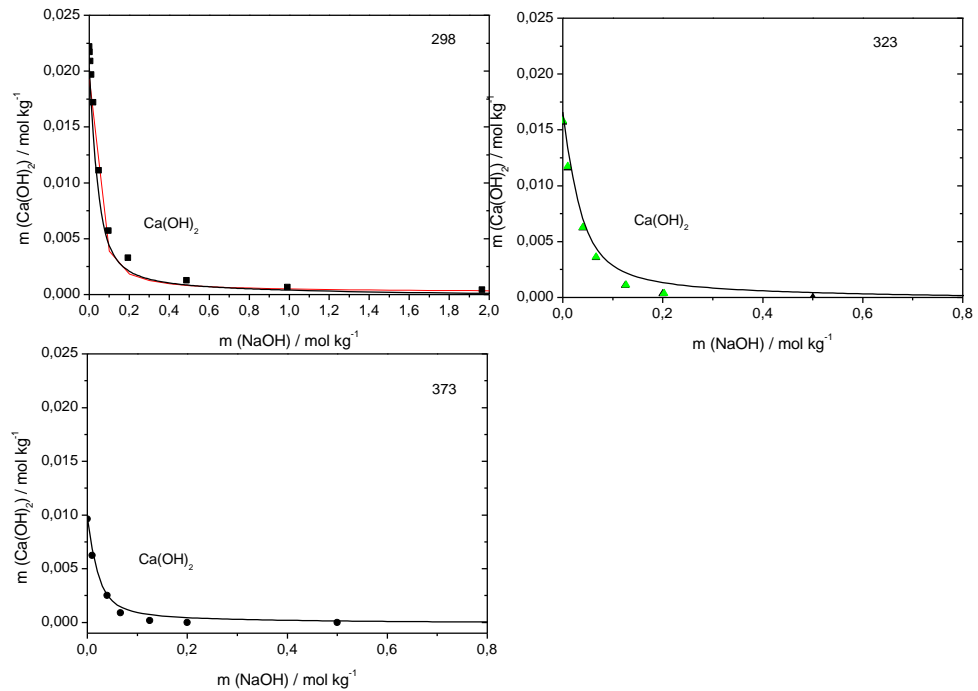


Abb. 8.39 Löslichkeiten im System $\text{Ca(OH)}_2\text{-NaOH-H}_2\text{O}$ (berechnet mit den Parametern von [HAR/MØL1984] (Rote Linie) und THEREDA (Schwarze Linie), experimentelle Daten (Symbole))

$\text{Ca(OH)}_2\text{-KOH-H}_2\text{O}$

Die Portlanditlöslichkeiten im ternären System $\text{Ca(OH)}_2\text{-KOH-H}_2\text{O}$ (20 – 95 °C) und im quaternären System $\text{Ca(OH)}_2\text{-NaCl-H}_2\text{O}$ (0 – 100 °C und bis zu hohen KCl-Konz.) sind für die Bestimmung des ψ (K–Ca–OH) Parameters benutzt worden. Die ternären Systemdaten sind sehr spärlich. Es gibt nur Daten um 20 und 40 °C von Fratini [FRA1949] (Abb. 8.40 ▲), 25 °C von Duchesne und Reardon [DUC/REA1995] (Abb. 8.40 ■) und 95 °C von Movsesian [MOV1969] (Abb. 8.40 ●). Mit ψ (K–Ca–OH) = 0 ergibt sich eine gute Übereinstimmung mit den experimentellen Daten.

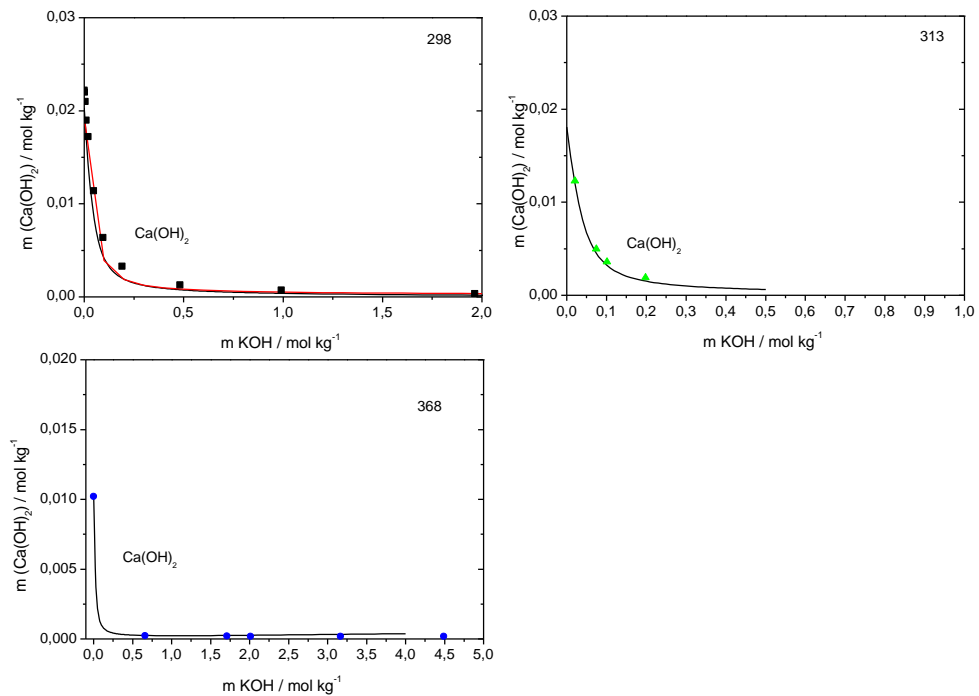


Abb. 8.40 Löslichkeiten im System $\text{Ca}(\text{OH})_2\text{-KOH-H}_2\text{O}$ (berechnet mit den Parametern von [HAR/MØL1984] (Rote Linie) und THEREDA (Schwarze Linie), experimentelle Daten (Symbole))

8.1.8.3 Höhere basische Systeme

Die folgenden Beispiele zeigen die reale prädiktive Fähigkeit unseres Modell für berechnung der Löslichkeiten in höheren basischen Systemen. Abb. 8.41 zeigt die berechnete Abhängigkeit der Portlanditlöslichkeit von der NaCl-Konzentration bei unterschiedlichen Gehalten an NaOH im Vergleich zu experimentell ermittelten Löslichkeiten. Die Übereinstimmung ist gut bis sehr gut. Auch bei hohen Temperaturen besteht Übereinstimmung mit den experimentellen Daten wie aus Abb. 8.42 für das System $\text{NaOH-NaCl-Na}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ bei 150 °C bis zu 6.2 molal NaOH hervorgeht. Abb. 8.43 und Abb. 8.44 zeigen die Berechnung der Zweisalzpunkte in den Systemen NaOH-NaCl-KOH-KCl und $\text{NaOH-Na}_2\text{SO}_4\text{-KOH-K}_2\text{SO}_4$. Experimentelle Werte in System NaOH-NaCl-KOH-KCl von [GIN/MAR1969] waren auch verwendet um zu der ψ (K-Na-OH) Wechselwirkungsparameter überprüfen.

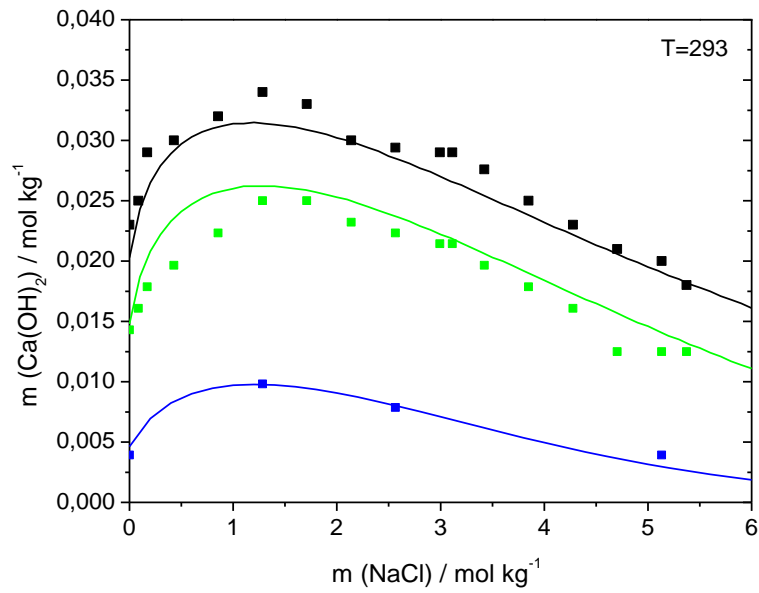


Abb. 8.41 Löslichkeiten im System $\text{Ca(OH)}_2\text{-NaOH-NaCl-H}_2\text{O}$ bei 20 °C (berechnet mit THEREDA (Linien), experimentelle Daten: Symbole (\blacksquare m NaOH = 0, \square m NaOH = 0.02 mol, \blacksquare m NaOH = 0.1 mol))

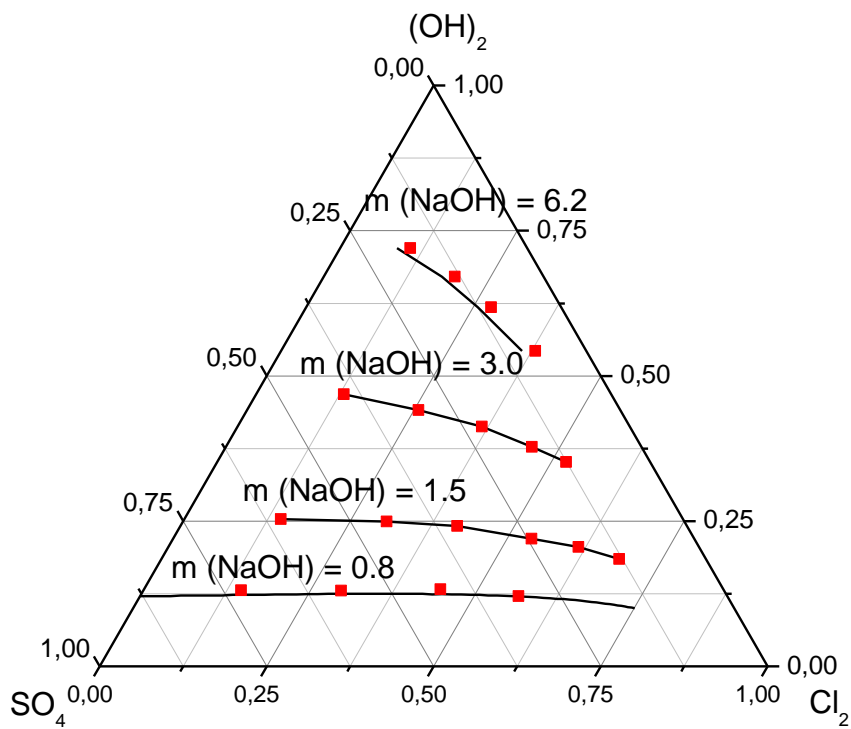


Abb. 8.42 Löslichkeiten im System $\text{NaOH-NaCl-Na}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ bei 150 °C (berechnet mit THEREDA (Linien), experimentelle Daten (Symbole))

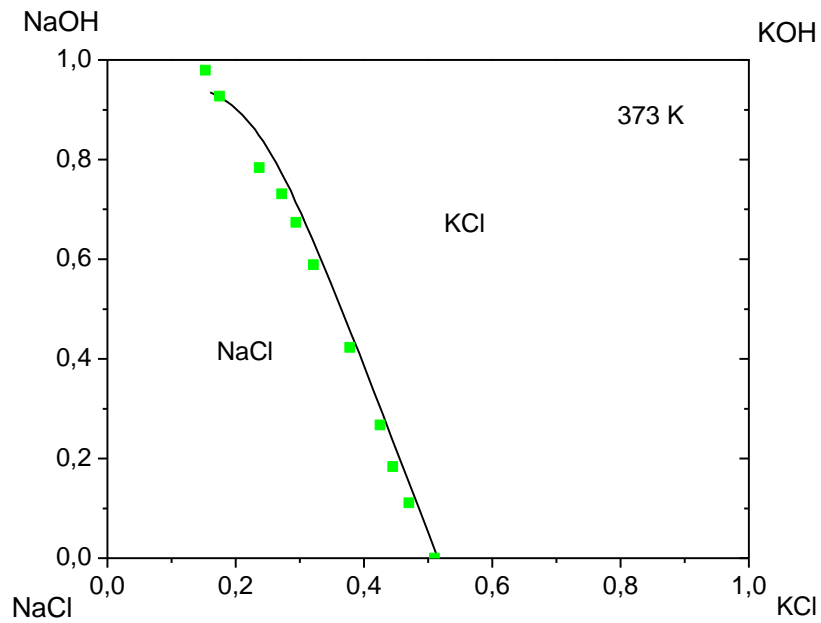


Abb. 8.43 Löslichkeiten im System NaOH-NaCl-KOH-KCl -H₂O bei 100 °C (berechnet mit THEREDA (Linie), experimentelle Daten (Symbole))

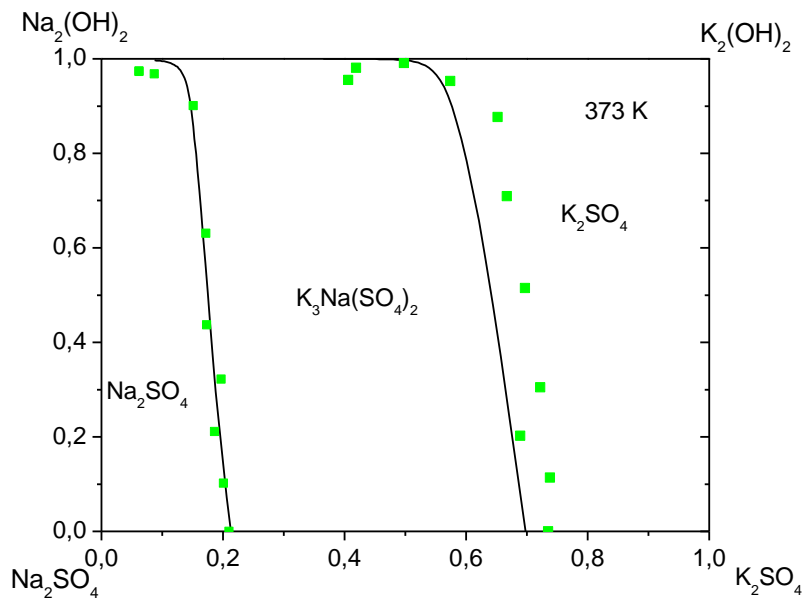


Abb. 8.44 Löslichkeiten im System NaOH- Na₂SO₄-KOH- K₂SO₄ -H₂O bei 100 °C (berechnet mit THEREDA (Linie), experimentelle Daten (Symbole))

8.1.9 Systeme mit HCl und H₂SO₄

8.1.9.1 Binäre saure Systeme

HCl-H₂O

Die binären Parameter wurden nach einem Re-fit an Gl. (8.4) unverändert von [CHR/MØL2004b] übernommen.

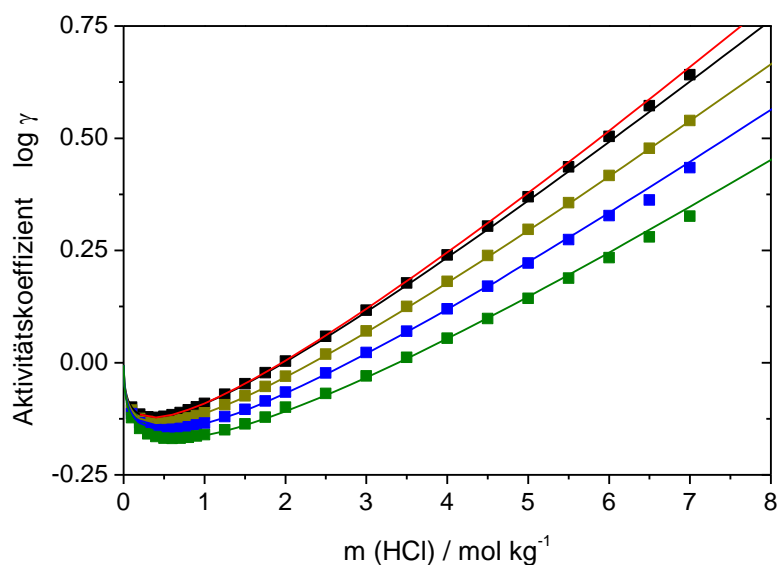


Abb. 8.45 Aktivitätskoeffizient $\log \gamma(+/-)$ von HCl in H₂O bei ■ -298 K, ■ -323 K, ■ -348 K und ■ -373 K (berechnet mit den Parametern von [HAR/MØL1984] (Rote Linie) und THEREDA (Schwarze Linie, Dunkelgelb Linie, Blau Linie, Grüne Linie), Literaturangaben (Symbole))

H₂SO₄-H₂O

Christov und Møller [CHR/MØL2004b] geben für das System H₂SO₄-H₂O Parameter unter Berücksichtigung der Bildung von HSO₄⁻ an. Diese Parameter als auch die Bildungskonstante für HSO₄⁻ wurden an die Gl. (8.3) neu gefittet und in die Parameterdatei integriert.

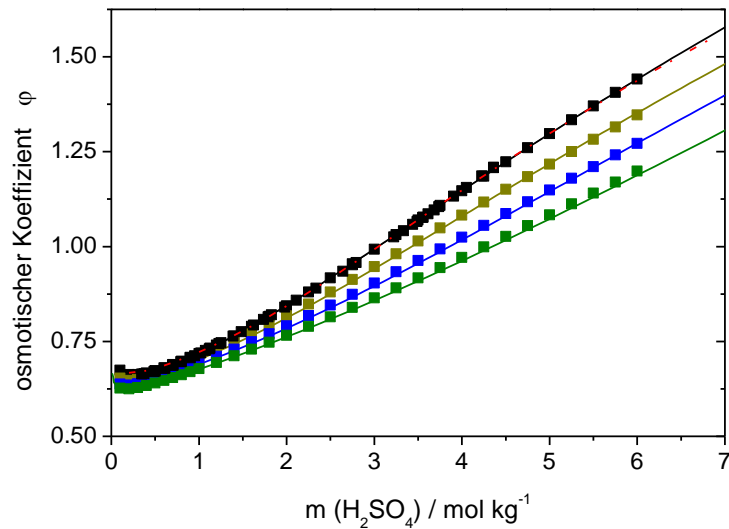


Abb. 8.46 Osmotischer Koeffizient ϕ von H_2SO_4 in H_2O bei ■-298 K, ■-323 K, ■-348 K und ■-373 K (berechnet mit den Parametern von [HAR/MØL1984] (Rote Linie) und THEREDA (Schwarze Linie, Dunkelgelbe Linie, Blaue Linie, Grüne Linie), Literaturangaben (Symbole))

8.1.9.2 Ternäre saure Systeme

HCl-NaCl-H₂O

Die ternären Parameter θ (Na-H) und ψ (Na-H-Cl) wurden anhand der Löslichkeiten von Halit in Salzsäure im Temperaturbereich von 273 K bis 353 K überprüft und danach unverändert von Christov und Møller [CHR/MØL2004b] übernommen.

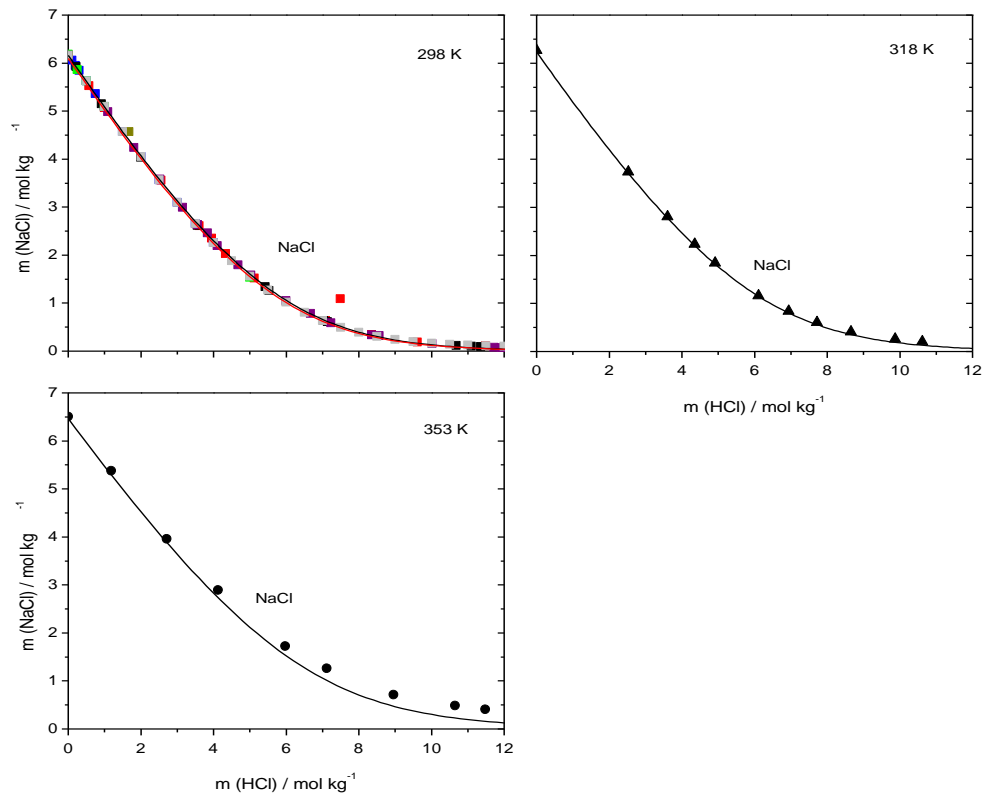


Abb. 8.47 Löslichkeit von Halit im System HCl-NaCl-H₂O (berechnet mit den Parametern von [HAR/MØL1984] (Rote Linie) und THEREDA (Schwarze Linie), experimentelle Daten (Symbole))

HCl-KCl-H₂O

Sowohl θ (K-H) als auch ψ (K-H-Cl) sind ohne Veränderung von Christov und Møller [CHR/MØL2004b] übernommen wurden.

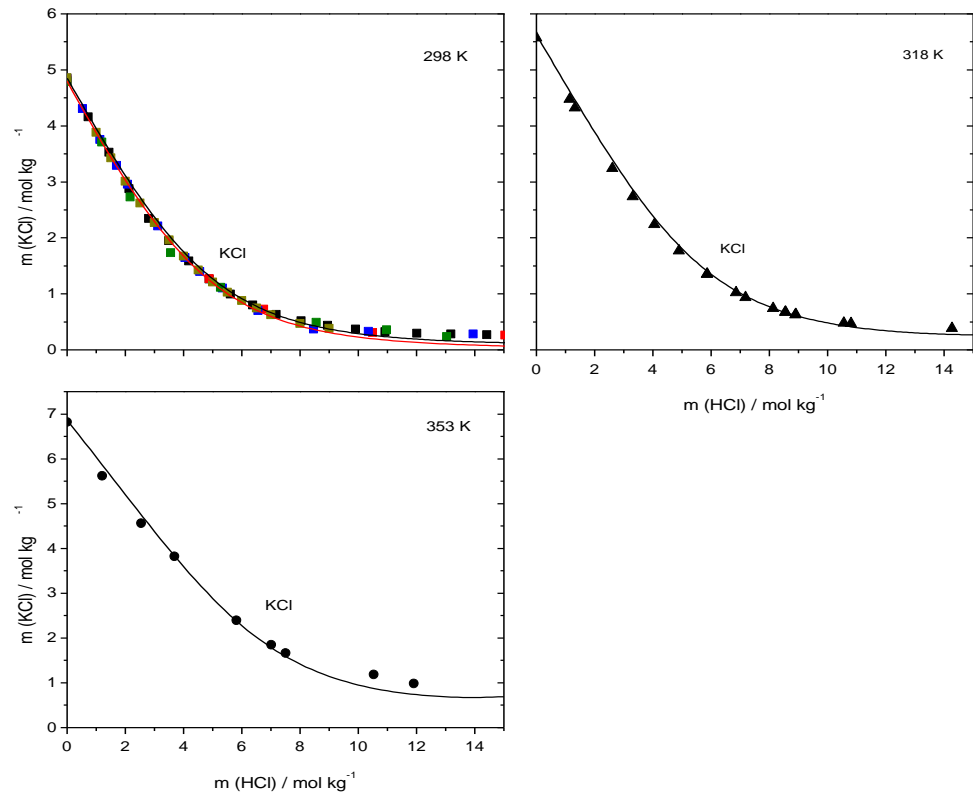


Abb. 8.48 Löslichkeit von KCl im System HCl-KCl-H₂O (berechnet mit den Parametern von: [HAR/MØL1984] (Rote Linie) und THEREDA (Schwarze Linie), experimentelle Daten (Symbole))

HCl-MgCl₂-H₂O

Christov [CHR2009] veröffentlichte Parameter zum System HCl-MgCl₂-H₂O unter Verwendung der binären Parameter aus Christov et al. [CHR/MØL2004a]. Da die gleichen binären Parameter für H-Cl in Thereda verwendet werden, wurden versucht, die von Christov ([CHR2009]) angegebenen ternären Parameter in Thereda zu integrieren. θ (Mg-H) ist nach Fit an Gl. (8.4) übernommen wurden. ψ (Mg-H-Cl) wurde aufgrund der von Christov abweichenden binären Parameter für Mg-Cl neu angepasst. Abb. 8.49 zeigt die berechneten Löslichkeiten für Bischofit. Diese stehen in guter Übereinstimmung mit den experimentellen Daten. Die Löslichkeitslinie für Oxoniumcarnallit kann mit diesem Pitzer-Modell nicht mehr beschrieben werden.

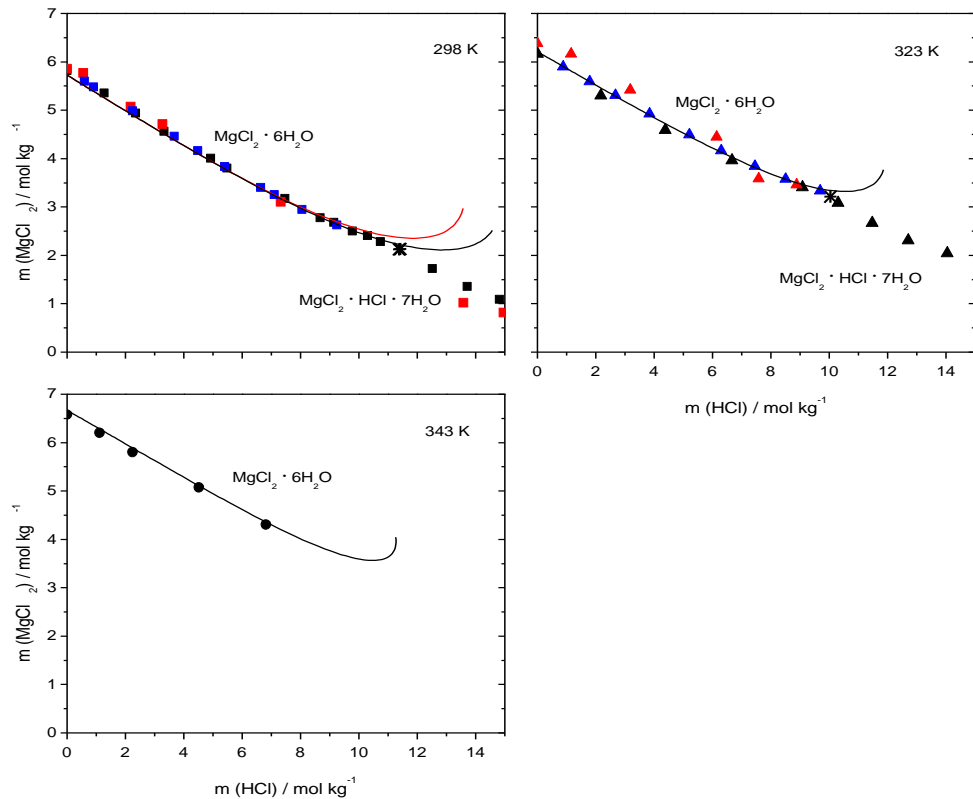


Abb. 8.49 Löslichkeit von Bischofite und Oxoniumcarnallit im System HCl-MgCl₂-H₂O (berechnet mit den Parametern von [HAR/MØL1984] (Rote Linie) und THEREDA (Schwarze Linie), experimentelle Daten (Symbole))

H₂SO₄-Na₂SO₄-H₂O

Die Beschreibung des Systems H₂SO₄-Na₂SO₄-H₂O beinhaltet neben den vier Parametern zur Beschreibung der Schwefelsäure noch acht weitere ternäre Parameter zwischen Na⁺, SO₄²⁻, H⁺ und HSO₄⁻, welche von Christov et al. [CHR/MØL2004a] nach Re-fit an Gl. (8.4) übernommen wurden. Die binären Parameter für Na₂SO₄ weichen von Christov et al. ab, da sie aus den zuvor bestimmten Systemen stammen. Eine merkliche Änderung der Beschreibung der Systems im Vergleich zu Christov et al. wird dadurch nicht hervorgerufen. Die Datensituation im System verschlechtert sich mit steigender Konzentration und Temperatur. Oberhalb 4 molal H₂SO₄ sind schon bei 298 K kaum noch relevante Daten vorhanden. Zusätzlich zu Harvie et al. [HAR/MØL1984] wurde die Löslichkeitskonstante des Bodenkörpers Na₂SO₄·H₂SO₄·H₂O ermittelt.

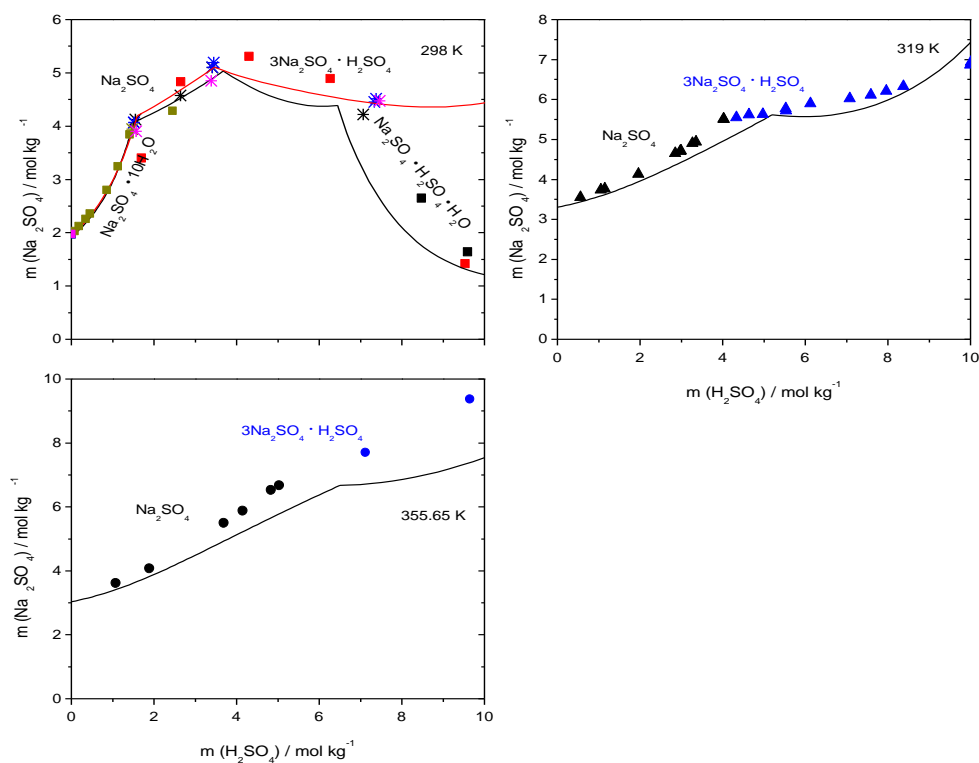


Abb. 8.50 Löslichkeiten im System $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-Na}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ (berechnet mit den Parametern von [HAR/MØL1984] (Rote Linie) und THEREDA (Schwarze Linie), experimentelle Daten (Symbole))

$\text{H}_2\text{SO}_4\text{-K}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$

Für die Beschreibung des Systems sind die binären Parameter für $\text{H}^+\text{-SO}_4^{2-}$, $\text{H}^+\text{-HSO}_4^-$, $\text{K}^+\text{-SO}_4^{2-}$ und $\text{K}^+\text{-HSO}_4^{2-}$ notwendig. Die Parameter für $\text{K}^+\text{-SO}_4^{2-}$ wurden aus vorherigen Bestimmungen übernommen. Die Beschreibung der Wechselwirkung zwischen H^+ , HSO_4^- und SO_4^{2-} beruht auf den Parametern von Christov et al. [CHR/MØL2004a] wie zuvor beschrieben. Aufgrund der von Christov et al. abweichenden Parameter für Kaliumsulfat konnten die Mischungsparameter bzw. die binären Parameter für $\text{K}^+\text{-HSO}_4^{2-}$ nicht vollständig unverändert übernommen werden. β^0 (K-HSO_4) wurde von Christov et al. übernommen und durch den Re-fit auf die Form von Gl. (8.4) gebracht. Der Parameter β^1 (K-HSO_4) ist entgegen Christov et al. temperaturunabhängig verwendet worden. Für C^φ (K-HSO_4) wurden Änderungen von Christov et al. oberhalb 323 K vorgenommen. Die Überprüfung bzw. Bestimmung der binären Parameter wurde anhand der Löslichkeit von Arcanit im System vorgenommen. Von den möglichen ternären Parametern wurde für die Beschreibung des Systems nur θ (K-H , $\text{HSO}_4\text{-SO}_4$) und ψ (K-H-SO_4 , K-H-HSO_4) benötigt. θ (K-H) ergab sich aus dem System $\text{HCl-KCl-H}_2\text{O}$ und $\theta(\text{HSO}_4\text{-SO}_4)$ aus dem System $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$. ψ (K-H-SO_4) wurde unverändert nach

Re-fit an Gl. (8.4) von Christov et al. übernommen, wohingegen ψ (K-H- HSO_4) neu angepasst wurde. Gemeinsam mit den Mischungsparametern wurden die Löslichkeitskonstanten von $3\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$, $4\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{SO}_4$ und $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$ angepasst.

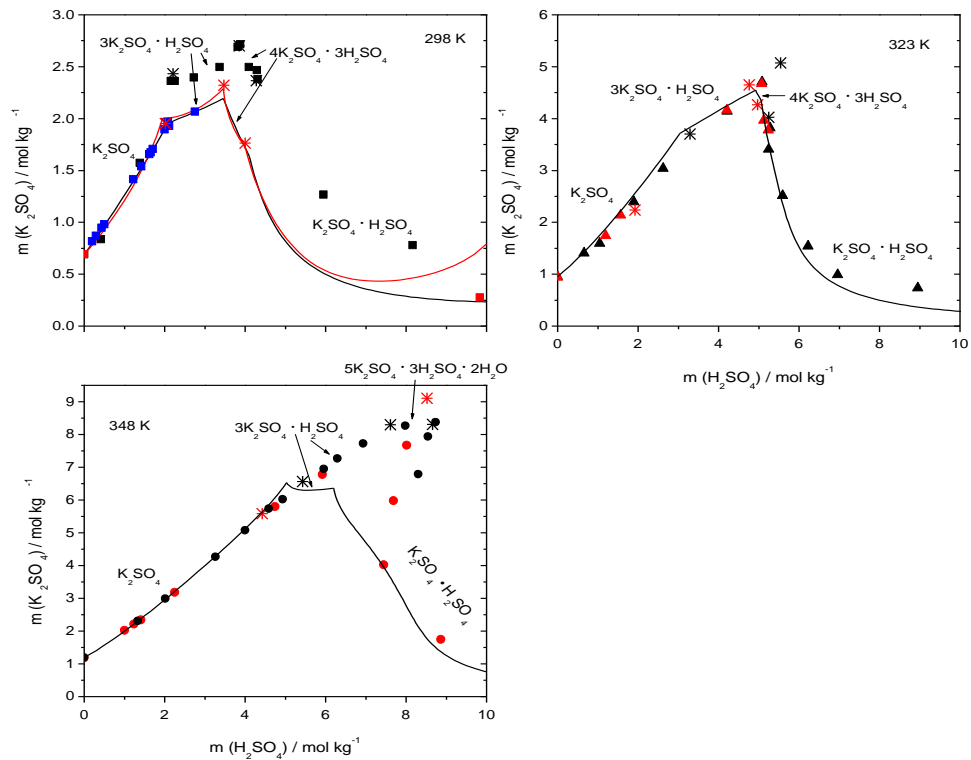


Abb. 8.51 Löslichkeiten im System $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-K}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ (berechnet mit den Parametern von [HAR/MØL1984] (Rote Linie) und THEREDA (Schwarze Linie), experimentelle Daten (Symbole))

$\text{H}_2\text{SO}_4\text{-Mg}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$

In der Literatur ist für dieses System bis jetzt kein temperaturabhängiger Parametersatz angegeben, so dass auf die von Harvie et al. [HAR/MØL1984] veröffentlichten Parameter bei 298 K als Ausgangsdaten zurückgegriffen wurde. Harvie et al. verwendeten für die Beschreibung des Systems neben den Parametern der binären Systeme nur die binären Parameter für Mg-HSO_4 , θ (Mg-H) und ψ (Mg-H- HSO_4). Auf diese Parameter beschränkte man sich auch für die temperaturabhängige Beschreibung. Der Parameter für die Wechselwirkung zwischen Mg-H wurde wie zuvor aus dem System $\text{HCl-MgCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ temperaturabhängig übernommen. Es zeigte sich, dass β^1 (Mg- HSO_4) und ψ (Mg-H- HSO_4) temperaturunabhängig von Harvie et al. übernommen werden konnten.

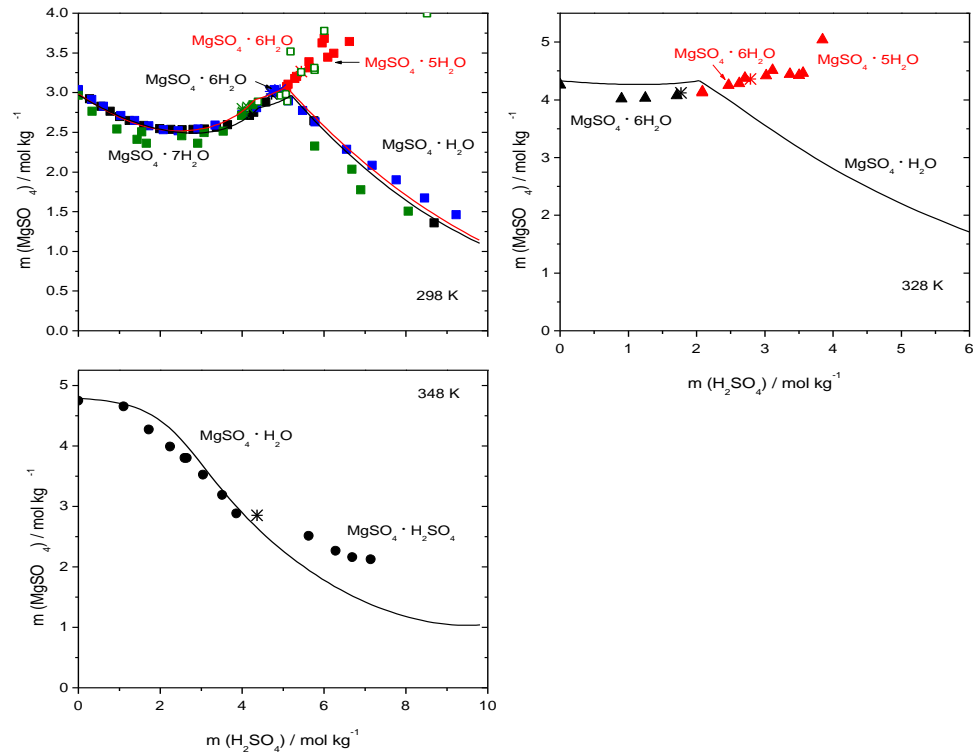


Abb. 8.52 Löslichkeiten im System $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-MgSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ (berechnet mit den Parametern von [HAR/MØL1984] (Rote Linie) und THEREDA (Schwarze Linie), experimentelle Daten (Symbole))

8.1.9.3 Löslichkeit von Gips, Anhydrit und Bassanit in HCl und H_2SO_4

Da sowohl die binären Parameter für Ca-SO_4 als auch die Stabilitätskonstante für das Ionenpaar CaSO_4^0 neu angepasst wurden, konnten die von Christov et al. [[CHR/MØL2004b]] angegebenen Parameter für die Systeme nicht vollständig übernommen werden. Die Parameter wurden für beide Systeme überprüft und gegebenenfalls neu angepasst. Es stellte sich heraus, dass für die binären Parameter Ca-HSO_4 , β^0 und C^ψ , wie von Christov et al. angegeben, übernommen werden konnten. β^1 wurde neu angepasst. Für θ (Ca-H) wurde der von Christov et al. angegebene temperaturunabhängige Parameter übernommen. Die Temperaturabhängigkeit des ternären Parameters ψ ($\text{Ca-HSO}_4\text{-SO}_4$) wurde nach Re-fit an Gl. (8.4) ebenfalls übernommen.

Bei der Beschreibung der Calciumsulfatlöslichkeit in HCl zeigte sich, dass die Wechselwirkung zwischen Ca-Cl-HSO_4 für Temperaturen oberhalb 313 K zunimmt und der dementsprechende Parameter neu eingefügt werden musste.

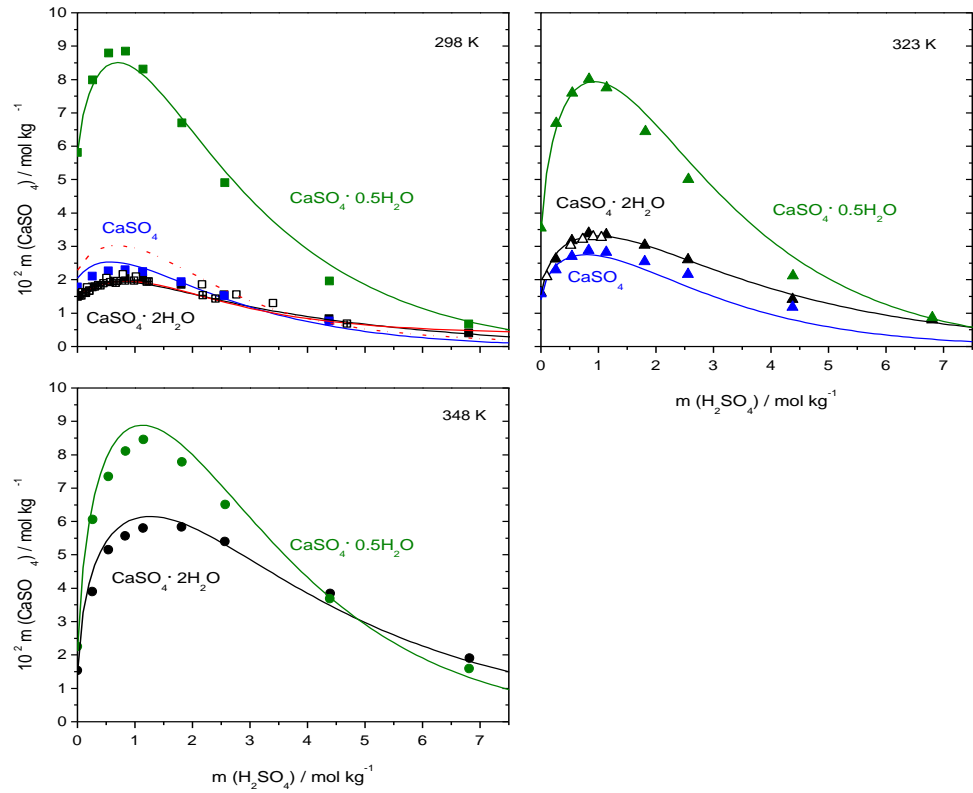


Abb. 8.53 Löslichkeiten der CaSO_4 -Phasen im System H_2SO_4 - CaSO_4 - H_2O (berechnet mit den Parametern von: [HAR/MØL1984] [HAR/MØL1984] [HAR/MØL1984] (Rote Linie Gips, Rote Striche Linie Anhydrit), THEREDA (Schwarze Linie, Blaue Linie, Grüne Linie), experimentelle Daten (Symbole))

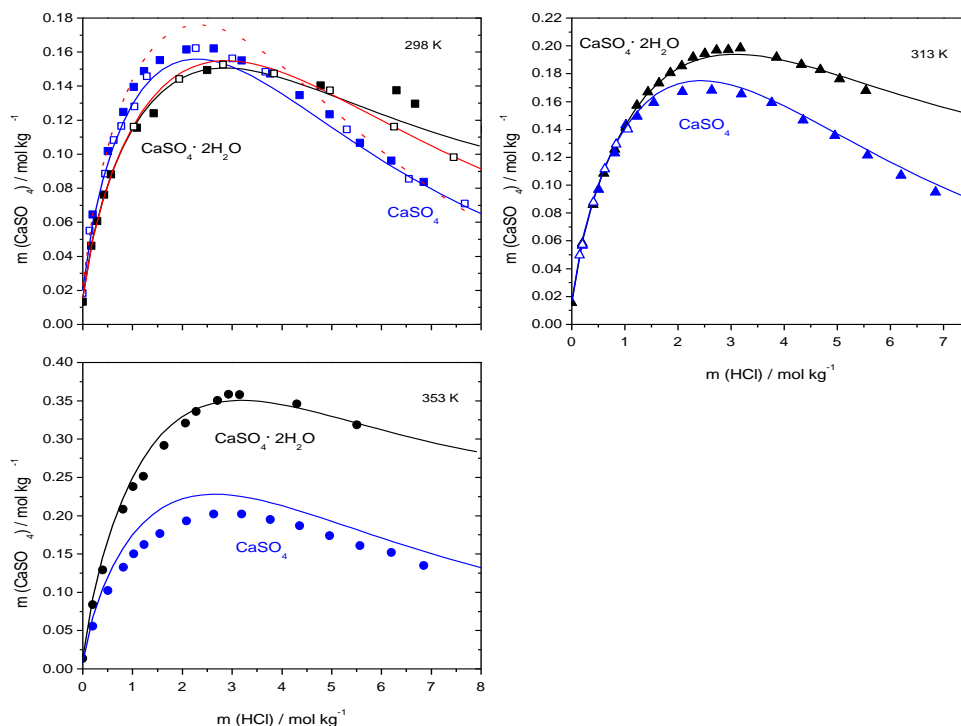


Abb. 8.54 Löslichkeiten der CaSO_4 -Phasen im System $\text{HCl-CaSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ (berechnet mit den Parametern von [HAR/MØL1984] (Rote Linie Gips, Rote Striche Linie Anhydrit) und THEREDA (Schwarze Linie, Blaue Linie), experimentelle Daten (Symbole))

8.1.9.4 Höhere saure Systeme

Der Test auf die Anwendbarkeit einer thermodynamischen Datenbasis ist die Vorausberechnung von Löslichkeiten in Systemen mit einer größeren Komponentenanzahl. In Abb. 8.55 und Abb. 8.56 sind die Ergebnisse solcher Berechnungen für die Systeme $\text{H}^+, \text{Na}^+ / \text{Cl}^-, \text{SO}_4^{2-} // \text{H}_2\text{O}$ und $\text{H}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Mg}^{2+} / \text{Cl}^- // \text{H}_2\text{O}$ mit den verfügbaren experimentellen Daten verglichen. Die erzielte Übereinstimmung kann als gut charakterisiert werden.

Mit dem hier erstellten Modell ist es theoretisch erlaubt, die Berechnungen von Löslichkeiten für jede Zusammensetzung im $\text{H}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Mg}^{2+}, \text{Ca}^{2+}, \text{Cl}^-$ und $\text{SO}_4^{2-}, \text{OH}^-$ und seinen Subsystemen vorzunehmen. Man muss aber anmerken dass, ein Defizit an experimentellen Daten besteht, ohne dessen Beseitigung weitere Fortschritte in der geochemischen Modellierung nicht zu erwarten sind. Die defizitären Zusammensetzungs-Temperatur-Bereiche wurden unter den jeweiligen Systemen benannt.

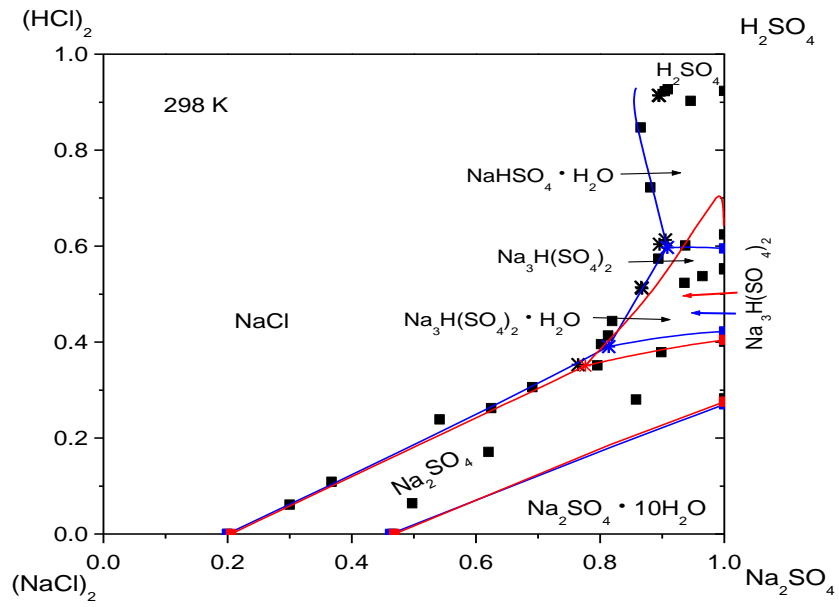


Abb. 8.55 Löslichkeiten im System $\text{H}^+, \text{Na}^+ / \text{Cl}^-, \text{SO}_4^{2-} // \text{H}_2\text{O}$ (berechnet mit den Parametern von: [HAR/MØL1984] (■), Thereda (■))

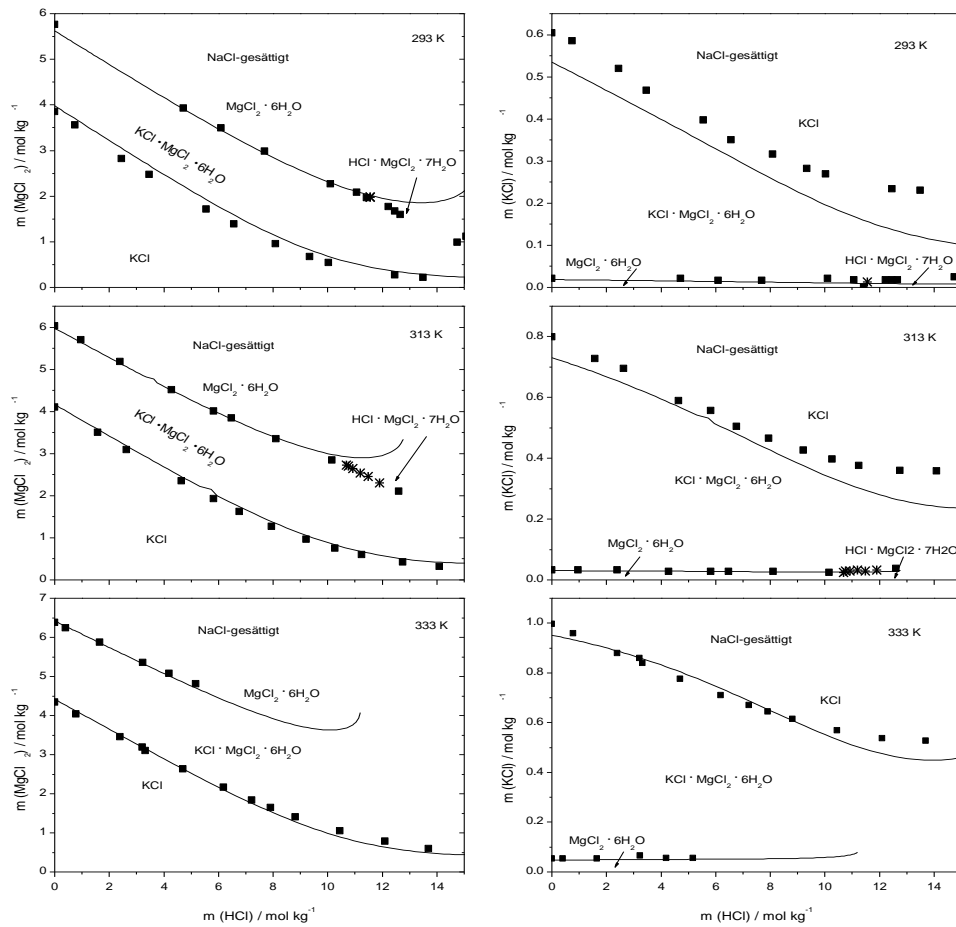


Abb. 8.56 Löslichkeiten im System H⁺, Na⁺, K⁺, Mg²⁺ / Cl⁻ // H₂O (berechnet mit den Parametern von: THEREDA (Linien), experimentelle Daten (Symbole))

8.2 Carbonat

Alle CO₂, CO₃²⁻/HCO₃⁻ Spezies werden bis jetzt aus HAR/MOL1984 entnommen und gelten nur für 25 °C. Eine Erweiterung auf höhere Temperaturen und variable Drücke ist zur Zeit in Arbeit.

8.3 Cs, Rb, Sr (im Auftrag des BfS)

8.3.1 Thermodynamisches Modell für Cäsium

8.3.1.1 Das System CsCl-H₂O

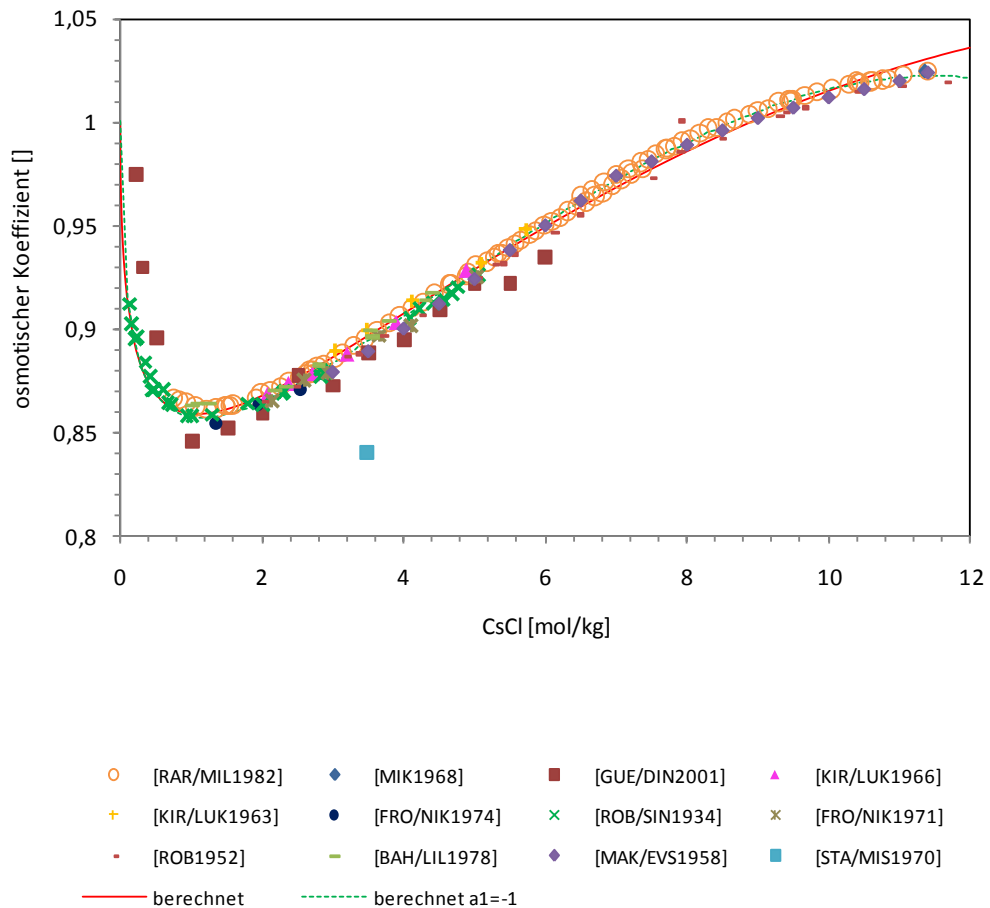


Abb. 8.57 Experimentelle und berechnete osmotische Koeffizienten von CsCl-Lösungen bei 25 °C

Zu dem System CsCl-H₂O liegen zahlreiche Veröffentlichungen, in denen osmotische Koeffizienten in einem Konzentrationsbereich von 0,1 bis 11,6 mol/kg experimentell bestimmt wurden, vor. Isopiestiche Versuche wurden von [KIR/LUK1966], [KIR/LUK1963], [FRO/NIK1974], [ROB/SIN1934], [FRO/NIK1971], [ROB1952], [BAH/LIL1978], [MAK/EVS1958] und [RAR/MIL1982] durchgeführt. Die Daten aus den verschiedenen Quellen stimmen gut miteinander überein. Daher werden alle Messwerte zur Bestimmung der Pitzerparameter genutzt. Von [STA/MIS1970] und [MIK1968] wurde der Dampfdruck bei bestimmten CsCl-Konzentrationen gemessen.

Der Messwert der erstgenannten Quelle weist eine starke Abweichung zu den isopiestic Messwerten auf und wird bei der Parameterbestimmung nicht verwendet. [GUE/DIN2001] ermittelte die Wasseraktivität über eine spezielle hygrometrische Methode. Die so erhaltenen experimentellen Daten weisen eine auffällige Streuung auf und werden ebenfalls nicht weiter berücksichtigt. Die verfügbaren potentiometrischen Messdaten gehen im Bereich der kleinen Konzentrationen bis zu 0,0009 mol/kg. Auch hier stehen Daten aus verschiedenen Veröffentlichungen zur Verfügung ([HU/CUI2007], [HU/TAN2007], [HAR/SCH1930], [CAR1963], [LEB/ALE1964] und [CUI/HU2007]). Je größer die CsCl-Konzentration, desto größer werden auch die Abweichungen zwischen den einzelnen Messreihen. Da nicht entschieden werden kann, welche Veröffentlichung hier die verlässlicheren Daten aufführt, werden potentiometrische Messwerte mit Konzentrationen an CsCl größer als 1 mol/kg nicht zur Bestimmung der Parameter herangezogen. Die Grenze von 1 mol/kg wurde gewählt, weil ab dieser Konzentration verlässliche isopiestic Daten vorliegen.

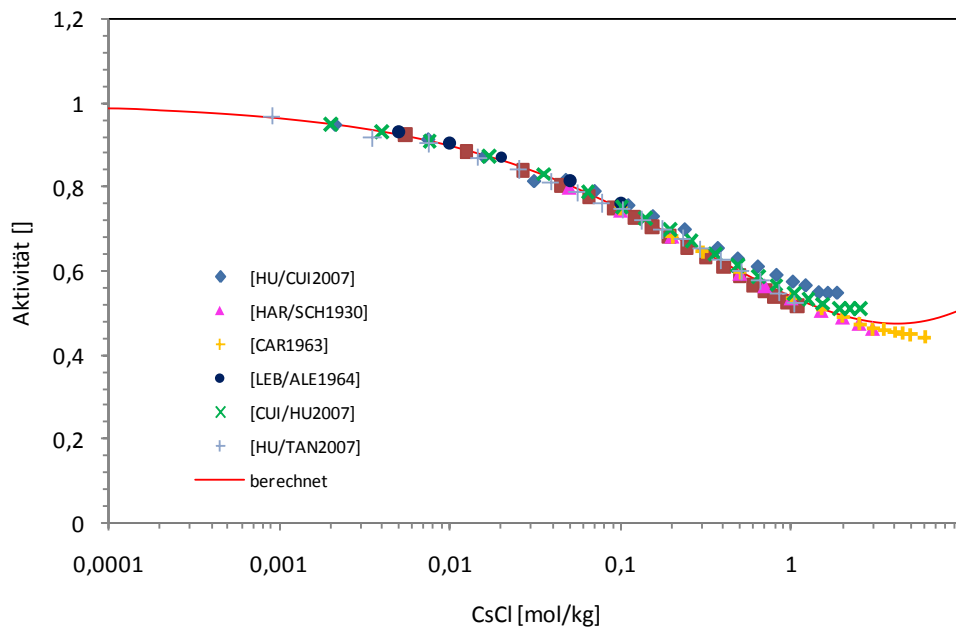


Abb. 8.58 Experimentelle und berechnete Aktivitäten von CsCl-Lösungen bei 25 °C

Cäsiumchlorid ist ein sehr leicht lösliches Salz. Es fällt daher schwer, mit einem Parametersatz, den gesamten Konzentrationsbereich bis zur Sättigung zu beschreiben. Zur Ermittlung der Pitzerparameter wurden zwei verschiedene Herangehensweisen getestet. Zunächst wurden nur Daten mit bis zu 7 mol/kg CsCl eingesetzt. Mit dem so ermittelten Parametersatz lässt sich die Aktivitätskurve besonders bei geringen Konzentrationen gut nachvollziehen. Jedoch kommt es wie zu erwarten bei Konzen-

trationen über 7 mol/kg zu starken Abweichungen. Bei der anderen Herangehensweise wurden die Pitzerparameter auf Grundlage aller zur Verfügung stehenden Daten (Ausnahmen s. o.) ermittelt. Mit diesem Parametersatz werden vergleichbare Resultate bei geringen Konzentrationen erhalten. Bei Konzentrationen über 7 mol/kg CsCl kommt es ebenfalls zu Abweichungen zwischen experimentellen und berechneten Werten, jedoch sind diese geringer als beim zuerst ermittelten Parametersatz. Aufgrund dessen wird der zweite Parametersatz (Tab. 8.9) gegenüber dem ersten bevorzugt. Auf Basis dieses Parametersatzes werden die im Folgenden beschriebenen ternären Parameter entwickelt. Eine vollständige Beschreibung der Messdaten bis zur Sättigung ist zu erreichen mit einer Variation des $\alpha^{(1)}$ -Parameters. Die so ermittelten Wechselwirkungskoeffizienten (Tab. 8.10) wurden zur Berechnung der Bildungskonstante verwendet.

Tab. 8.9 Binäre Pitzerparameter im System CsCl-H₂O, gültig bis 7 mol/kg

Cs ⁺ - Cl ⁻		IP class	Data quality
$\beta^{(0)}$	0,039453	1	1
$\beta^{(1)}$	-0,008754		
$\beta^{(2)}$	0,331751		
C ϕ	-0,001209		
$\alpha^{(1)}$	2		
$\alpha^{(2)}$	12		

Tab. 8.10 Binäre Pitzerparameter im System CsCl-H₂O mit variiertem $\alpha^{(1)}$, gültig bis zur Sättigung von CsCl(cr)

Cs ⁺ - Cl ⁻	
$\beta^{(0)}$	0,036764
$\beta^{(1)}$	-0,000499
$\beta^{(2)}$	0,3259
C ϕ	0,000241
$\alpha^{(1)}$	-1
$\alpha^{(2)}$	12

Zur Bestimmung der Löslichkeit von CsCl in Wasser bei 25 °C wurden 20 Literaturstellen ausgewertet (Tab. 8.11). Unter Vernachlässigung der Daten von [BEL/LOB1968], [BEN1927] und [LAZ/SHE1983] (außerhalb vierfacher Standardabweichung) wird ein

Mittelwert von 11,360 mol/kg CsCl erhalten. Bei dieser Konzentration wird mit dem Parametersatz aus Tab. 8.10 ein mittlerer Aktivitätskoeffizient von $\gamma_{\pm} = 0,5129$ berechnet. Somit ergibt sich eine Bildungskonstante für die folgende Reaktion $\text{Cs}^+ + \text{Cl}^- \rightarrow \text{CsCl}(\text{cr})$ von $\log k = -1,5308$. Mit den Daten der NEA-TDB ([GAM/BUG2005]) wird $\log k = -1,553$ bestimmt. Da der Wert aus der vorliegenden Arbeit auf Löslichkeitsdaten basiert, wird ihm der Vorzug gegeben.

Tab. 8.11 Löslichkeit von CsCl in Wasser bei 25 °C

Quelle	CsCl Gew.-%	CsCl mol/kg
[BEL/LOB1968]	65,00	11,031
[BER1904]	65,45	11,336
[ARK/KAS1970a]	65,50	11,277
[BLI1956]	65,51	11,282
[ZHA/HU2007]	65,56	11,309
[KIR/TRU1968]	65,60	11,327
[FED/SER1971]	65,60	11,327
[FOO1927]	65,61	11,332
[CLY/POT1979]	65,67	11,360
[KAR1977]	65,67	11,362
[LIL/TEP1989]	65,70	11,377
[RAR/MIL1982]	65,71	11,382
[BAL/KET1975]	65,74	11,397
[MER/GON1969]	65,74	11,398
[MAK/EVS1958]	65,75	11,400
[BYK/KUZ1968]	65,77	11,413
[SHE/VAI1967]	65,77	11,413
[MIR/STE1968]	65,80	11,428
[BEN1927]	66,11	11,588
[LAZ/SHE1983]	66,63	11,860
Mittelwert	65,66±0,05	11,360±0,023
die kursiven Werte wurden nicht berücksichtigt		

Die Vervollständigung des thermodynamischen Datensatzes gelang durch die Arbeit von [TAY/GAR1963]. Hier wurde in kalorimetrischen Versuchen C_p zwischen 7 und 300 K bestimmt und daraus C_p und S^0 für 25 °C ermittelt. Diese Werte wurden auch für die NEA-TDB ([GAM/BUG2005]) übernommen. Tab. 8.12 zeigt eine Zusammenfassung der thermodynamischen Daten.

Tab. 8.12 Thermodynamische Größen bei Standardbedingungen (25 °C, 1 bar)

CsCl(cr)		Calc Mode	Data Class	Data Quality	Data Source
log k	-1,5308	Entered	1R	1	Diese Arbeit
$\Delta_r G^0$ (kJ·mol ⁻¹)	8,738	CGHR	-1R	-1	Int.Calc.
$\Delta_r H^0$ (kJ·mol ⁻¹)	-17,359	CF	-1F	-1	Int.Calc.
$\Delta_r S^0$ (J·K ⁻¹ ·mol ⁻¹)	-87,530	CF	-1F	-1	Int.Calc.
C_p^0 (J·K ⁻¹ ·mol ⁻¹)	52,470	Entered	1F	1	[GAM/BUG2005]
$\Delta_f G^0$ (kJ·mol ⁻¹)	-413,936	CRLOGK	-1R	-1	Int.Calc.
$\Delta_f H^0$ (kJ·mol ⁻¹)	-442,439	CGHF	-1F	-1	Int.Calc.
S^0 (J·K ⁻¹ ·mol ⁻¹)	101,170	Entered	1F	1	[GAM/BUG2005]

8.3.1.2 Das System Cs₂SO₄-H₂O

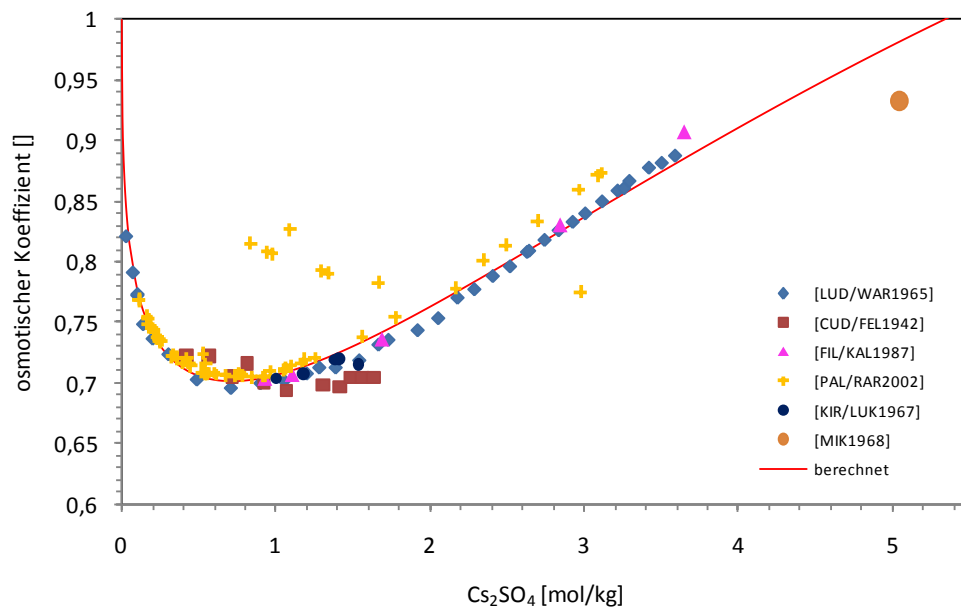


Abb. 8.59 Experimentelle und berechnete osmotische Koeffizienten von Cs₂SO₄-Lösungen bei 25 °C

Für das System Cs₂SO₄-H₂O liegen bei 25 °C isopiestic Daten von [LUD/WAR1965], [CUD/FEL1942], [FIL/KAL1987], [PAL/RAR2002] und [KIR/LUK1967] vor. Die Messungen erstrecken sich über einen Konzentrationsbereich von 0,026 bis 3,65 mol/kg. Die veröffentlichten Messreihen weichen besonders ab 1 mol/kg Cs₂SO₄ voneinander ab. So wurde von [PAL/RAR2002] systematisch ein höherer osmotischer Koeffizient bestimmt als von [LUD/WAR1965], während die Werte von [CUD/FEL1942]

niedriger sind. Da nicht entschieden werden kann, welche Messreihe vertrauenswürdiger ist, werden die Pitzerparameter auf Grundlage aller vorhandenen isopiestic Daten ermittelt. Ausgenommen werden davon nur stark abweichende Werte von [PAL/RAR2002], die von den Autoren selbst als solche deklariert werden. In dieser Veröffentlichung wurden ebenfalls Pitzerparameter für das binäre System entwickelt und dabei wurden abweichende Werte aus den eigenen Messreihen nicht berücksichtigt. Neben den isopiestic Daten existiert auch eine Dampfdruckmessung über der gesättigten Lösung von [MIK1968]. Es handelt sich um den einzigen vorhandenen Datenpunkt in diesem Konzentrationsbereich. Da die gleiche Messung im System CsCl-H₂O sich mit den dort vorhandenen isopiestic Werten deckt, wird auch hier davon ausgegangen, dass der Messwert verlässlich ist und er wird bei der Parameterentwicklung berücksichtigt. Die so ermittelten Pitzerparameter sind in Tab. 8.13 zusammengefasst. Mit dem Parametersatz lassen sich die Messdaten bis zu 1 mol/kg Cs₂SO₄ gut nachvollziehen. Darüberhinaus ist auf Grund der widersprüchlichen Datenlage eine sichere Aussage nicht möglich.

Tab. 8.13 Binäre Pitzerparameter im System Cs₂SO₄-H₂O

Cs ⁺ - SO ₄ ²⁻		IP class	Data quality
β ⁽⁰⁾	0,098489	1	1
β ⁽¹⁾	0,53084		
β ⁽²⁾	-		
Cφ	-0,002999		
α ⁽¹⁾	2		
α ⁽²⁾	-		

Zur Bestimmung der Löslichkeit von Cs₂SO₄ in Wasser bei 25 °C wurden sieben Quellen ausgewertet (Tab. 8.14). Als Mittelwert ergibt sich eine Löslichkeit von 5,046 mol/kg Cs₂SO₄. Bei dieser Konzentration wird mit dem oben diskutierten Parametersatz ein mittlerer Aktivitätskoeffizient von $\gamma_{\pm} = 0,06711$ berechnet. Es ergibt sich somit eine Bildungskonstante für die Reaktion $2\text{Cs}^+ + \text{SO}_4^{2-} \rightarrow \text{Cs}_2\text{SO}_4(\text{cr})$ von $\log k = -0,6564$. Da nicht bekannt ist, wie vertrauenswürdig der entwickelte Parametersatz im Bereich der Sättigung ist, ist auch die Verlässlichkeit der Bildungskonstante ungewiss. Jedoch lassen sich die in den folgenden Kapiteln diskutierten ternären Systeme mit diesem Modell gut beschreiben.

Tab. 8.14 Löslichkeit von Cs_2SO_4 in Wasser bei 25 °C

Quelle	Cs_2SO_4 Gew.-%	Cs_2SO_4 mol/kg
[KRI1960]	64,36	4,990
[BER1904]	64,38	5,008
[DOH/SIM1951]	64,53	5,027
[FIL/JAK1985]	64,54	5,029
[CAL/SIM1952]	64,54	5,030
[SHE/VAI1967]	64,88	5,105
[ARK/KAS1976]	65,00	5,132
Mittelwert	64,60±0,18	5,046±0,039

Von [PAU/KHR1968] wurden kalorimetrischen Messungen durchgeführt und so 69 Werte für C_p^0 zwischen 12,82 und 308,72 K bestimmt. Die so erhaltene Wärmekapazität und Entropie unter Standardbedingungen wurde zur Ermittlung der weiteren thermodynamischen Größen in Tab. 8.15 verwendet.

Tab. 8.15 Thermodynamische Größen bei Standardbedingungen (25 °C, 1 bar)

$\text{Cs}_2\text{SO}_4(\text{cr})$		Calc Mode	Data Class	Data Quality	Data Source	
log k	-0,6564	Entered	1R	3		Diese Arbeit
$\Delta_r G^0$ (kJ·mol ⁻¹)	3,747	CGHR	-1R	-1	-1	Int.Calc.
$\Delta_r H^0$ (kJ·mol ⁻¹)	-17,356	CF	-1F	-1	-1	Int.Calc.
$\Delta_r S^0$ (J·K ⁻¹ ·mol ⁻¹)	-70,780	CF	-1F	-1	-1	Int.Calc.
C_p^0 (J·K ⁻¹ ·mol ⁻¹)	134,892	Entered	1F	1	4	[PAU/KHR1968]
$\Delta_f G^0$ (kJ·mol ⁻¹)	-1323,169	CRLOGK	-1R	-1	-1	Int.Calc.
$\Delta_f H^0$ (kJ·mol ⁻¹)	-1442,696	CGHF	-1F	-1	-1	Int.Calc.
S^0 (J·K ⁻¹ ·mol ⁻¹)	211,920	Entered	1F	1	4	[PAU/KHR1968]

8.3.1.3 Die Systeme CsCl-NaCl-H₂O und Cs₂SO₄-Na₂SO₄-H₂O

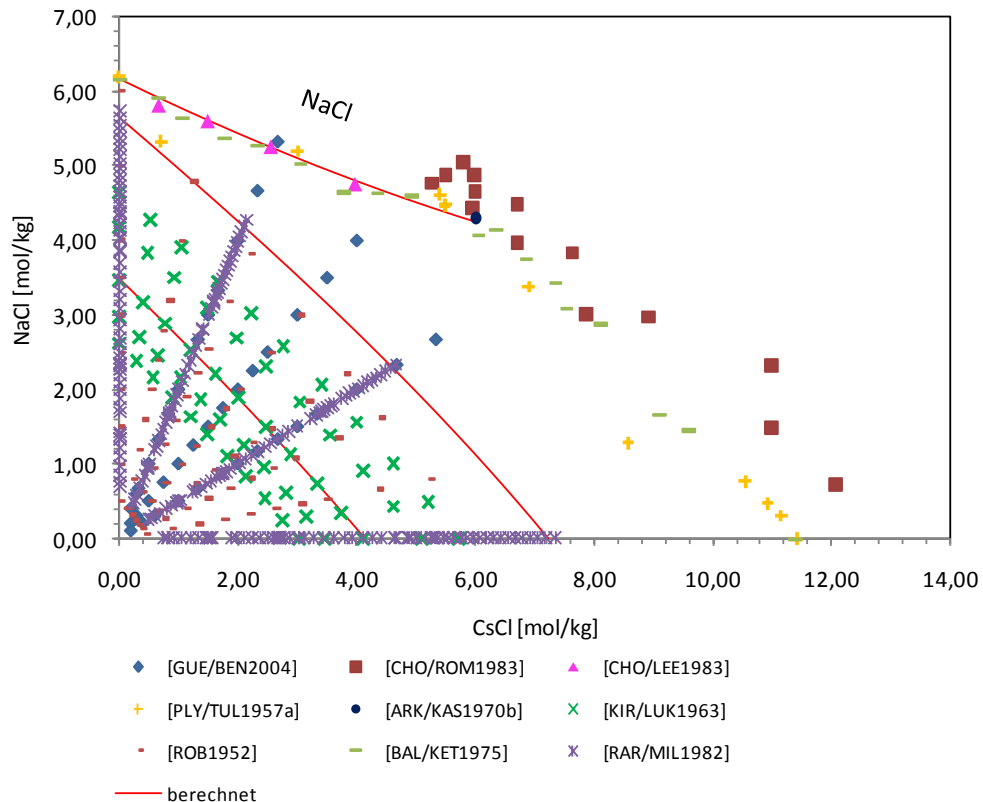


Abb. 8.60 Phasengleichgewicht im System CsCl-NaCl-H₂O bei 25 °C

Die Löslichkeit im System CsCl-NaCl-H₂O wurde von [CHO/ROM1983], [CHO/LEE1983], [PLY/TUL1957a], [ARK/KAS1970b] und [BAL/KET1975] untersucht. Demnach bildet sich bis zu einer Konzentration von etwa 6 mol/kg CsCl NaCl(cr). Bei Erhöhung der Zugabe von CsCl tritt zunächst das Doppelsalz CsCl·2NaCl·2H₂O und dann Mischkristalle der Zusammensetzung [Cs_{1-x}(Na·H₂O)_x]Cl mit $x = 0 - 0,427$ ([CHO/ROM1983]) als Bodenkörper auf. Löslichkeitsdaten, bei denen CsCl(cr) gebildet wird, existieren im ternären System nicht. Isopiestic Messungen liegen von [GUE/BEN2004], [KIR/LUK1963], [ROB1952] und [RAR/MIL1982] vor. Für die Bestimmung der ternären Pitzerparameter werden nur Werte, bei denen die Konzentration unterhalb von 7 mol/kg CsCl ist, verwendet. Desweiteren werden die Daten von [CHO/ROM1983] und ein offensichtlich von der Messreihe abweichender Wert von [PLY/TUL1957a] nicht berücksichtigt.

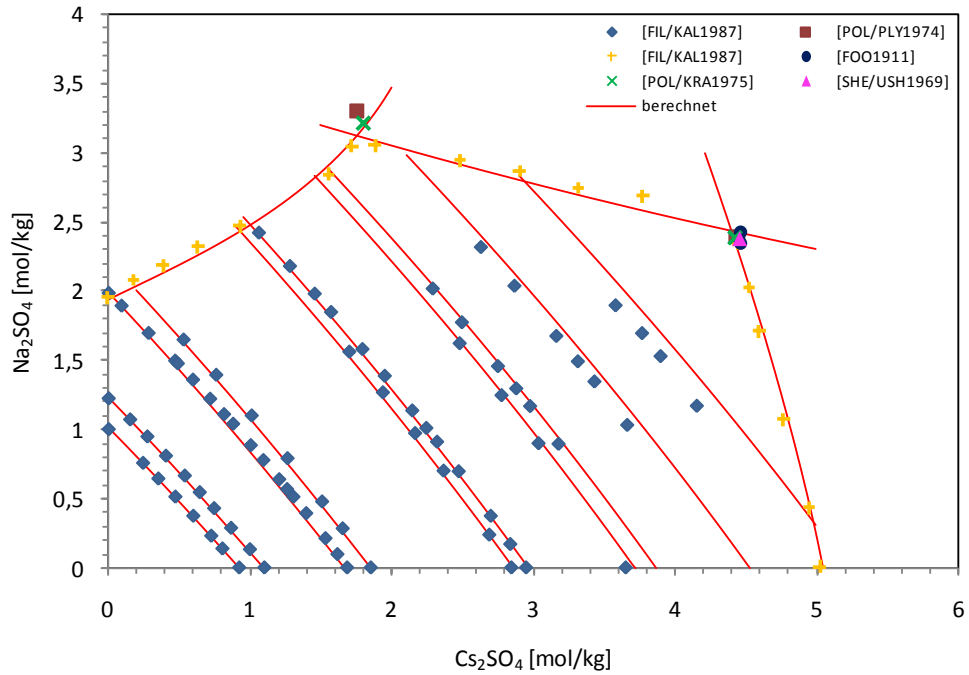


Abb. 8.61 Phasengleichgewicht im System $\text{Cs}_2\text{SO}_4\text{-Na}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ bei 25 °C

Die ausführlichste Untersuchung zum System $\text{Cs}_2\text{SO}_4\text{-Na}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ wurde von [FIL/KAL1987] durchgeführt. Mit dieser Veröffentlichung liegen Löslichkeitsdaten und isopiestic Daten für den gesamten Konzentrationsbereich vor. In dem ternären System treten drei Bodenkörper. Bis zu einer Konzentration von etwa 1,7 mol/kg Cs_2SO_4 entsteht Mirabilit. Zwischen 1,7 und 4,4 mol/kg Cs_2SO_4 ist Thenardit zu finden. Bei noch höheren Konzentrationen bildet sich $\text{Cs}_2\text{SO}_4(\text{cr})$. Die Lage der Koexistenzpunkte ist von [POL/PLY1974], [SHE/USH1969], [FOO1911] und [POL/KRA1975] untersucht worden. Bei der Bestimmung der ternären Pitzerparameter wurden alle hier aufgeführten Daten berücksichtigt.

Der Parameter $\theta_{\text{Cs-Na}}$ wird unter Berücksichtigung beider Systeme bestimmt. Mit dem Parametersatz (Tab. 8.16) lässt sich das chloridische System bis zu einer Konzentration von 7 mol/kg CsCl sehr gut nachvollziehen. Die Löslichkeitsdaten des sulfatischen Systems könne über den gesamten Konzentrationsbereich, auch bei hohen Cs_2SO_4 -Konzentrationen gut nachvollzogen werden. Bei den isopiestic Daten kommt es für hohe Cs_2SO_4 -Konzentrationen zu Abweichungen zwischen Experiment und Modell.

Tab. 8.16 Ternäre Pitzerparameter in den Systemen CsCl-NaCl-H₂O und Cs₂SO₄-Na₂SO₄-H₂O

Pitzerparameter		IP class	Data quality
$\theta_{\text{Cs}^+-\text{Na}^+}$	-0,015646	1	1
$\Psi_{\text{Cs}^+-\text{Na}^+-\text{Cl}^-}$	-0,004794	1	1
$\Psi_{\text{Cs}^+-\text{Na}^+-\text{SO}_4^{2-}}$	-0,000354	1	1

8.3.1.4 Die Systeme CsCl-KCl-H₂O und Cs₂SO₄-K₂SO₄-H₂O

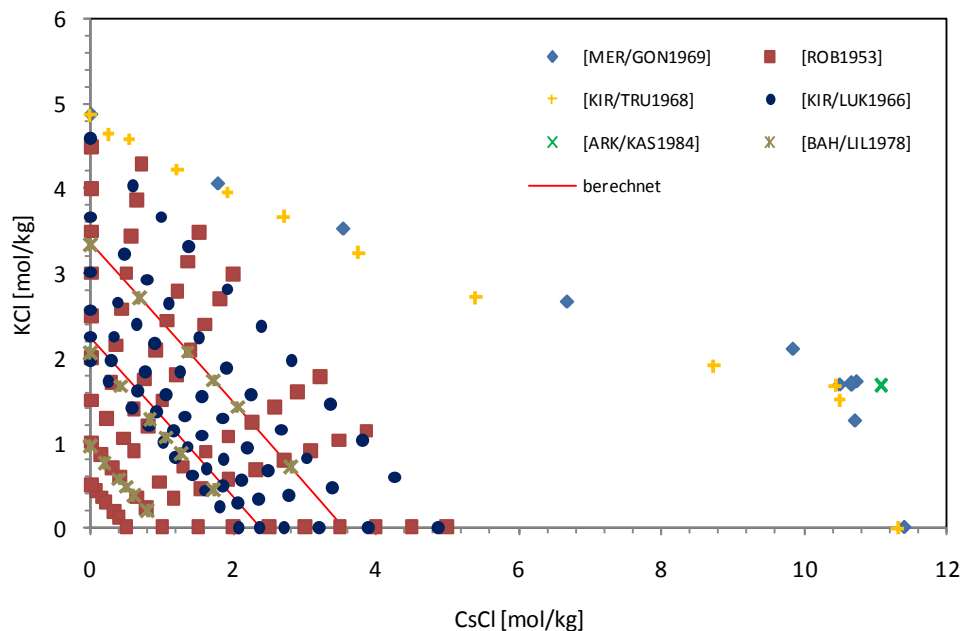


Abb. 8.62 Phasengleichgewicht im System CsCl-KCl-H₂O bei 25 °C

Die Löslichkeit im System CsCl-KCl-H₂O wurde von [MER/GON1969], [KIR/TRU1968] und [ARK/KAS1984] untersucht. Die Veröffentlichungen stimmen darin überein, dass in diesem System nur feste Lösungen als Bodenkörper vorliegen. Es sind dabei zwei Arten von Mischkristallen zu unterscheiden: Eine die auf KCl basiert K(Cs)Cl und eine die auf CsCl basiert Cs(K)Cl. Der Übergang wurde von [ARK/KAS1984] untersucht. Die Löslichkeitsdaten können zur Entwicklung des thermodynamischen Modelles nicht genutzt werden. Isopiestic Daten liegen von [ROB1953], [KIR/LUK1966] und [BAH/LIL1978] vor. Die dabei verwendete Maximalkonzentration an CsCl liegt bei

4,27 mol/kg. Es werden alle verfügbaren isopiesticen Daten bei der Parameterentwicklung verwendet.

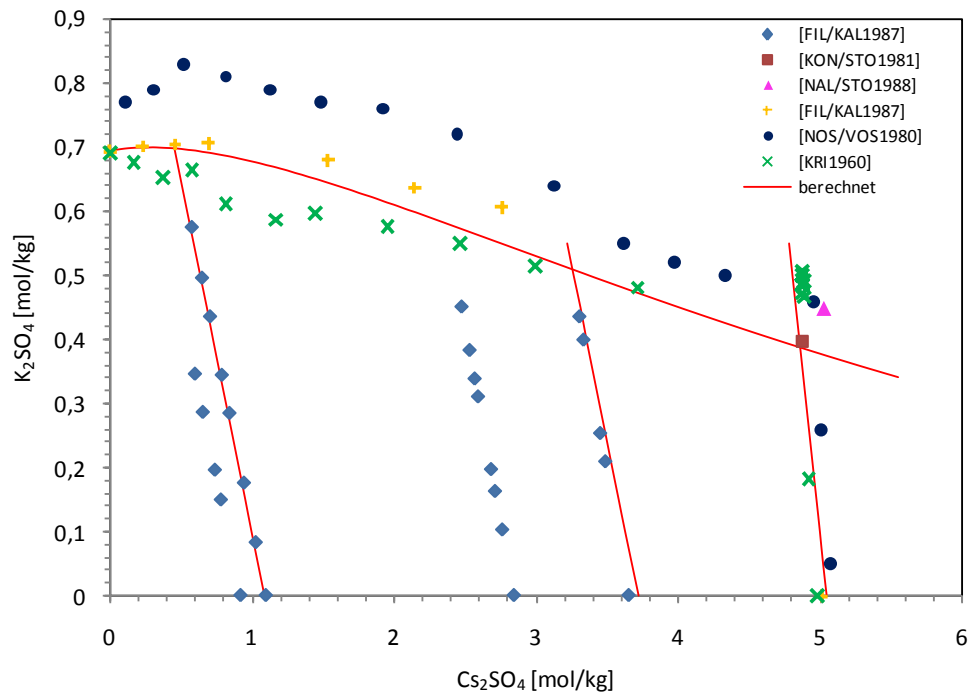


Abb. 8.63 Phasengleichgewicht im System Cs₂SO₄-K₂SO₄-H₂O bei 25 °C

Zu dem sulfatischen System liegen Löslichkeitsdaten von [NOS/VOS1980], [FIL/KAL1987], [KON/STO1981], [NAL/STO1988] und [KRI1960] vor. Desweiteren wurden von [FIL/KAL1987] isopiestiche Versuche durchgeführt. In dem ternären System tauchen zwei Bodenkörper auf: Arcanit und Cs₂SO₄(cr). Für den Phasenübergang zum Arcanit werden in den Veröffentlichungen sehr unterschiedliche Daten angegeben. Die Daten von [NOS/VOS1980] liegen nur graphisch vor. Bei der Parameterbestimmung werden nur die isopiesticen Daten von [FIL/KAL1987] berücksichtigt.

Der Parameter $\theta_{\text{Cs-K}}$ wird auf der Basis von beiden Systemen entwickelt. Der vollständige Parametersatz ist in Tab. 8.17 zu finden. Mit diesen Pitzerparametern lassen sich die vorhandenen isopiesticen Daten in beiden Systemen gut nachvollziehen. Dieses gilt ebenfalls für die Löslichkeitsdaten im sulfatischen System, bei denen Cs₂SO₄(cr) als Bodenkörper auftritt. Die Beschreibung der Löslichkeit von Arcanit lässt sich aufgrund der widersprüchlichen Daten nicht bewerten. Für den invarianten Punkt ergibt sich Cs₂SO₄ = 4,9 mol/kg, K₂SO₄ = 0,39 mol/kg. Dieses ist im Einklang mit dem von [KON/STO1981] angegebenen Wert.

Tab. 8.17 Ternäre Pitzerparameter in den Systemen CsCl-KCl-H₂O und Cs₂SO₄-K₂SO₄-H₂O

Pitzerparameter		IP class	Data quality
$\theta_{\text{Cs}^+-\text{K}^+}$	-0,008933	1	1
$\Psi_{\text{Cs}^+-\text{K}^+-\text{Cl}^-}$	0,000785	1	1
$\Psi_{\text{Cs}^+-\text{K}^+-\text{SO}_4^{2-}}$	0,004204	1	1

8.3.1.5 Die Systeme CsCl-MgCl₂-H₂O und Cs₂SO₄-MgSO₄-H₂O

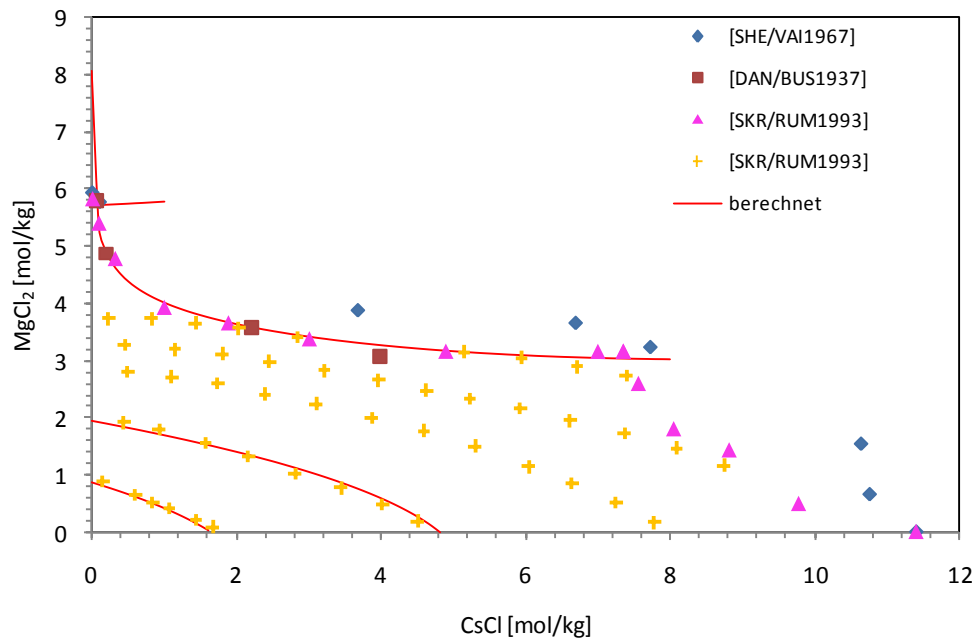


Abb. 8.64 Phasengleichgewicht im System CsCl-MgCl₂-H₂O bei 25 °C

Löslichkeitsdaten zum System CsCl-MgCl₂-H₂O liegen aus zwei älteren Veröffentlichungen, [SHE/VAI1967] und [DAN/BUS1937], vor. Isopiestiche und Lösungsgleichgewichte wurden ferner von [SKR/RUM1993] untersucht. Demnach tritt Bischofit nur unterhalb von 0,089 mol/kg CsCl auf. Bei höheren Konzentrationen bildet sich das Doppelsalz CsCl·MgCl₂·6H₂O. Erst wenn der CsCl-Anteil über 7,35 mol/kg liegt, entsteht CsCl(cr). Aufgrund dieses Verlaufs der Löslichkeit werden keine Löslichkeitsdaten zur Parameterentwicklung zu verwenden. Dazu werden nur die isopiestiche Daten genutzt, die jedoch auch nur graphisch vorliegen, und dementsprechend ungenau sind.

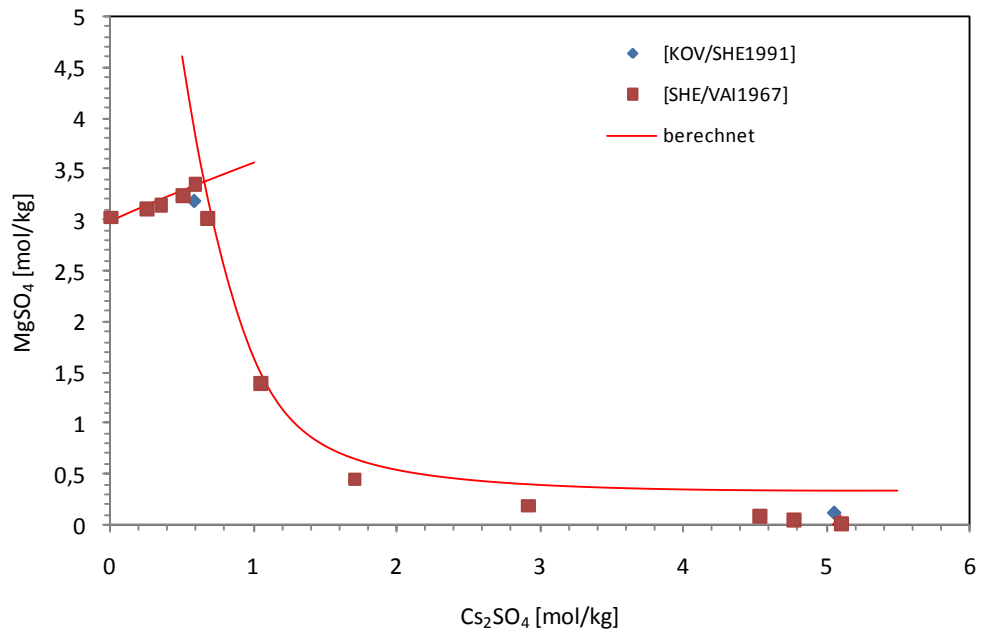


Abb. 8.65 Phasengleichgewicht im System $\text{Cs}_2\text{SO}_4\text{-MgSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ bei 25 °C

Zu dem System $\text{Cs}_2\text{SO}_4\text{-MgSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ liegen Löslichkeitsdaten von [KOV/SHE1991] und [SHE/VAI1967] vor. Bis zu einer Konzentration von etwa 0,58 mol/kg Cs_2SO_4 bildet sich Epsomit als Bodenkörper. $\text{Cs}_2\text{SO}_4(\text{cr})$ entsteht erst bei Konzentrationen über 4,6 mol/kg Cs_2SO_4 . Dazwischen bildet sich das Doppelsalz $\text{Cs}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Für die Parameterentwicklung werden alle Löslichkeitsdaten, bei denen Epsomit als Bodenkörper vorliegt, verwendet.

Der Parameter $\theta_{\text{Cs-Mg}}$ wird unter Berücksichtigung beider Systeme entwickelt. Die ternären Pitzerparameter sind in Tab. 8.18 aufgelistet. Mit diesem Parametersatz lassen sich die isopiesticen Daten und die Löslichkeit des Doppelsalzes bis zum Koexistenzpunkt zum $\text{CsCl}(\text{cr})$ gut nachvollziehen. Im sulfatischen System liefert der Parametersatz eine gute Beschreibung der Löslichkeitskurven bis zu 1 mol/kg Cs_2SO_4 . Darüber hinaus kommt es zu signifikanten Abweichungen zwischen Modell und Experiment. Die mit dem Parametersatz ermittelten Löslichkeitskonstanten der Doppelsalze sind in Tab. 8.19 aufgeführt.

Tab. 8.18 Ternäre Pitzerparameter in den Systemen CsCl-MgCl₂-H₂O und Cs₂SO₄-Mg₂SO₄-H₂O

Pitzerparameter		IP class	Data quality
$\theta_{\text{Cs}^+-\text{Mg}^{2+}}$	-0,300445	1	2
$\Psi_{\text{Cs}^+-\text{Mg}^{2+}-\text{Cl}^-}$	-0,010899	1	2
$\Psi_{\text{Cs}^+-\text{Mg}^{2+}-\text{SO}_4^{2-}}$	0,008491	1	2

Tab. 8.19 Bildungskonstanten der Doppelsalze in den Systemen CsCl-MgCl₂-H₂O und Cs₂SO₄-MgSO₄-H₂O

Reaktion	log k
$\text{Cs}^+ + \text{Mg}^{2+} + 3\text{Cl}^- + 6\text{H}_2\text{O} = \text{CsCl}\cdot\text{MgCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$	-3,321
$2\text{Cs}^+ + \text{Mg}^{2+} + 2\text{SO}_4^{2-} + 6\text{H}_2\text{O} = \text{Cs}_2\text{SO}_4\cdot\text{MgSO}_4\cdot 6\text{H}_2\text{O}$	4,642

8.3.1.6 Die Systeme CsCl-CaCl₂-H₂O und Cs₂SO₄-CaSO₄-H₂O

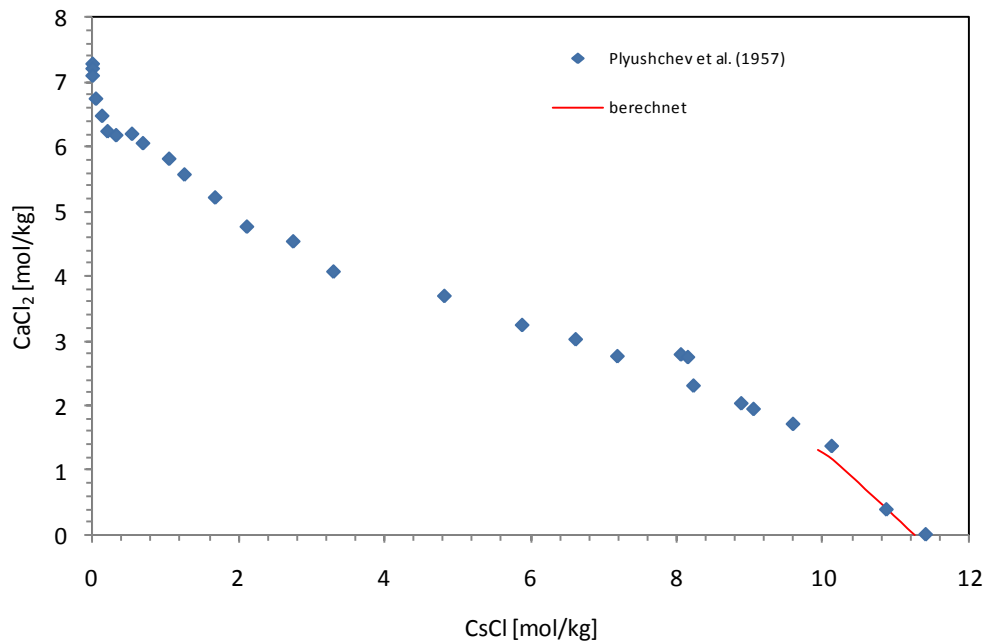


Abb. 8.66 Phasengleichgewicht im System CaCl₂-CsCl-H₂O bei 25 °C

Zu dem System $\text{CaCl}_2\text{-CsCl-H}_2\text{O}$ liegt nur eine Veröffentlichung, [PLY/TUL1957b], vor, in der die Löslichkeit untersucht wird. Demnach können in dem System drei Doppelsalze unterschieden werden, $\text{CsCl}\cdot\text{CaCl}_2$, $2\text{CsCl}\cdot\text{CaCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ und $5\text{CsCl}\cdot\text{CaCl}_2$. Antarticit bildet sich im ternären System nur bei Konzentrationen von weniger als 0,001 mol/kg CsCl. $\text{CsCl}(\text{cr})$ entsteht bei Konzentrationen von höher 9,6 mol/kg CsCl. Der Parametersatz kann nur mit Hilfe von drei Messwerten, bei denen die CsCl Konzentration sehr hoch ist, entwickelt werden. Im Bereich der hohen CsCl-Konzentrationen kann damit die Löslichkeitskurve ausreichend gut wiedergegeben werden. Für geringe Konzentrationen kann keine Aussage getroffen werden.

Tab. 8.20 Ternäre Pitzerparameter im System $\text{CaCl}_2\text{-CsCl-H}_2\text{O}$

Pitzerparameter		IP class	Data quality
$\theta_{\text{Cs}^+-\text{Ca}^{2+}}$	0,649902	1	4
$\psi_{\text{Cs}^+-\text{Ca}^{2+}-\text{Cl}^-}$	-0,079368	1	4

Zu dem sulfatischen System liegen keine Daten vor.

8.3.1.7 Das System $\text{CsCl-Cs}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$

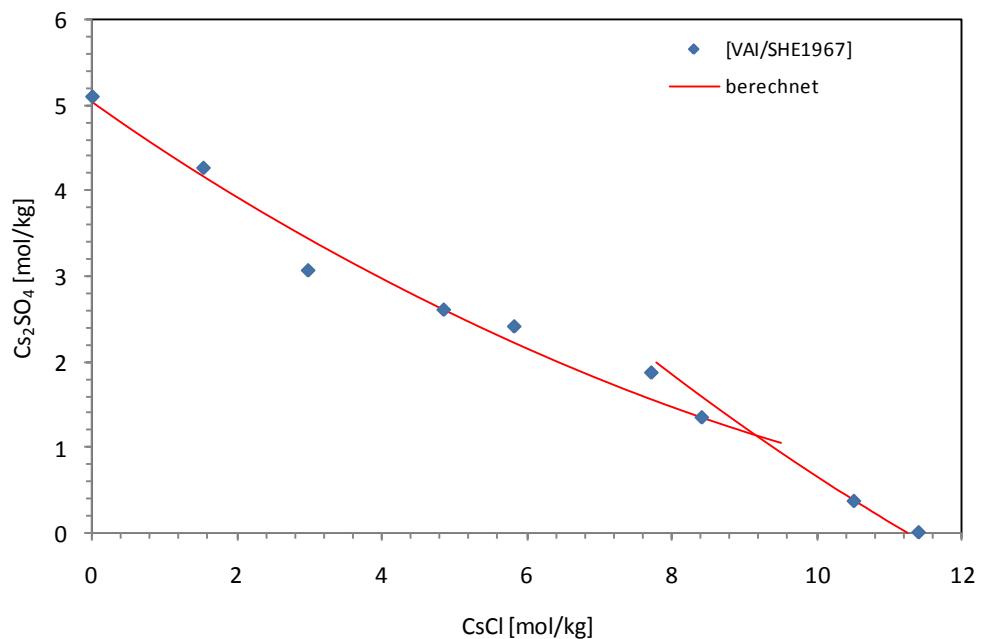


Abb. 8.67 Phasengleichgewicht im System $\text{CsCl-Cs}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ bei 25 °C

Zu diesem System liegen Daten aus zwei Veröffentlichungen vor. Zum einen wurde von [HU/TAN2007] der Aktivitätskoeffizient von CsCl in CsCl-Cs₂SO₄-H₂O-Lösungen mit Konzentrationen von bis zu 0,25 mol/kg CsCl und 0,25 mol/kg Cs₂SO₄ potentiometrisch bestimmt. Zum anderen sind durch [VAI/SHE1967] Löslichkeitsdaten vorhanden. Demnach existieren in dem System nur die Bodenkörper CsCl(cr) und Cs₂SO₄(cr). Der Koexistenzpunkt liegt bei 8,41 mol/kg CsCl und 1,35 mol/kg Cs₂SO₄. Zur Bestimmung des Pitzerparameters $\Psi_{\text{Cs}^+-\text{Cl}^--\text{SO}_4^{2-}}$ wurden zunächst ausschließlich die potentiometrischen Daten verwendet. Es konnte dann festgestellt werden, dass durch Hinzunahme der Löslichkeitsdaten, bis auf zwei abweichende Werte, keine große Änderung eintritt. Der in Tab 8.21 angegebene Parameter basiert daher auf den potentiometrischen Werten und den Löslichkeitsdaten. Mit dem Parameter lassen sich die Löslichkeitskurven gut nachvollziehen.

Tab 8.21 Ternärer Pitzerparameter im System CsCl-Cs₂SO₄-H₂O

Pitzerparameter		IP class	Data quality
$\Psi_{\text{Cs}^+-\text{Cl}^--\text{SO}_4^{2-}}$	0,008286	1	1

8.3.1.8 Anhang

Tab 8.22 Isopiestic bzw. Dampfdruckmessungen zur Bestimmung binärer Pitzerparameter

Komp. 1	Konz. [mol/kg]	Komp. 2	Konz. [mol/kg]	ϕ	Quelle	berücksichtigt
Cs ⁺	0,2000	Cl ⁻	0,2000	0,97481	[GUE/DIN2001]	nein
Cs ⁺	0,3000	Cl ⁻	0,3000	0,92980	[GUE/DIN2001]	nein
Cs ⁺	0,5000	Cl ⁻	0,5000	0,89532	[GUE/DIN2001]	nein
Cs ⁺	1,0000	Cl ⁻	1,0000	0,84537	[GUE/DIN2001]	nein
Cs ⁺	1,5000	Cl ⁻	1,5000	0,85194	[GUE/DIN2001]	nein
Cs ⁺	2,0000	Cl ⁻	2,0000	0,85865	[GUE/DIN2001]	nein
Cs ⁺	2,5000	Cl ⁻	2,5000	0,87751	[GUE/DIN2001]	nein
Cs ⁺	3,0000	Cl ⁻	3,0000	0,87251	[GUE/DIN2001]	nein
Cs ⁺	3,5000	Cl ⁻	3,5000	0,88853	[GUE/DIN2001]	nein
Cs ⁺	4,0000	Cl ⁻	4,0000	0,89487	[GUE/DIN2001]	nein

Komp. 1	Konz. [mol/kg]	Komp. 2	Konz. [mol/kg]	ϕ	Quelle	berücksichtigt
Cs ⁺	4,5000	Cl ⁻	4,5000	0,90874	[GUE/DIN2001]	nein
Cs ⁺	5,0000	Cl ⁻	5,0000	0,92174	[GUE/DIN2001]	nein
Cs ⁺	5,5000	Cl ⁻	5,5000	0,92205	[GUE/DIN2001]	nein
Cs ⁺	6,0000	Cl ⁻	6,0000	0,93493	[GUE/DIN2001]	nein
Cs ⁺	4,8840	Cl ⁻	4,8840	0,92793	[KIR/LUK1966]	ja
Cs ⁺	3,8950	Cl ⁻	3,8950	0,90302	[KIR/LUK1966]	ja
Cs ⁺	3,2020	Cl ⁻	3,2020	0,88791	[KIR/LUK1966]	ja
Cs ⁺	2,7170	Cl ⁻	2,7170	0,87856	[KIR/LUK1966]	ja
Cs ⁺	2,3760	Cl ⁻	2,3760	0,87387	[KIR/LUK1966]	ja
Cs ⁺	2,0810	Cl ⁻	2,0810	0,86875	[KIR/LUK1966]	ja
Cs ⁺	5,7172	Cl ⁻	5,7172	0,94822	[KIR/LUK1966]	ja
Cs ⁺	5,0853	Cl ⁻	5,0853	0,93191	[KIR/LUK1966]	ja
Cs ⁺	4,1102	Cl ⁻	4,1102	0,91345	[KIR/LUK1966]	ja
Cs ⁺	3,4661	Cl ⁻	3,4661	0,89951	[KIR/LUK1966]	ja
Cs ⁺	3,0195	Cl ⁻	3,0195	0,88957	[KIR/LUK1966]	ja
Cs ⁺	2,5500	Cl ⁻	2,5500	0,87091	[FRO/NIK1974]	ja
Cs ⁺	1,9340	Cl ⁻	1,9340	0,86355	[FRO/NIK1974]	ja
Cs ⁺	1,3260	Cl ⁻	1,3260	0,85444	[FRO/NIK1974]	ja
Cs ⁺	0,1230	Cl ⁻	0,1230	0,91169	[ROB/SIN1934]	ja
Cs ⁺	0,1559	Cl ⁻	0,1559	0,90237	[ROB/SIN1934]	ja
Cs ⁺	0,2129	Cl ⁻	0,2129	0,89485	[ROB/SIN1934]	ja
Cs ⁺	0,2256	Cl ⁻	0,2256	0,89599	[ROB/SIN1934]	ja
Cs ⁺	0,3486	Cl ⁻	0,3486	0,88354	[ROB/SIN1934]	ja
Cs ⁺	0,4212	Cl ⁻	0,4212	0,87674	[ROB/SIN1934]	ja
Cs ⁺	0,4518	Cl ⁻	0,4518	0,87000	[ROB/SIN1934]	ja
Cs ⁺	0,4781	Cl ⁻	0,4781	0,87059	[ROB/SIN1934]	ja
Cs ⁺	0,6039	Cl ⁻	0,6039	0,87063	[ROB/SIN1934]	ja
Cs ⁺	0,6700	Cl ⁻	0,6700	0,86425	[ROB/SIN1934]	ja
Cs ⁺	0,7209	Cl ⁻	0,7209	0,86322	[ROB/SIN1934]	ja
Cs ⁺	0,9345	Cl ⁻	0,9345	0,85808	[ROB/SIN1934]	ja
Cs ⁺	1,0170	Cl ⁻	1,0170	0,85775	[ROB/SIN1934]	ja
Cs ⁺	1,2940	Cl ⁻	1,2940	0,85843	[ROB/SIN1934]	ja
Cs ⁺	1,7920	Cl ⁻	1,7920	0,86365	[ROB/SIN1934]	ja
Cs ⁺	2,0050	Cl ⁻	2,0050	0,86357	[ROB/SIN1934]	ja
Cs ⁺	2,2920	Cl ⁻	2,2920	0,86903	[ROB/SIN1934]	ja
Cs ⁺	2,3120	Cl ⁻	2,3120	0,86990	[ROB/SIN1934]	ja
Cs ⁺	2,8300	Cl ⁻	2,8300	0,88009	[ROB/SIN1934]	ja
Cs ⁺	2,8350	Cl ⁻	2,8350	0,87677	[ROB/SIN1934]	ja
Cs ⁺	2,8970	Cl ⁻	2,8970	0,87839	[ROB/SIN1934]	ja
Cs ⁺	4,0880	Cl ⁻	4,0880	0,90520	[ROB/SIN1934]	ja
Cs ⁺	4,2280	Cl ⁻	4,2280	0,90928	[ROB/SIN1934]	ja
Cs ⁺	4,4160	Cl ⁻	4,4160	0,91203	[ROB/SIN1934]	ja
Cs ⁺	4,5690	Cl ⁻	4,5690	0,91376	[ROB/SIN1934]	ja

Komp. 1	Konz. [mol/kg]	Komp. 2	Konz. [mol/kg]	ϕ	Quelle	berücksichtigt
Cs ⁺	4,6970	Cl ⁻	4,6970	0,91672	[ROB/SIN1934]	ja
Cs ⁺	4,7610	Cl ⁻	4,7610	0,91994	[ROB/SIN1934]	ja
Cs ⁺	5,0640	Cl ⁻	5,0640	0,92588	[ROB/SIN1934]	ja
Cs ⁺	5,0290	Cl ⁻	5,0290	0,92533	[FRO/NIK1971]	ja
Cs ⁺	4,1010	Cl ⁻	4,1010	0,90156	[FRO/NIK1971]	ja
Cs ⁺	3,6430	Cl ⁻	3,6430	0,89658	[FRO/NIK1971]	ja
Cs ⁺	2,9080	Cl ⁻	2,9080	0,87898	[FRO/NIK1971]	ja
Cs ⁺	2,5830	Cl ⁻	2,5830	0,87485	[FRO/NIK1971]	ja
Cs ⁺	2,1220	Cl ⁻	2,1220	0,86493	[FRO/NIK1971]	ja
Cs ⁺	1,9960	Cl ⁻	1,9960	0,86517	[ROB1952]	ja
Cs ⁺	2,4390	Cl ⁻	2,4390	0,87226	[ROB1952]	ja
Cs ⁺	3,1580	Cl ⁻	3,1580	0,88660	[ROB1952]	ja
Cs ⁺	3,3190	Cl ⁻	3,3190	0,88819	[ROB1952]	ja
Cs ⁺	3,6710	Cl ⁻	3,6710	0,89687	[ROB1952]	ja
Cs ⁺	4,2150	Cl ⁻	4,2150	0,90696	[ROB1952]	ja
Cs ⁺	4,9990	Cl ⁻	4,9990	0,92490	[ROB1952]	ja
Cs ⁺	5,2480	Cl ⁻	5,2480	0,93114	[ROB1952]	ja
Cs ⁺	5,3580	Cl ⁻	5,3580	0,93163	[ROB1952]	ja
Cs ⁺	5,5090	Cl ⁻	5,5090	0,93632	[ROB1952]	ja
Cs ⁺	6,0810	Cl ⁻	6,0810	0,94670	[ROB1952]	ja
Cs ⁺	6,4360	Cl ⁻	6,4360	0,95519	[ROB1952]	ja
Cs ⁺	7,4750	Cl ⁻	7,4750	0,97300	[ROB1952]	ja
Cs ⁺	7,8560	Cl ⁻	7,8560	0,98543	[ROB1952]	ja
Cs ⁺	7,8790	Cl ⁻	7,8790	1,00069	[ROB1952]	ja
Cs ⁺	8,4550	Cl ⁻	8,4550	0,99182	[ROB1952]	ja
Cs ⁺	9,2610	Cl ⁻	9,2610	1,00267	[ROB1952]	ja
Cs ⁺	9,3540	Cl ⁻	9,3540	1,00467	[ROB1952]	ja
Cs ⁺	9,6200	Cl ⁻	9,6200	1,00695	[ROB1952]	ja
Cs ⁺	10,3640	Cl ⁻	10,3640	1,01431	[ROB1952]	ja
Cs ⁺	10,9850	Cl ⁻	10,9850	1,01703	[ROB1952]	ja
Cs ⁺	11,6300	Cl ⁻	11,6300	1,01899	[ROB1952]	ja
Cs ⁺	0,9939	Cl ⁻	0,9939	0,86329	[BAH/LIL1978]	ja
Cs ⁺	1,0649	Cl ⁻	1,0649	0,86431	[BAH/LIL1978]	ja
Cs ⁺	1,2366	Cl ⁻	1,2366	0,86388	[BAH/LIL1978]	ja
Cs ⁺	2,1705	Cl ⁻	2,1705	0,87057	[BAH/LIL1978]	ja
Cs ⁺	2,3334	Cl ⁻	2,3334	0,87195	[BAH/LIL1978]	ja
Cs ⁺	2,7953	Cl ⁻	2,7953	0,88248	[BAH/LIL1978]	ja
Cs ⁺	3,5326	Cl ⁻	3,5326	0,89904	[BAH/LIL1978]	ja
Cs ⁺	3,5495	Cl ⁻	3,5495	0,89590	[BAH/LIL1978]	ja
Cs ⁺	3,7867	Cl ⁻	3,7867	0,90391	[BAH/LIL1978]	ja
Cs ⁺	4,3112	Cl ⁻	4,3112	0,91339	[BAH/LIL1978]	ja
Cs ⁺	4,4124	Cl ⁻	4,4124	0,91704	[BAH/LIL1978]	ja
Cs ⁺	3,4690	Cl ⁻	3,4690	0,84020	[STA/MIS1970]	nein

Komp. 1	Konz. [mol/kg]	Komp. 2	Konz. [mol/kg]	ϕ	Quelle	berücksichtigt
Cs ⁺	3,0000	Cl ⁻	3,0000	0,87900	[MAK/EVS1958]	ja
Cs ⁺	3,5000	Cl ⁻	3,5000	0,88900	[MAK/EVS1958]	ja
Cs ⁺	4,0000	Cl ⁻	4,0000	0,90000	[MAK/EVS1958]	ja
Cs ⁺	4,5000	Cl ⁻	4,5000	0,91200	[MAK/EVS1958]	ja
Cs ⁺	5,0000	Cl ⁻	5,0000	0,92400	[MAK/EVS1958]	ja
Cs ⁺	5,5000	Cl ⁻	5,5000	0,93800	[MAK/EVS1958]	ja
Cs ⁺	6,0000	Cl ⁻	6,0000	0,95000	[MAK/EVS1958]	ja
Cs ⁺	6,5000	Cl ⁻	6,5000	0,96200	[MAK/EVS1958]	ja
Cs ⁺	7,0000	Cl ⁻	7,0000	0,97400	[MAK/EVS1958]	ja
Cs ⁺	7,5000	Cl ⁻	7,5000	0,98100	[MAK/EVS1958]	ja
Cs ⁺	8,0000	Cl ⁻	8,0000	0,98900	[MAK/EVS1958]	ja
Cs ⁺	8,5000	Cl ⁻	8,5000	0,99600	[MAK/EVS1958]	ja
Cs ⁺	9,0000	Cl ⁻	9,0000	1,00200	[MAK/EVS1958]	ja
Cs ⁺	9,5000	Cl ⁻	9,5000	1,00700	[MAK/EVS1958]	ja
Cs ⁺	10,0000	Cl ⁻	10,0000	1,01200	[MAK/EVS1958]	ja
Cs ⁺	10,5000	Cl ⁻	10,5000	1,01600	[MAK/EVS1958]	ja
Cs ⁺	11,0000	Cl ⁻	11,0000	1,02000	[MAK/EVS1958]	ja
Cs ⁺	11,4000	Cl ⁻	11,4000	1,02400	[MAK/EVS1958]	ja
Cs ⁺	11,3820	Cl ⁻	11,3820	1,02450	[RAR/MIL1982]	ja
Cs ⁺	11,0340	Cl ⁻	11,0340	1,02276	[RAR/MIL1982]	ja
Cs ⁺	10,8290	Cl ⁻	10,8290	1,02123	[RAR/MIL1982]	ja
Cs ⁺	10,7510	Cl ⁻	10,7510	1,02042	[RAR/MIL1982]	ja
Cs ⁺	10,6070	Cl ⁻	10,6070	1,01989	[RAR/MIL1982]	ja
Cs ⁺	10,5790	Cl ⁻	10,5790	1,01974	[RAR/MIL1982]	ja
Cs ⁺	10,4290	Cl ⁻	10,4290	1,01929	[RAR/MIL1982]	ja
Cs ⁺	10,3980	Cl ⁻	10,3980	1,01876	[RAR/MIL1982]	ja
Cs ⁺	10,3720	Cl ⁻	10,3720	1,01974	[RAR/MIL1982]	ja
Cs ⁺	10,2680	Cl ⁻	10,2680	1,01829	[RAR/MIL1982]	ja
Cs ⁺	10,0430	Cl ⁻	10,0430	1,01602	[RAR/MIL1982]	ja
Cs ⁺	9,8162	Cl ⁻	9,8162	1,01482	[RAR/MIL1982]	ja
Cs ⁺	9,6485	Cl ⁻	9,6485	1,01305	[RAR/MIL1982]	ja
Cs ⁺	9,4810	Cl ⁻	9,4810	1,01087	[RAR/MIL1982]	ja
Cs ⁺	9,4445	Cl ⁻	9,4445	1,01031	[RAR/MIL1982]	ja
Cs ⁺	9,4359	Cl ⁻	9,4359	1,01082	[RAR/MIL1982]	ja
Cs ⁺	9,4242	Cl ⁻	9,4242	1,01064	[RAR/MIL1982]	ja
Cs ⁺	9,2848	Cl ⁻	9,2848	1,00956	[RAR/MIL1982]	ja
Cs ⁺	9,1402	Cl ⁻	9,1402	1,00660	[RAR/MIL1982]	ja
Cs ⁺	8,9903	Cl ⁻	8,9903	1,00552	[RAR/MIL1982]	ja
Cs ⁺	8,8705	Cl ⁻	8,8705	1,00399	[RAR/MIL1982]	ja
Cs ⁺	8,6588	Cl ⁻	8,6588	1,00151	[RAR/MIL1982]	ja
Cs ⁺	8,5441	Cl ⁻	8,5441	0,99967	[RAR/MIL1982]	ja
Cs ⁺	8,4055	Cl ⁻	8,4055	0,99748	[RAR/MIL1982]	ja
Cs ⁺	8,2792	Cl ⁻	8,2792	0,99695	[RAR/MIL1982]	ja

Komp. 1	Konz. [mol/kg]	Komp. 2	Konz. [mol/kg]	ϕ	Quelle	berücksichtigt
Cs ⁺	8,1648	Cl ⁻	8,1648	0,99446	[RAR/MIL1982]	ja
Cs ⁺	8,0337	Cl ⁻	8,0337	0,99144	[RAR/MIL1982]	ja
Cs ⁺	7,9146	Cl ⁻	7,9146	0,99047	[RAR/MIL1982]	ja
Cs ⁺	7,8034	Cl ⁻	7,8034	0,98837	[RAR/MIL1982]	ja
Cs ⁺	7,6963	Cl ⁻	7,6963	0,98770	[RAR/MIL1982]	ja
Cs ⁺	7,6898	Cl ⁻	7,6898	0,98687	[RAR/MIL1982]	ja
Cs ⁺	7,5528	Cl ⁻	7,5528	0,98494	[RAR/MIL1982]	ja
Cs ⁺	7,4328	Cl ⁻	7,4328	0,98222	[RAR/MIL1982]	ja
Cs ⁺	7,3307	Cl ⁻	7,3307	0,98066	[RAR/MIL1982]	ja
Cs ⁺	7,1658	Cl ⁻	7,1658	0,97759	[RAR/MIL1982]	ja
Cs ⁺	6,9960	Cl ⁻	6,9960	0,97481	[RAR/MIL1982]	ja
Cs ⁺	6,8196	Cl ⁻	6,8196	0,97083	[RAR/MIL1982]	ja
Cs ⁺	6,6493	Cl ⁻	6,6493	0,96707	[RAR/MIL1982]	ja
Cs ⁺	6,4850	Cl ⁻	6,4850	0,96434	[RAR/MIL1982]	ja
Cs ⁺	7,3551	Cl ⁻	7,3551	0,97720	[RAR/MIL1982]	ja
Cs ⁺	7,1935	Cl ⁻	7,1935	0,97513	[RAR/MIL1982]	ja
Cs ⁺	7,0520	Cl ⁻	7,0520	0,97249	[RAR/MIL1982]	ja
Cs ⁺	6,9292	Cl ⁻	6,9292	0,96980	[RAR/MIL1982]	ja
Cs ⁺	6,7932	Cl ⁻	6,7932	0,96551	[RAR/MIL1982]	ja
Cs ⁺	6,6813	Cl ⁻	6,6813	0,96439	[RAR/MIL1982]	ja
Cs ⁺	6,5652	Cl ⁻	6,5652	0,96163	[RAR/MIL1982]	ja
Cs ⁺	6,4332	Cl ⁻	6,4332	0,95942	[RAR/MIL1982]	ja
Cs ⁺	6,3077	Cl ⁻	6,3077	0,95684	[RAR/MIL1982]	ja
Cs ⁺	6,1956	Cl ⁻	6,1956	0,95396	[RAR/MIL1982]	ja
Cs ⁺	6,0760	Cl ⁻	6,0760	0,95197	[RAR/MIL1982]	ja
Cs ⁺	5,9724	Cl ⁻	5,9724	0,95011	[RAR/MIL1982]	ja
Cs ⁺	5,8566	Cl ⁻	5,8566	0,94751	[RAR/MIL1982]	ja
Cs ⁺	5,7614	Cl ⁻	5,7614	0,94575	[RAR/MIL1982]	ja
Cs ⁺	5,6411	Cl ⁻	5,6411	0,94274	[RAR/MIL1982]	ja
Cs ⁺	5,5510	Cl ⁻	5,5510	0,94132	[RAR/MIL1982]	ja
Cs ⁺	5,4697	Cl ⁻	5,4697	0,93939	[RAR/MIL1982]	ja
Cs ⁺	5,3659	Cl ⁻	5,3659	0,93630	[RAR/MIL1982]	ja
Cs ⁺	5,3241	Cl ⁻	5,3241	0,93668	[RAR/MIL1982]	ja
Cs ⁺	5,2656	Cl ⁻	5,2656	0,93477	[RAR/MIL1982]	ja
Cs ⁺	5,1555	Cl ⁻	5,1555	0,93246	[RAR/MIL1982]	ja
Cs ⁺	5,0107	Cl ⁻	5,0107	0,93101	[RAR/MIL1982]	ja
Cs ⁺	4,9009	Cl ⁻	4,9009	0,92689	[RAR/MIL1982]	ja
Cs ⁺	4,8668	Cl ⁻	4,8668	0,92570	[RAR/MIL1982]	ja
Cs ⁺	4,6556	Cl ⁻	4,6556	0,92179	[RAR/MIL1982]	ja
Cs ⁺	4,6369	Cl ⁻	4,6369	0,92151	[RAR/MIL1982]	ja
Cs ⁺	4,4207	Cl ⁻	4,4207	0,91689	[RAR/MIL1982]	ja
Cs ⁺	4,2653	Cl ⁻	4,2653	0,91268	[RAR/MIL1982]	ja
Cs ⁺	4,0979	Cl ⁻	4,0979	0,91014	[RAR/MIL1982]	ja

Komp. 1	Konz. [mol/kg]	Komp. 2	Konz. [mol/kg]	ϕ	Quelle	berücksichtigt
Cs ⁺	3,9255	Cl ⁻	3,9255	0,90618	[RAR/MIL1982]	ja
Cs ⁺	3,7878	Cl ⁻	3,7878	0,90268	[RAR/MIL1982]	ja
Cs ⁺	3,6117	Cl ⁻	3,6117	0,89905	[RAR/MIL1982]	ja
Cs ⁺	3,4377	Cl ⁻	3,4377	0,89521	[RAR/MIL1982]	ja
Cs ⁺	3,2751	Cl ⁻	3,2751	0,89186	[RAR/MIL1982]	ja
Cs ⁺	3,1211	Cl ⁻	3,1211	0,88861	[RAR/MIL1982]	ja
Cs ⁺	3,0142	Cl ⁻	3,0142	0,88597	[RAR/MIL1982]	ja
Cs ⁺	2,8626	Cl ⁻	2,8626	0,88326	[RAR/MIL1982]	ja
Cs ⁺	2,7667	Cl ⁻	2,7667	0,88205	[RAR/MIL1982]	ja
Cs ⁺	2,7059	Cl ⁻	2,7059	0,88010	[RAR/MIL1982]	ja
Cs ⁺	2,6917	Cl ⁻	2,6917	0,87833	[RAR/MIL1982]	ja
Cs ⁺	2,6549	Cl ⁻	2,6549	0,87987	[RAR/MIL1982]	ja
Cs ⁺	2,6013	Cl ⁻	2,6013	0,87810	[RAR/MIL1982]	ja
Cs ⁺	2,5057	Cl ⁻	2,5057	0,87685	[RAR/MIL1982]	ja
Cs ⁺	2,3646	Cl ⁻	2,3646	0,87502	[RAR/MIL1982]	ja
Cs ⁺	2,2445	Cl ⁻	2,2445	0,87220	[RAR/MIL1982]	ja
Cs ⁺	2,1048	Cl ⁻	2,1048	0,87025	[RAR/MIL1982]	ja
Cs ⁺	1,9717	Cl ⁻	1,9717	0,86890	[RAR/MIL1982]	ja
Cs ⁺	1,8954	Cl ⁻	1,8954	0,86678	[RAR/MIL1982]	ja
Cs ⁺	1,5719	Cl ⁻	1,5719	0,86350	[RAR/MIL1982]	ja
Cs ⁺	1,5250	Cl ⁻	1,5250	0,86305	[RAR/MIL1982]	ja
Cs ⁺	1,4806	Cl ⁻	1,4806	0,86309	[RAR/MIL1982]	ja
Cs ⁺	1,4685	Cl ⁻	1,4685	0,86301	[RAR/MIL1982]	ja
Cs ⁺	1,3339	Cl ⁻	1,3339	0,86168	[RAR/MIL1982]	ja
Cs ⁺	1,2013	Cl ⁻	1,2013	0,86132	[RAR/MIL1982]	ja
Cs ⁺	1,0456	Cl ⁻	1,0456	0,86254	[RAR/MIL1982]	ja
Cs ⁺	0,9079	Cl ⁻	0,9079	0,86426	[RAR/MIL1982]	ja
Cs ⁺	0,8129	Cl ⁻	0,8129	0,86555	[RAR/MIL1982]	ja
Cs ⁺	0,7424	Cl ⁻	0,7424	0,86668	[RAR/MIL1982]	ja
Cs ⁺	11,3600	Cl ⁻	11,3600	1,02473	[MIK1968]	ja
Cs ⁺	0,0516	SO ₄ ²⁻	0,0258	0,82100	[LUD/WAR1965]	ja
Cs ⁺	0,1394	SO ₄ ²⁻	0,0697	0,79100	[LUD/WAR1965]	ja
Cs ⁺	0,1981	SO ₄ ²⁻	0,0991	0,77200	[LUD/WAR1965]	ja
Cs ⁺	0,1998	SO ₄ ²⁻	0,0999	0,77300	[LUD/WAR1965]	ja
Cs ⁺	0,2728	SO ₄ ²⁻	0,1364	0,74800	[LUD/WAR1965]	ja
Cs ⁺	0,3966	SO ₄ ²⁻	0,1983	0,73600	[LUD/WAR1965]	ja
Cs ⁺	0,6018	SO ₄ ²⁻	0,3009	0,72300	[LUD/WAR1965]	ja
Cs ⁺	0,9703	SO ₄ ²⁻	0,4851	0,70200	[LUD/WAR1965]	ja
Cs ⁺	1,4127	SO ₄ ²⁻	0,7063	0,69500	[LUD/WAR1965]	ja
Cs ⁺	1,7967	SO ₄ ²⁻	0,8984	0,69900	[LUD/WAR1965]	ja
Cs ⁺	2,1056	SO ₄ ²⁻	1,0528	0,70100	[LUD/WAR1965]	ja
Cs ⁺	2,3988	SO ₄ ²⁻	1,1994	0,70700	[LUD/WAR1965]	ja

Komp. 1	Konz. [mol/kg]	Komp. 2	Konz. [mol/kg]	ϕ	Quelle	berücksichtigt
Cs ⁺	2,5606	SO ₄ ²⁻	1,2803	0,71200	[LUD/WAR1965]	ja
Cs ⁺	2,7730	SO ₄ ²⁻	1,3865	0,71200	[LUD/WAR1965]	ja
Cs ⁺	3,0800	SO ₄ ²⁻	1,5400	0,71800	[LUD/WAR1965]	ja
Cs ⁺	3,3292	SO ₄ ²⁻	1,6646	0,73100	[LUD/WAR1965]	ja
Cs ⁺	3,4582	SO ₄ ²⁻	1,7291	0,73500	[LUD/WAR1965]	ja
Cs ⁺	3,8378	SO ₄ ²⁻	1,9189	0,74300	[LUD/WAR1965]	ja
Cs ⁺	4,1054	SO ₄ ²⁻	2,0527	0,75300	[LUD/WAR1965]	ja
Cs ⁺	4,3558	SO ₄ ²⁻	2,1779	0,77000	[LUD/WAR1965]	ja
Cs ⁺	4,5744	SO ₄ ²⁻	2,2872	0,77700	[LUD/WAR1965]	ja
Cs ⁺	4,8140	SO ₄ ²⁻	2,4070	0,78800	[LUD/WAR1965]	ja
Cs ⁺	5,0376	SO ₄ ²⁻	2,5188	0,79600	[LUD/WAR1965]	ja
Cs ⁺	5,2590	SO ₄ ²⁻	2,6295	0,80800	[LUD/WAR1965]	ja
Cs ⁺	5,2856	SO ₄ ²⁻	2,6428	0,80900	[LUD/WAR1965]	ja
Cs ⁺	5,4864	SO ₄ ²⁻	2,7432	0,81800	[LUD/WAR1965]	ja
Cs ⁺	5,6694	SO ₄ ²⁻	2,8347	0,82600	[LUD/WAR1965]	ja
Cs ⁺	5,8518	SO ₄ ²⁻	2,9259	0,83300	[LUD/WAR1965]	ja
Cs ⁺	6,0152	SO ₄ ²⁻	3,0076	0,84000	[LUD/WAR1965]	ja
Cs ⁺	6,2340	SO ₄ ²⁻	3,1170	0,85000	[LUD/WAR1965]	ja
Cs ⁺	6,4350	SO ₄ ²⁻	3,2175	0,85900	[LUD/WAR1965]	ja
Cs ⁺	6,5190	SO ₄ ²⁻	3,2595	0,86100	[LUD/WAR1965]	ja
Cs ⁺	6,5880	SO ₄ ²⁻	3,2940	0,86700	[LUD/WAR1965]	ja
Cs ⁺	6,8418	SO ₄ ²⁻	3,4209	0,87800	[LUD/WAR1965]	ja
Cs ⁺	7,0078	SO ₄ ²⁻	3,5039	0,88200	[LUD/WAR1965]	ja
Cs ⁺	7,1814	SO ₄ ²⁻	3,5907	0,88800	[LUD/WAR1965]	ja
Cs ⁺	0,8360	SO ₄ ²⁻	0,4180	0,72242	[CUD/FEL1942]	ja
Cs ⁺	1,1300	SO ₄ ²⁻	0,5650	0,72205	[CUD/FEL1942]	ja
Cs ⁺	1,4300	SO ₄ ²⁻	0,7150	0,70485	[CUD/FEL1942]	ja
Cs ⁺	1,6220	SO ₄ ²⁻	0,8110	0,71621	[CUD/FEL1942]	ja
Cs ⁺	1,8460	SO ₄ ²⁻	0,9230	0,69975	[CUD/FEL1942]	ja
Cs ⁺	2,1360	SO ₄ ²⁻	1,0680	0,69380	[CUD/FEL1942]	ja
Cs ⁺	2,6060	SO ₄ ²⁻	1,3030	0,69853	[CUD/FEL1942]	ja
Cs ⁺	2,8240	SO ₄ ²⁻	1,4120	0,69662	[CUD/FEL1942]	ja
Cs ⁺	2,9760	SO ₄ ²⁻	1,4880	0,70442	[CUD/FEL1942]	ja
Cs ⁺	3,1260	SO ₄ ²⁻	1,5630	0,70470	[CUD/FEL1942]	ja
Cs ⁺	3,2620	SO ₄ ²⁻	1,6310	0,70464	[CUD/FEL1942]	ja
Cs ⁺	1,8444	SO ₄ ²⁻	0,9222	0,70326	[FIL/KAL1987]	ja
Cs ⁺	2,2000	SO ₄ ²⁻	1,1000	0,70643	[FIL/KAL1987]	ja
Cs ⁺	5,6914	SO ₄ ²⁻	2,8457	0,82998	[FIL/KAL1987]	ja
Cs ⁺	7,3072	SO ₄ ²⁻	3,6536	0,90679	[FIL/KAL1987]	ja
Cs ⁺	1,8561	SO ₄ ²⁻	0,9281	0,70544	[PAL/RAR2002]	ja

Komp. 1	Konz. [mol/kg]	Komp. 2	Konz. [mol/kg]	ϕ	Quelle	berücksichtigt
Cs ⁺	1,8252	SO ₄ ²⁻	0,9126	0,70515	[PAL/RAR2002]	ja
Cs ⁺	1,6810	SO ₄ ²⁻	0,8405	0,70480	[PAL/RAR2002]	ja
Cs ⁺	1,5230	SO ₄ ²⁻	0,7615	0,70784	[PAL/RAR2002]	ja
Cs ⁺	1,3478	SO ₄ ²⁻	0,6739	0,70635	[PAL/RAR2002]	ja
Cs ⁺	1,1908	SO ₄ ²⁻	0,5954	0,70825	[PAL/RAR2002]	ja
Cs ⁺	0,6424	SO ₄ ²⁻	0,3212	0,72180	[PAL/RAR2002]	ja
Cs ⁺	0,4553	SO ₄ ²⁻	0,2276	0,73715	[PAL/RAR2002]	ja
Cs ⁺	1,0993	SO ₄ ²⁻	0,5496	0,70729	[PAL/RAR2002]	ja
Cs ⁺	1,0711	SO ₄ ²⁻	0,5356	0,70787	[PAL/RAR2002]	ja
Cs ⁺	1,0331	SO ₄ ²⁻	0,5166	0,70867	[PAL/RAR2002]	ja
Cs ⁺	0,7945	SO ₄ ²⁻	0,3973	0,71616	[PAL/RAR2002]	ja
Cs ⁺	0,6650	SO ₄ ²⁻	0,3325	0,72255	[PAL/RAR2002]	ja
Cs ⁺	5,9499	SO ₄ ²⁻	2,9749	0,77524	[PAL/RAR2002]	nein
Cs ⁺	4,3364	SO ₄ ²⁻	2,1682	0,77836	[PAL/RAR2002]	nein
Cs ⁺	3,3300	SO ₄ ²⁻	1,6650	0,78314	[PAL/RAR2002]	nein
Cs ⁺	2,6778	SO ₄ ²⁻	1,3389	0,79054	[PAL/RAR2002]	nein
Cs ⁺	2,5857	SO ₄ ²⁻	1,2929	0,79267	[PAL/RAR2002]	nein
Cs ⁺	1,9511	SO ₄ ²⁻	0,9755	0,80657	[PAL/RAR2002]	nein
Cs ⁺	1,8852	SO ₄ ²⁻	0,9426	0,80825	[PAL/RAR2002]	nein
Cs ⁺	1,6677	SO ₄ ²⁻	0,8338	0,81552	[PAL/RAR2002]	nein
Cs ⁺	2,3716	SO ₄ ²⁻	1,1858	0,71946	[PAL/RAR2002]	ja
Cs ⁺	2,3312	SO ₄ ²⁻	1,1656	0,71617	[PAL/RAR2002]	ja
Cs ⁺	2,1813	SO ₄ ²⁻	1,0907	0,82661	[PAL/RAR2002]	nein
Cs ⁺	3,1198	SO ₄ ²⁻	1,5599	0,73831	[PAL/RAR2002]	ja
Cs ⁺	2,1150	SO ₄ ²⁻	1,0575	0,71182	[PAL/RAR2002]	ja
Cs ⁺	2,1028	SO ₄ ²⁻	1,0514	0,71032	[PAL/RAR2002]	ja
Cs ⁺	6,2163	SO ₄ ²⁻	3,1082	0,87329	[PAL/RAR2002]	ja
Cs ⁺	6,1711	SO ₄ ²⁻	3,0855	0,87119	[PAL/RAR2002]	ja
Cs ⁺	5,9316	SO ₄ ²⁻	2,9658	0,85965	[PAL/RAR2002]	ja
Cs ⁺	5,3905	SO ₄ ²⁻	2,6952	0,83360	[PAL/RAR2002]	ja
Cs ⁺	4,9766	SO ₄ ²⁻	2,4883	0,81382	[PAL/RAR2002]	ja
Cs ⁺	4,6882	SO ₄ ²⁻	2,3441	0,80124	[PAL/RAR2002]	ja
Cs ⁺	3,5512	SO ₄ ²⁻	1,7756	0,75387	[PAL/RAR2002]	ja
Cs ⁺	2,5042	SO ₄ ²⁻	1,2521	0,72073	[PAL/RAR2002]	ja
Cs ⁺	1,9228	SO ₄ ²⁻	0,9614	0,70929	[PAL/RAR2002]	ja
Cs ⁺	1,5563	SO ₄ ²⁻	0,7781	0,70623	[PAL/RAR2002]	ja
Cs ⁺	2,1945	SO ₄ ²⁻	1,0972	0,71375	[PAL/RAR2002]	ja
Cs ⁺	1,4558	SO ₄ ²⁻	0,7279	0,70592	[PAL/RAR2002]	ja
Cs ⁺	1,2335	SO ₄ ²⁻	0,6167	0,70689	[PAL/RAR2002]	ja
Cs ⁺	1,1157	SO ₄ ²⁻	0,5579	0,70847	[PAL/RAR2002]	ja

Komp. 1	Konz. [mol/kg]	Komp. 2	Konz. [mol/kg]	ϕ	Quelle	berücksichtigt
Cs ⁺	0,8920	SO ₄ ²⁻	0,4460	0,71373	[PAL/RAR2002]	ja
Cs ⁺	0,7218	SO ₄ ²⁻	0,3609	0,72005	[PAL/RAR2002]	ja
Cs ⁺	0,7114	SO ₄ ²⁻	0,3557	0,72117	[PAL/RAR2002]	ja
Cs ⁺	0,5096	SO ₄ ²⁻	0,2548	0,73463	[PAL/RAR2002]	ja
Cs ⁺	0,4899	SO ₄ ²⁻	0,2450	0,73492	[PAL/RAR2002]	ja
Cs ⁺	0,4795	SO ₄ ²⁻	0,2398	0,73683	[PAL/RAR2002]	ja
Cs ⁺	0,4235	SO ₄ ²⁻	0,2117	0,74346	[PAL/RAR2002]	ja
Cs ⁺	0,4168	SO ₄ ²⁻	0,2084	0,74329	[PAL/RAR2002]	ja
Cs ⁺	0,3437	SO ₄ ²⁻	0,1719	0,75264	[PAL/RAR2002]	ja
Cs ⁺	0,3269	SO ₄ ²⁻	0,1635	0,75509	[PAL/RAR2002]	ja
Cs ⁺	0,4951	SO ₄ ²⁻	0,2476	0,73415	[PAL/RAR2002]	ja
Cs ⁺	0,4143	SO ₄ ²⁻	0,2071	0,74195	[PAL/RAR2002]	ja
Cs ⁺	0,3794	SO ₄ ²⁻	0,1897	0,74581	[PAL/RAR2002]	ja
Cs ⁺	0,3323	SO ₄ ²⁻	0,1662	0,74906	[PAL/RAR2002]	ja
Cs ⁺	0,2247	SO ₄ ²⁻	0,1123	0,76821	[PAL/RAR2002]	ja
Cs ⁺	0,2243	SO ₄ ²⁻	0,1121	0,76903	[PAL/RAR2002]	ja
Cs ⁺	0,8662	SO ₄ ²⁻	0,4331	0,71635	[PAL/RAR2002]	ja
Cs ⁺	0,8442	SO ₄ ²⁻	0,4221	0,72021	[PAL/RAR2002]	ja
Cs ⁺	1,0891	SO ₄ ²⁻	0,5446	0,71527	[PAL/RAR2002]	nein
Cs ⁺	1,0526	SO ₄ ²⁻	0,5263	0,72446	[PAL/RAR2002]	nein
Cs ⁺	3,0720	SO ₄ ²⁻	1,5360	0,71523	[KIR/LUK1967]	ja
Cs ⁺	2,7620	SO ₄ ²⁻	1,3810	0,71931	[KIR/LUK1967]	ja
Cs ⁺	2,8120	SO ₄ ²⁻	1,4060	0,72024	[KIR/LUK1967]	ja
Cs ⁺	2,9600	SO ₄ ²⁻	1,4800	0,58400	[KIR/LUK1967]	nein
Cs ⁺	2,3500	SO ₄ ²⁻	1,1750	0,70727	[KIR/LUK1967]	ja
Cs ⁺	2,0000	SO ₄ ²⁻	1,0000	0,70372	[KIR/LUK1967]	ja
Cs ⁺	10,0920	SO ₄ ²⁻	5,0460	0,93273	[MIK1968]	ja

Tab. 8.23 Potentiometrische Daten zur Bestimmung binärer Pitzerparameter

Komp. 1	Konz. [mol/kg]	Komp. 2	Konz. [mol/kg]	$\gamma_{\pm}(\text{CsCl})$	Quelle	berücksichtigt
Cs ⁺	0,0021	Cl ⁻	0,0021	0,9494	[HU/CUI2007]	ja
Cs ⁺	0,0074	Cl ⁻	0,0074	0,9146	[HU/CUI2007]	ja
Cs ⁺	0,0158	Cl ⁻	0,0158	0,8732	[HU/CUI2007]	ja
Cs ⁺	0,0310	Cl ⁻	0,0310	0,8149	[HU/CUI2007]	ja
Cs ⁺	0,0477	Cl ⁻	0,0477	0,8177	[HU/CUI2007]	ja
Cs ⁺	0,0704	Cl ⁻	0,0704	0,7910	[HU/CUI2007]	ja
Cs ⁺	0,1111	Cl ⁻	0,1111	0,7572	[HU/CUI2007]	ja
Cs ⁺	0,1550	Cl ⁻	0,1550	0,7310	[HU/CUI2007]	ja
Cs ⁺	0,2385	Cl ⁻	0,2385	0,6998	[HU/CUI2007]	ja
Cs ⁺	0,3731	Cl ⁻	0,3731	0,6550	[HU/CUI2007]	ja
Cs ⁺	0,4890	Cl ⁻	0,4890	0,6300	[HU/CUI2007]	ja
Cs ⁺	0,6418	Cl ⁻	0,6418	0,6110	[HU/CUI2007]	nein
Cs ⁺	0,8254	Cl ⁻	0,8254	0,5908	[HU/CUI2007]	nein
Cs ⁺	1,0307	Cl ⁻	1,0307	0,5748	[HU/CUI2007]	nein
Cs ⁺	1,2254	Cl ⁻	1,2254	0,5660	[HU/CUI2007]	nein
Cs ⁺	1,4636	Cl ⁻	1,4636	0,5494	[HU/CUI2007]	nein
Cs ⁺	1,6556	Cl ⁻	1,6556	0,5480	[HU/CUI2007]	nein
Cs ⁺	1,8747	Cl ⁻	1,8747	0,5482	[HU/CUI2007]	nein
Cs ⁺	0,0055	Cl ⁻	0,0055	0,9244	[HU/CUI2007]	ja
Cs ⁺	0,0126	Cl ⁻	0,0126	0,8840	[HU/CUI2007]	ja
Cs ⁺	0,0271	Cl ⁻	0,0271	0,8379	[HU/CUI2007]	ja
Cs ⁺	0,0454	Cl ⁻	0,0454	0,8041	[HU/CUI2007]	ja
Cs ⁺	0,0657	Cl ⁻	0,0657	0,7781	[HU/CUI2007]	ja
Cs ⁺	0,0927	Cl ⁻	0,0927	0,7514	[HU/CUI2007]	ja
Cs ⁺	0,1211	Cl ⁻	0,1211	0,7279	[HU/CUI2007]	ja
Cs ⁺	0,1536	Cl ⁻	0,1536	0,7054	[HU/CUI2007]	ja
Cs ⁺	0,1932	Cl ⁻	0,1932	0,6839	[HU/CUI2007]	ja
Cs ⁺	0,2482	Cl ⁻	0,2482	0,6582	[HU/CUI2007]	ja
Cs ⁺	0,3179	Cl ⁻	0,3179	0,6353	[HU/CUI2007]	ja
Cs ⁺	0,4036	Cl ⁻	0,4036	0,6103	[HU/CUI2007]	ja
Cs ⁺	0,5061	Cl ⁻	0,5061	0,5889	[HU/CUI2007]	ja
Cs ⁺	0,6085	Cl ⁻	0,6085	0,5690	[HU/CUI2007]	ja
Cs ⁺	0,7082	Cl ⁻	0,7082	0,5559	[HU/CUI2007]	ja
Cs ⁺	0,8135	Cl ⁻	0,8135	0,5428	[HU/CUI2007]	ja
Cs ⁺	0,9521	Cl ⁻	0,9521	0,5294	[HU/CUI2007]	ja
Cs ⁺	1,1004	Cl ⁻	1,1004	0,5188	[HU/CUI2007]	nein
Cs ⁺	0,0009	Cl ⁻	0,0009	0,9695	[HU/TAN2007]	ja
Cs ⁺	0,0035	Cl ⁻	0,0035	0,9177	[HU/TAN2007]	ja
Cs ⁺	0,0075	Cl ⁻	0,0075	0,9045	[HU/TAN2007]	ja
Cs ⁺	0,0146	Cl ⁻	0,0146	0,8701	[HU/TAN2007]	ja
Cs ⁺	0,0251	Cl ⁻	0,0251	0,8418	[HU/TAN2007]	ja
Cs ⁺	0,0388	Cl ⁻	0,0388	0,8125	[HU/TAN2007]	ja

Komp. 1	Konz. [mol/kg]	Komp. 2	Konz. [mol/kg]	$\gamma_{\pm}(\text{CsCl})$	Quelle	berücksichtigt
Cs ⁺	0,0552	Cl ⁻	0,0552	0,7868	[HU/TAN2007]	ja
Cs ⁺	0,0767	Cl ⁻	0,0767	0,7622	[HU/TAN2007]	ja
Cs ⁺	0,1019	Cl ⁻	0,1019	0,7471	[HU/TAN2007]	ja
Cs ⁺	0,1330	Cl ⁻	0,1330	0,7213	[HU/TAN2007]	ja
Cs ⁺	0,1755	Cl ⁻	0,1755	0,6982	[HU/TAN2007]	ja
Cs ⁺	0,2288	Cl ⁻	0,2288	0,6774	[HU/TAN2007]	ja
Cs ⁺	0,2934	Cl ⁻	0,2934	0,6528	[HU/TAN2007]	ja
Cs ⁺	0,3841	Cl ⁻	0,3841	0,6258	[HU/TAN2007]	ja
Cs ⁺	0,5050	Cl ⁻	0,5050	0,5986	[HU/TAN2007]	ja
Cs ⁺	0,6551	Cl ⁻	0,6551	0,5758	[HU/TAN2007]	ja
Cs ⁺	0,8356	Cl ⁻	0,8356	0,5482	[HU/TAN2007]	ja
Cs ⁺	1,0445	Cl ⁻	1,0445	0,5223	[HU/TAN2007]	nein
Cs ⁺	0,0500	Cl ⁻	0,0500	0,8020	[HAR/SCH1930]	ja
Cs ⁺	0,1000	Cl ⁻	0,1000	0,7470	[HAR/SCH1930]	ja
Cs ⁺	0,2000	Cl ⁻	0,2000	0,6850	[HAR/SCH1930]	ja
Cs ⁺	0,5000	Cl ⁻	0,5000	0,5960	[HAR/SCH1930]	ja
Cs ⁺	0,7000	Cl ⁻	0,7000	0,5660	[HAR/SCH1930]	ja
Cs ⁺	1,0000	Cl ⁻	1,0000	0,5370	[HAR/SCH1930]	nein
Cs ⁺	1,5000	Cl ⁻	1,5000	0,5070	[HAR/SCH1930]	nein
Cs ⁺	2,0000	Cl ⁻	2,0000	0,4910	[HAR/SCH1930]	nein
Cs ⁺	2,5000	Cl ⁻	2,5000	0,4760	[HAR/SCH1930]	nein
Cs ⁺	3,0000	Cl ⁻	3,0000	0,4640	[HAR/SCH1930]	nein
Cs ⁺	0,1000	Cl ⁻	0,1000	0,7470	[CAR1963]	ja
Cs ⁺	0,2000	Cl ⁻	0,2000	0,6810	[CAR1963]	ja
Cs ⁺	0,3000	Cl ⁻	0,3000	0,6450	[CAR1963]	ja
Cs ⁺	0,5000	Cl ⁻	0,5000	0,5960	[CAR1963]	ja
Cs ⁺	1,0000	Cl ⁻	1,0000	0,5360	[CAR1963]	nein
Cs ⁺	1,5000	Cl ⁻	1,5000	0,5090	[CAR1963]	nein
Cs ⁺	2,0000	Cl ⁻	2,0000	0,4900	[CAR1963]	nein
Cs ⁺	2,5000	Cl ⁻	2,5000	0,4740	[CAR1963]	nein
Cs ⁺	3,0000	Cl ⁻	3,0000	0,4630	[CAR1963]	nein
Cs ⁺	3,5000	Cl ⁻	3,5000	0,4600	[CAR1963]	nein
Cs ⁺	4,0000	Cl ⁻	4,0000	0,4550	[CAR1963]	nein
Cs ⁺	4,5000	Cl ⁻	4,5000	0,4520	[CAR1963]	nein
Cs ⁺	5,0000	Cl ⁻	5,0000	0,4490	[CAR1963]	nein
Cs ⁺	6,0000	Cl ⁻	6,0000	0,4430	[CAR1963]	nein
Cs ⁺	0,0050	Cl ⁻	0,0050	0,9330	[LEB/ALE1964]	ja
Cs ⁺	0,0100	Cl ⁻	0,0100	0,9040	[LEB/ALE1964]	ja
Cs ⁺	0,0200	Cl ⁻	0,0200	0,8710	[LEB/ALE1964]	ja
Cs ⁺	0,0500	Cl ⁻	0,0500	0,8130	[LEB/ALE1964]	ja
Cs ⁺	0,1000	Cl ⁻	0,1000	0,7590	[LEB/ALE1964]	ja
Cs ⁺	0,0020	Cl ⁻	0,0020	0,9506	[CUI/HU2007]	ja
Cs ⁺	0,0040	Cl ⁻	0,0040	0,9327	[CUI/HU2007]	ja
Cs ⁺	0,0076	Cl ⁻	0,0076	0,9105	[CUI/HU2007]	ja

Komp. 1	Konz. [mol/kg]	Komp. 2	Konz. [mol/kg]	$\gamma_{\pm(\text{CsCl})}$	Quelle	berücksichtigt
Cs ⁺	0,0170	Cl ⁻	0,0170	0,8736	[CUI/HU2007]	ja
Cs ⁺	0,0355	Cl ⁻	0,0355	0,8308	[CUI/HU2007]	ja
Cs ⁺	0,0643	Cl ⁻	0,0643	0,7893	[CUI/HU2007]	ja
Cs ⁺	0,1019	Cl ⁻	0,1019	0,7534	[CUI/HU2007]	ja
Cs ⁺	0,1404	Cl ⁻	0,1404	0,7265	[CUI/HU2007]	ja
Cs ⁺	0,1932	Cl ⁻	0,1932	0,6986	[CUI/HU2007]	ja
Cs ⁺	0,2602	Cl ⁻	0,2602	0,6716	[CUI/HU2007]	ja
Cs ⁺	0,3599	Cl ⁻	0,3599	0,6417	[CUI/HU2007]	ja
Cs ⁺	0,4854	Cl ⁻	0,4854	0,6140	[CUI/HU2007]	ja
Cs ⁺	0,6424	Cl ⁻	0,6424	0,5883	[CUI/HU2007]	ja
Cs ⁺	0,8186	Cl ⁻	0,8186	0,5669	[CUI/HU2007]	ja
Cs ⁺	1,0408	Cl ⁻	1,0408	0,5471	[CUI/HU2007]	nein
Cs ⁺	1,2541	Cl ⁻	1,2541	0,5334	[CUI/HU2007]	nein
Cs ⁺	1,5193	Cl ⁻	1,5193	0,5216	[CUI/HU2007]	nein
Cs ⁺	1,9013	Cl ⁻	1,9013	0,5122	[CUI/HU2007]	nein
Cs ⁺	2,1967	Cl ⁻	2,1967	0,5100	[CUI/HU2007]	nein
Cs ⁺	2,5370	Cl ⁻	2,5370	0,5119	[CUI/HU2007]	nein

Tab. 8.24 Isopiestic bzw. Dampfdruckmessungen zur Bestimmung ternärer Pitzerparameter

Komp. 1	Konz. [mol/kg]	Komp. 2	Konz [mol/kg]	Komp. 3	Konz. [mol/kg]	ϕ	Quelle	berücksichtigt
Cs ⁺	0,2000	Na ⁺	0,4000	Cl ⁻	0,6000	0,8873	[GUE/BEN2004]	ja
Cs ⁺	0,3000	Na ⁺	0,6000	Cl ⁻	0,9000	0,9393	[GUE/BEN2004]	ja
Cs ⁺	0,3300	Na ⁺	0,6700	Cl ⁻	1,0000	0,9313	[GUE/BEN2004]	ja
Cs ⁺	0,5000	Na ⁺	1,0000	Cl ⁻	1,5000	0,9491	[GUE/BEN2004]	ja
Cs ⁺	0,6700	Na ⁺	1,3300	Cl ⁻	2,0000	0,9624	[GUE/BEN2004]	ja
Cs ⁺	0,8300	Na ⁺	1,6700	Cl ⁻	2,5000	0,9862	[GUE/BEN2004]	ja
Cs ⁺	1,0000	Na ⁺	2,0000	Cl ⁻	3,0000	1,0056	[GUE/BEN2004]	ja
Cs ⁺	1,3300	Na ⁺	2,6700	Cl ⁻	4,0000	1,0546	[GUE/BEN2004]	ja
Cs ⁺	1,5000	Na ⁺	3,0000	Cl ⁻	4,5000	1,1048	[GUE/BEN2004]	ja
Cs ⁺	1,6700	Na ⁺	3,3300	Cl ⁻	5,0000	1,0948	[GUE/BEN2004]	ja
Cs ⁺	2,0000	Na ⁺	4,0000	Cl ⁻	6,0000	1,1671	[GUE/BEN2004]	ja
Cs ⁺	2,3300	Na ⁺	4,6700	Cl ⁻	7,0000	1,1831	[GUE/BEN2004]	ja
Cs ⁺	2,6700	Na ⁺	5,3300	Cl ⁻	8,0000	1,2275	[GUE/BEN2004]	ja
Cs ⁺	0,2000	Na ⁺	0,2000	Cl ⁻	0,4000	0,9079	[GUE/BEN2004]	ja
Cs ⁺	0,3000	Na ⁺	0,3000	Cl ⁻	0,6000	0,8873	[GUE/BEN2004]	ja
Cs ⁺	0,5000	Na ⁺	0,5000	Cl ⁻	1,0000	0,9313	[GUE/BEN2004]	ja
Cs ⁺	0,7500	Na ⁺	0,7500	Cl ⁻	1,5000	0,9296	[GUE/BEN2004]	ja
Cs ⁺	1,0000	Na ⁺	1,0000	Cl ⁻	2,0000	0,9475	[GUE/BEN2004]	ja
Cs ⁺	1,2500	Na ⁺	1,2500	Cl ⁻	2,5000	0,9619	[GUE/BEN2004]	ja
Cs ⁺	1,5000	Na ⁺	1,5000	Cl ⁻	3,0000	0,9850	[GUE/BEN2004]	ja
Cs ⁺	1,7500	Na ⁺	1,7500	Cl ⁻	3,5000	1,0047	[GUE/BEN2004]	ja
Cs ⁺	2,0000	Na ⁺	2,0000	Cl ⁻	4,0000	1,0223	[GUE/BEN2004]	ja
Cs ⁺	2,2500	Na ⁺	2,2500	Cl ⁻	4,5000	1,0534	[GUE/BEN2004]	ja
Cs ⁺	2,5000	Na ⁺	2,5000	Cl ⁻	5,0000	1,0746	[GUE/BEN2004]	ja
Cs ⁺	3,0000	Na ⁺	3,0000	Cl ⁻	6,0000	1,1316	[GUE/BEN2004]	ja
Cs ⁺	3,5000	Na ⁺	3,5000	Cl ⁻	7,0000	1,1831	[GUE/BEN2004]	ja
Cs ⁺	4,0000	Na ⁺	4,0000	Cl ⁻	8,0000	1,2275	[GUE/BEN2004]	ja
Cs ⁺	0,2000	Na ⁺	0,1000	Cl ⁻	0,3000	0,9298	[GUE/BEN2004]	ja
Cs ⁺	0,4000	Na ⁺	0,2000	Cl ⁻	0,6000	0,8873	[GUE/BEN2004]	ja
Cs ⁺	0,6000	Na ⁺	0,3000	Cl ⁻	0,9000	0,8758	[GUE/BEN2004]	ja
Cs ⁺	1,0000	Na ⁺	0,5000	Cl ⁻	1,5000	0,8907	[GUE/BEN2004]	ja
Cs ⁺	1,3300	Na ⁺	0,6700	Cl ⁻	2,0000	0,9178	[GUE/BEN2004]	ja
Cs ⁺	2,0000	Na ⁺	1,0000	Cl ⁻	3,0000	0,9542	[GUE/BEN2004]	ja
Cs ⁺	2,3300	Na ⁺	1,1700	Cl ⁻	3,5000	0,9509	[GUE/BEN2004]	ja
Cs ⁺	2,6700	Na ⁺	1,3300	Cl ⁻	4,0000	0,9822	[GUE/BEN2004]	ja
Cs ⁺	3,0000	Na ⁺	1,5000	Cl ⁻	4,5000	0,9879	[GUE/BEN2004]	ja
Cs ⁺	3,3300	Na ⁺	1,6700	Cl ⁻	5,0000	1,0076	[GUE/BEN2004]	ja
Cs ⁺	4,0000	Na ⁺	2,0000	Cl ⁻	6,0000	1,0380	[GUE/BEN2004]	ja
Cs ⁺	4,6700	Na ⁺	2,3300	Cl ⁻	7,0000	1,0829	[GUE/BEN2004]	ja
Cs ⁺	5,3300	Na ⁺	2,6700	Cl ⁻	8,0000	1,1109	[GUE/BEN2004]	ja
Cs ⁺	0,5359	Na ⁺	4,2749	Cl ⁻	4,8108	1,1269	[KIR/LUK1963]	ja

Komp. 1	Konz. [mol/kg]	Komp. 2	Konz [mol/kg]	Komp. 3	Konz. [mol/kg]	ϕ	Quelle	berücksichtigt
Cs ⁺	1,0448	Na ⁺	3,9068	Cl ⁻	4,9516	1,0948	[KIR/LUK1963]	ja
Cs ⁺	1,6561	Na ⁺	3,4536	Cl ⁻	5,1097	1,0610	[KIR/LUK1963]	ja
Cs ⁺	2,2234	Na ⁺	3,0192	Cl ⁻	5,2426	1,0341	[KIR/LUK1963]	ja
Cs ⁺	2,7629	Na ⁺	2,5906	Cl ⁻	5,3535	1,0126	[KIR/LUK1963]	ja
Cs ⁺	3,4154	Na ⁺	2,0607	Cl ⁻	5,4761	0,9900	[KIR/LUK1963]	ja
Cs ⁺	3,9988	Na ⁺	1,5674	Cl ⁻	5,5662	0,9739	[KIR/LUK1963]	ja
Cs ⁺	4,6215	Na ⁺	1,0193	Cl ⁻	5,6408	0,9611	[KIR/LUK1963]	ja
Cs ⁺	5,2053	Na ⁺	0,4879	Cl ⁻	5,6932	0,9522	[KIR/LUK1963]	ja
Cs ⁺	0,4819	Na ⁺	3,8437	Cl ⁻	4,3256	1,0956	[KIR/LUK1963]	ja
Cs ⁺	0,9376	Na ⁺	3,5059	Cl ⁻	4,4435	1,0665	[KIR/LUK1963]	ja
Cs ⁺	1,4833	Na ⁺	3,0933	Cl ⁻	4,5766	1,0355	[KIR/LUK1963]	ja
Cs ⁺	1,9870	Na ⁺	2,6983	Cl ⁻	4,6853	1,0115	[KIR/LUK1963]	ja
Cs ⁺	2,4677	Na ⁺	2,3138	Cl ⁻	4,7815	0,9911	[KIR/LUK1963]	ja
Cs ⁺	3,0433	Na ⁺	1,8361	Cl ⁻	4,8794	0,9712	[KIR/LUK1963]	ja
Cs ⁺	3,5575	Na ⁺	1,3945	Cl ⁻	4,9520	0,9570	[KIR/LUK1963]	ja
Cs ⁺	4,1042	Na ⁺	0,9052	Cl ⁻	5,0094	0,9460	[KIR/LUK1963]	ja
Cs ⁺	4,6214	Na ⁺	0,4332	Cl ⁻	5,0546	0,9376	[KIR/LUK1963]	ja
Cs ⁺	0,3980	Na ⁺	3,1751	Cl ⁻	3,5731	1,0508	[KIR/LUK1963]	ja
Cs ⁺	0,7722	Na ⁺	2,8875	Cl ⁻	3,6597	1,0259	[KIR/LUK1963]	ja
Cs ⁺	1,2176	Na ⁺	2,5393	Cl ⁻	3,7569	0,9994	[KIR/LUK1963]	ja
Cs ⁺	1,6271	Na ⁺	2,2096	Cl ⁻	3,8367	0,9786	[KIR/LUK1963]	ja
Cs ⁺	2,0144	Na ⁺	1,8888	Cl ⁻	3,9032	0,9619	[KIR/LUK1963]	ja
Cs ⁺	2,4793	Na ⁺	1,4958	Cl ⁻	3,9751	0,9445	[KIR/LUK1963]	ja
Cs ⁺	2,8920	Na ⁺	1,1336	Cl ⁻	4,0256	0,9327	[KIR/LUK1963]	ja
Cs ⁺	3,3322	Na ⁺	0,7349	Cl ⁻	4,0671	0,9231	[KIR/LUK1963]	ja
Cs ⁺	3,7449	Na ⁺	0,3510	Cl ⁻	4,0959	0,9166	[KIR/LUK1963]	ja
Cs ⁺	0,3401	Na ⁺	2,7128	Cl ⁻	3,0529	1,0213	[KIR/LUK1963]	ja
Cs ⁺	0,6580	Na ⁺	2,4606	Cl ⁻	3,1186	0,9997	[KIR/LUK1963]	ja
Cs ⁺	1,0349	Na ⁺	2,1583	Cl ⁻	3,1932	0,9764	[KIR/LUK1963]	ja
Cs ⁺	1,3801	Na ⁺	1,8742	Cl ⁻	3,2543	0,9581	[KIR/LUK1963]	ja
Cs ⁺	1,7061	Na ⁺	1,5996	Cl ⁻	3,3057	0,9432	[KIR/LUK1963]	ja
Cs ⁺	2,0955	Na ⁺	1,2643	Cl ⁻	3,3598	0,9280	[KIR/LUK1963]	ja
Cs ⁺	2,4411	Na ⁺	0,9569	Cl ⁻	3,3980	0,9175	[KIR/LUK1963]	ja
Cs ⁺	2,8109	Na ⁺	0,6199	Cl ⁻	3,4308	0,9088	[KIR/LUK1963]	ja
Cs ⁺	3,1586	Na ⁺	0,2961	Cl ⁻	3,4547	0,9025	[KIR/LUK1963]	ja
Cs ⁺	0,2990	Na ⁺	2,3854	Cl ⁻	2,6844	1,0006	[KIR/LUK1963]	ja
Cs ⁺	0,5779	Na ⁺	2,1608	Cl ⁻	2,7387	0,9808	[KIR/LUK1963]	ja
Cs ⁺	0,9071	Na ⁺	1,8918	Cl ⁻	2,7989	0,9597	[KIR/LUK1963]	ja
Cs ⁺	1,2082	Na ⁺	1,6406	Cl ⁻	2,8488	0,9429	[KIR/LUK1963]	ja
Cs ⁺	1,4899	Na ⁺	1,3969	Cl ⁻	2,8868	0,9305	[KIR/LUK1963]	ja
Cs ⁺	1,8296	Na ⁺	1,1038	Cl ⁻	2,9334	0,9157	[KIR/LUK1963]	ja
Cs ⁺	2,1306	Na ⁺	0,8352	Cl ⁻	2,9658	0,9057	[KIR/LUK1963]	ja
Cs ⁺	2,4534	Na ⁺	0,5411	Cl ⁻	2,9945	0,8970	[KIR/LUK1963]	ja
Cs ⁺	2,7509	Na ⁺	0,2578	Cl ⁻	3,0087	0,8928	[KIR/LUK1963]	ja

Komp. 1	Konz. [mol/kg]	Komp. 2	Konz [mol/kg]	Komp. 3	Konz. [mol/kg]	ϕ	Quelle	berücksichtigt
Cs ⁺	0,0668	Na ⁺	0,4333	Cl ⁻	0,5000	0,9137	[ROB1952]	ja
Cs ⁺	0,1335	Na ⁺	0,8665	Cl ⁻	1,0000	0,9234	[ROB1952]	ja
Cs ⁺	0,2003	Na ⁺	1,2998	Cl ⁻	1,5000	0,9399	[ROB1952]	ja
Cs ⁺	0,2670	Na ⁺	1,7330	Cl ⁻	2,0000	0,9609	[ROB1952]	ja
Cs ⁺	0,3338	Na ⁺	2,1663	Cl ⁻	2,5000	0,9845	[ROB1952]	ja
Cs ⁺	0,4005	Na ⁺	2,5995	Cl ⁻	3,0000	1,0107	[ROB1952]	ja
Cs ⁺	0,4673	Na ⁺	3,0328	Cl ⁻	3,5000	1,0383	[ROB1952]	ja
Cs ⁺	0,5340	Na ⁺	3,4660	Cl ⁻	4,0000	1,0669	[ROB1952]	ja
Cs ⁺	0,6675	Na ⁺	4,3325	Cl ⁻	5,0000	1,1289	[ROB1952]	ja
Cs ⁺	0,8010	Na ⁺	5,1990	Cl ⁻	6,0000	1,1949	[ROB1952]	ja
Cs ⁺	0,1349	Na ⁺	0,3651	Cl ⁻	0,5000	0,9058	[ROB1952]	ja
Cs ⁺	0,2698	Na ⁺	0,7302	Cl ⁻	1,0000	0,9103	[ROB1952]	ja
Cs ⁺	0,4047	Na ⁺	1,0953	Cl ⁻	1,5000	0,9214	[ROB1952]	ja
Cs ⁺	0,5396	Na ⁺	1,4604	Cl ⁻	2,0000	0,9393	[ROB1952]	ja
Cs ⁺	0,6745	Na ⁺	1,8255	Cl ⁻	2,5000	0,9581	[ROB1952]	ja
Cs ⁺	0,8094	Na ⁺	2,1906	Cl ⁻	3,0000	0,9789	[ROB1952]	ja
Cs ⁺	0,9443	Na ⁺	2,5557	Cl ⁻	3,5000	1,0010	[ROB1952]	ja
Cs ⁺	1,0792	Na ⁺	2,9208	Cl ⁻	4,0000	1,0246	[ROB1952]	ja
Cs ⁺	1,3490	Na ⁺	3,6510	Cl ⁻	5,0000	1,0738	[ROB1952]	ja
Cs ⁺	1,6188	Na ⁺	4,3812	Cl ⁻	6,0000	1,1257	[ROB1952]	ja
Cs ⁺	0,1845	Na ⁺	0,3156	Cl ⁻	0,5000	0,8997	[ROB1952]	ja
Cs ⁺	0,3689	Na ⁺	0,6311	Cl ⁻	1,0000	0,9011	[ROB1952]	ja
Cs ⁺	0,5534	Na ⁺	0,9467	Cl ⁻	1,5000	0,9088	[ROB1952]	ja
Cs ⁺	0,7378	Na ⁺	1,2622	Cl ⁻	2,0000	0,9217	[ROB1952]	ja
Cs ⁺	0,9223	Na ⁺	1,5778	Cl ⁻	2,5000	0,9380	[ROB1952]	ja
Cs ⁺	1,1067	Na ⁺	1,8933	Cl ⁻	3,0000	0,9561	[ROB1952]	ja
Cs ⁺	1,2912	Na ⁺	2,2089	Cl ⁻	3,5000	0,9755	[ROB1952]	ja
Cs ⁺	1,4756	Na ⁺	2,5244	Cl ⁻	4,0000	0,9957	[ROB1952]	ja
Cs ⁺	1,8445	Na ⁺	3,1555	Cl ⁻	5,0000	1,0388	[ROB1952]	ja
Cs ⁺	2,2134	Na ⁺	3,7866	Cl ⁻	6,0000	1,0839	[ROB1952]	ja
Cs ⁺	0,2495	Na ⁺	0,2506	Cl ⁻	0,5000	0,8904	[ROB1952]	ja
Cs ⁺	0,4989	Na ⁺	0,5011	Cl ⁻	1,0000	0,8897	[ROB1952]	ja
Cs ⁺	0,7484	Na ⁺	0,7517	Cl ⁻	1,5000	0,8941	[ROB1952]	ja
Cs ⁺	0,9978	Na ⁺	1,0022	Cl ⁻	2,0000	0,9057	[ROB1952]	ja
Cs ⁺	1,2473	Na ⁺	1,2528	Cl ⁻	2,5000	0,9181	[ROB1952]	ja
Cs ⁺	1,4967	Na ⁺	1,5033	Cl ⁻	3,0000	0,9322	[ROB1952]	ja
Cs ⁺	1,7462	Na ⁺	1,7539	Cl ⁻	3,5000	0,9476	[ROB1952]	ja
Cs ⁺	1,9956	Na ⁺	2,0044	Cl ⁻	4,0000	0,9638	[ROB1952]	ja
Cs ⁺	2,4945	Na ⁺	2,5055	Cl ⁻	5,0000	0,9988	[ROB1952]	ja
Cs ⁺	2,9934	Na ⁺	3,0066	Cl ⁻	6,0000	1,0362	[ROB1952]	ja
Cs ⁺	0,3177	Na ⁺	0,1823	Cl ⁻	0,5000	0,8858	[ROB1952]	ja
Cs ⁺	0,6354	Na ⁺	0,3646	Cl ⁻	1,0000	0,8794	[ROB1952]	ja
Cs ⁺	0,9531	Na ⁺	0,5469	Cl ⁻	1,5000	0,8833	[ROB1952]	ja
Cs ⁺	1,2708	Na ⁺	0,7292	Cl ⁻	2,0000	0,8906	[ROB1952]	ja

Komp. 1	Konz. [mol/kg]	Komp. 2	Konz [mol/kg]	Komp. 3	Konz. [mol/kg]	ϕ	Quelle	berücksichtigt
Cs ⁺	1,5885	Na ⁺	0,9115	Cl ⁻	2,5000	0,9013	[ROB1952]	ja
Cs ⁺	1,9062	Na ⁺	1,0938	Cl ⁻	3,0000	0,9131	[ROB1952]	ja
Cs ⁺	2,2239	Na ⁺	1,2761	Cl ⁻	3,5000	0,9258	[ROB1952]	ja
Cs ⁺	2,5416	Na ⁺	1,4584	Cl ⁻	4,0000	0,9393	[ROB1952]	ja
Cs ⁺	3,1770	Na ⁺	1,8230	Cl ⁻	5,0000	0,9680	[ROB1952]	ja
Cs ⁺	3,8124	Na ⁺	2,1876	Cl ⁻	6,0000	0,9996	[ROB1952]	ja
Cs ⁺	0,3989	Na ⁺	0,1011	Cl ⁻	0,5000	0,8777	[ROB1952]	ja
Cs ⁺	0,7978	Na ⁺	0,2022	Cl ⁻	1,0000	0,8683	[ROB1952]	ja
Cs ⁺	1,1967	Na ⁺	0,3033	Cl ⁻	1,5000	0,8714	[ROB1952]	ja
Cs ⁺	1,5956	Na ⁺	0,4044	Cl ⁻	2,0000	0,8794	[ROB1952]	ja
Cs ⁺	1,9945	Na ⁺	0,5055	Cl ⁻	2,5000	0,8877	[ROB1952]	ja
Cs ⁺	2,3934	Na ⁺	0,6066	Cl ⁻	3,0000	0,8973	[ROB1952]	ja
Cs ⁺	2,7923	Na ⁺	0,7077	Cl ⁻	3,5000	0,9076	[ROB1952]	ja
Cs ⁺	3,1912	Na ⁺	0,8088	Cl ⁻	4,0000	0,9187	[ROB1952]	ja
Cs ⁺	3,9890	Na ⁺	1,0110	Cl ⁻	5,0000	0,9424	[ROB1952]	ja
Cs ⁺	4,7868	Na ⁺	1,2132	Cl ⁻	6,0000	0,9672	[ROB1952]	ja
Cs ⁺	2,1376	Na ⁺	4,2791	Cl ⁻	6,4167	1,1201	[RAR/MIL1982]	ja
Cs ⁺	2,0969	Na ⁺	4,1976	Cl ⁻	6,2945	1,1144	[RAR/MIL1982]	ja
Cs ⁺	2,0603	Na ⁺	4,1245	Cl ⁻	6,1848	1,1088	[RAR/MIL1982]	ja
Cs ⁺	2,0273	Na ⁺	4,0583	Cl ⁻	6,0856	1,1042	[RAR/MIL1982]	ja
Cs ⁺	1,9897	Na ⁺	3,9829	Cl ⁻	5,9726	1,0982	[RAR/MIL1982]	ja
Cs ⁺	1,9611	Na ⁺	3,9258	Cl ⁻	5,8869	1,0945	[RAR/MIL1982]	ja
Cs ⁺	1,9292	Na ⁺	3,8620	Cl ⁻	5,7912	1,0901	[RAR/MIL1982]	ja
Cs ⁺	1,8941	Na ⁺	3,7917	Cl ⁻	5,6858	1,0855	[RAR/MIL1982]	ja
Cs ⁺	1,8603	Na ⁺	3,7241	Cl ⁻	5,5844	1,0808	[RAR/MIL1982]	ja
Cs ⁺	1,8304	Na ⁺	3,6643	Cl ⁻	5,4947	1,0756	[RAR/MIL1982]	ja
Cs ⁺	1,7984	Na ⁺	3,6001	Cl ⁻	5,3985	1,0714	[RAR/MIL1982]	ja
Cs ⁺	1,7710	Na ⁺	3,5452	Cl ⁻	5,3162	1,0674	[RAR/MIL1982]	ja
Cs ⁺	1,7391	Na ⁺	3,4814	Cl ⁻	5,2205	1,0630	[RAR/MIL1982]	ja
Cs ⁺	1,7137	Na ⁺	3,4305	Cl ⁻	5,1442	1,0592	[RAR/MIL1982]	ja
Cs ⁺	1,6791	Na ⁺	3,3614	Cl ⁻	5,0405	1,0551	[RAR/MIL1982]	ja
Cs ⁺	1,6556	Na ⁺	3,3141	Cl ⁻	4,9697	1,0514	[RAR/MIL1982]	ja
Cs ⁺	1,6328	Na ⁺	3,2686	Cl ⁻	4,9014	1,0483	[RAR/MIL1982]	ja
Cs ⁺	1,6024	Na ⁺	3,2077	Cl ⁻	4,8101	1,0445	[RAR/MIL1982]	ja
Cs ⁺	1,5925	Na ⁺	3,1879	Cl ⁻	4,7804	1,0432	[RAR/MIL1982]	ja
Cs ⁺	1,5759	Na ⁺	3,1546	Cl ⁻	4,7305	1,0405	[RAR/MIL1982]	ja
Cs ⁺	1,5457	Na ⁺	3,0941	Cl ⁻	4,6398	1,0361	[RAR/MIL1982]	ja
Cs ⁺	1,5069	Na ⁺	3,0166	Cl ⁻	4,5235	1,0313	[RAR/MIL1982]	ja
Cs ⁺	1,4048	Na ⁺	2,8123	Cl ⁻	4,2171	1,0176	[RAR/MIL1982]	ja
Cs ⁺	1,3999	Na ⁺	2,8023	Cl ⁻	4,2022	1,0168	[RAR/MIL1982]	ja
Cs ⁺	1,3386	Na ⁺	2,6796	Cl ⁻	4,0182	1,0087	[RAR/MIL1982]	ja
Cs ⁺	1,2939	Na ⁺	2,5902	Cl ⁻	3,8841	1,0023	[RAR/MIL1982]	ja
Cs ⁺	1,2462	Na ⁺	2,4946	Cl ⁻	3,7408	0,9970	[RAR/MIL1982]	ja
Cs ⁺	1,1965	Na ⁺	2,3951	Cl ⁻	3,5916	0,9904	[RAR/MIL1982]	ja

Komp. 1	Konz. [mol/kg]	Komp. 2	Konz [mol/kg]	Komp. 3	Konz. [mol/kg]	ϕ	Quelle	berücksichtigt
Cs ⁺	1,1564	Na ⁺	2,3148	Cl ⁻	3,4712	0,9850	[RAR/MIL1982]	ja
Cs ⁺	1,1052	Na ⁺	2,2123	Cl ⁻	3,3175	0,9788	[RAR/MIL1982]	ja
Cs ⁺	1,0542	Na ⁺	2,1102	Cl ⁻	3,1644	0,9725	[RAR/MIL1982]	ja
Cs ⁺	1,0066	Na ⁺	2,0149	Cl ⁻	3,0215	0,9667	[RAR/MIL1982]	ja
Cs ⁺	0,9611	Na ⁺	1,9240	Cl ⁻	2,8851	0,9613	[RAR/MIL1982]	ja
Cs ⁺	0,9293	Na ⁺	1,8602	Cl ⁻	2,7895	0,9573	[RAR/MIL1982]	ja
Cs ⁺	0,8843	Na ⁺	1,7701	Cl ⁻	2,6544	0,9525	[RAR/MIL1982]	ja
Cs ⁺	0,8558	Na ⁺	1,7133	Cl ⁻	2,5691	0,9499	[RAR/MIL1982]	ja
Cs ⁺	0,8378	Na ⁺	1,6770	Cl ⁻	2,5148	0,9470	[RAR/MIL1982]	ja
Cs ⁺	0,8333	Na ⁺	1,6681	Cl ⁻	2,5014	0,9452	[RAR/MIL1982]	ja
Cs ⁺	0,8227	Na ⁺	1,6470	Cl ⁻	2,4697	0,9459	[RAR/MIL1982]	ja
Cs ⁺	0,8072	Na ⁺	1,6159	Cl ⁻	2,4231	0,9427	[RAR/MIL1982]	ja
Cs ⁺	0,7777	Na ⁺	1,5568	Cl ⁻	2,3345	0,9412	[RAR/MIL1982]	ja
Cs ⁺	0,7354	Na ⁺	1,4721	Cl ⁻	2,2075	0,9373	[RAR/MIL1982]	ja
Cs ⁺	0,6990	Na ⁺	1,3992	Cl ⁻	2,0982	0,9330	[RAR/MIL1982]	ja
Cs ⁺	0,6567	Na ⁺	1,3145	Cl ⁻	1,9712	0,9292	[RAR/MIL1982]	ja
Cs ⁺	0,6166	Na ⁺	1,2342	Cl ⁻	1,8508	0,9257	[RAR/MIL1982]	ja
Cs ⁺	0,5932	Na ⁺	1,1876	Cl ⁻	1,7808	0,9226	[RAR/MIL1982]	ja
Cs ⁺	0,4945	Na ⁺	0,9899	Cl ⁻	1,4844	0,9144	[RAR/MIL1982]	ja
Cs ⁺	0,4799	Na ⁺	0,9608	Cl ⁻	1,4407	0,9135	[RAR/MIL1982]	ja
Cs ⁺	0,4668	Na ⁺	0,9344	Cl ⁻	1,4012	0,9120	[RAR/MIL1982]	ja
Cs ⁺	0,4629	Na ⁺	0,9265	Cl ⁻	1,3894	0,9121	[RAR/MIL1982]	ja
Cs ⁺	0,4214	Na ⁺	0,8436	Cl ⁻	1,2650	0,9086	[RAR/MIL1982]	ja
Cs ⁺	0,3804	Na ⁺	0,7616	Cl ⁻	1,1420	0,9060	[RAR/MIL1982]	ja
Cs ⁺	0,3322	Na ⁺	0,6650	Cl ⁻	0,9973	0,9043	[RAR/MIL1982]	ja
Cs ⁺	0,2895	Na ⁺	0,5796	Cl ⁻	0,8691	0,9028	[RAR/MIL1982]	ja
Cs ⁺	0,2596	Na ⁺	0,5198	Cl ⁻	0,7794	0,9027	[RAR/MIL1982]	ja
Cs ⁺	0,2376	Na ⁺	0,4757	Cl ⁻	0,7133	0,9021	[RAR/MIL1982]	ja
Cs ⁺	4,6662	Na ⁺	2,3339	Cl ⁻	7,0001	1,0268	[RAR/MIL1982]	ja
Cs ⁺	4,5714	Na ⁺	2,2865	Cl ⁻	6,8579	1,0229	[RAR/MIL1982]	ja
Cs ⁺	4,4855	Na ⁺	2,2435	Cl ⁻	6,7290	1,0192	[RAR/MIL1982]	ja
Cs ⁺	4,4108	Na ⁺	2,2061	Cl ⁻	6,6169	1,0156	[RAR/MIL1982]	ja
Cs ⁺	4,3258	Na ⁺	2,1636	Cl ⁻	6,4894	1,0107	[RAR/MIL1982]	ja
Cs ⁺	4,2616	Na ⁺	2,1316	Cl ⁻	6,3932	1,0079	[RAR/MIL1982]	ja
Cs ⁺	4,1870	Na ⁺	2,0942	Cl ⁻	6,2812	1,0051	[RAR/MIL1982]	ja
Cs ⁺	4,1103	Na ⁺	2,0559	Cl ⁻	6,1662	1,0010	[RAR/MIL1982]	ja
Cs ⁺	4,0272	Na ⁺	2,0143	Cl ⁻	6,0415	0,9990	[RAR/MIL1982]	ja
Cs ⁺	3,9574	Na ⁺	1,9794	Cl ⁻	5,9368	0,9955	[RAR/MIL1982]	ja
Cs ⁺	3,8868	Na ⁺	1,9441	Cl ⁻	5,8309	0,9920	[RAR/MIL1982]	ja
Cs ⁺	3,8238	Na ⁺	1,9126	Cl ⁻	5,7364	0,9892	[RAR/MIL1982]	ja
Cs ⁺	3,7541	Na ⁺	1,8777	Cl ⁻	5,6318	0,9853	[RAR/MIL1982]	ja
Cs ⁺	3,6201	Na ⁺	1,8107	Cl ⁻	5,4308	0,9793	[RAR/MIL1982]	ja
Cs ⁺	3,5636	Na ⁺	1,7824	Cl ⁻	5,3460	0,9774	[RAR/MIL1982]	ja
Cs ⁺	3,5130	Na ⁺	1,7571	Cl ⁻	5,2701	0,9750	[RAR/MIL1982]	ja

Komp. 1	Konz. [mol/kg]	Komp. 2	Konz [mol/kg]	Komp. 3	Konz. [mol/kg]	ϕ	Quelle	berücksichtigt
Cs ⁺	3,4459	Na ⁺	1,7235	Cl ⁻	5,1694	0,9719	[RAR/MIL1982]	ja
Cs ⁺	3,4215	Na ⁺	1,7114	Cl ⁻	5,1329	0,9716	[RAR/MIL1982]	ja
Cs ⁺	3,3860	Na ⁺	1,6936	Cl ⁻	5,0796	0,9690	[RAR/MIL1982]	ja
Cs ⁺	3,3134	Na ⁺	1,6573	Cl ⁻	4,9707	0,9671	[RAR/MIL1982]	ja
Cs ⁺	3,2262	Na ⁺	1,6136	Cl ⁻	4,8398	0,9639	[RAR/MIL1982]	ja
Cs ⁺	3,0010	Na ⁺	1,5010	Cl ⁻	4,5020	0,9532	[RAR/MIL1982]	ja
Cs ⁺	2,8520	Na ⁺	1,4265	Cl ⁻	4,2785	0,9474	[RAR/MIL1982]	ja
Cs ⁺	2,7540	Na ⁺	1,3775	Cl ⁻	4,1315	0,9422	[RAR/MIL1982]	ja
Cs ⁺	2,6483	Na ⁺	1,3246	Cl ⁻	3,9729	0,9388	[RAR/MIL1982]	ja
Cs ⁺	2,5394	Na ⁺	1,2701	Cl ⁻	3,8095	0,9338	[RAR/MIL1982]	ja
Cs ⁺	2,4504	Na ⁺	1,2256	Cl ⁻	3,6760	0,9301	[RAR/MIL1982]	ja
Cs ⁺	2,3391	Na ⁺	1,1700	Cl ⁻	3,5091	0,9253	[RAR/MIL1982]	ja
Cs ⁺	2,2268	Na ⁺	1,1138	Cl ⁻	3,3406	0,9212	[RAR/MIL1982]	ja
Cs ⁺	2,1221	Na ⁺	1,0614	Cl ⁻	3,1835	0,9175	[RAR/MIL1982]	ja
Cs ⁺	2,0243	Na ⁺	1,0125	Cl ⁻	3,0368	0,9133	[RAR/MIL1982]	ja
Cs ⁺	1,9540	Na ⁺	0,9773	Cl ⁻	2,9313	0,9110	[RAR/MIL1982]	ja
Cs ⁺	1,8578	Na ⁺	0,9292	Cl ⁻	2,7870	0,9072	[RAR/MIL1982]	ja
Cs ⁺	1,7975	Na ⁺	0,8990	Cl ⁻	2,6965	0,9050	[RAR/MIL1982]	ja
Cs ⁺	1,7571	Na ⁺	0,8789	Cl ⁻	2,6360	0,9034	[RAR/MIL1982]	ja
Cs ⁺	1,7481	Na ⁺	0,8743	Cl ⁻	2,6224	0,9015	[RAR/MIL1982]	ja
Cs ⁺	1,7247	Na ⁺	0,8627	Cl ⁻	2,5874	0,9028	[RAR/MIL1982]	ja
Cs ⁺	1,6899	Na ⁺	0,8453	Cl ⁻	2,5352	0,9010	[RAR/MIL1982]	ja
Cs ⁺	1,6278	Na ⁺	0,8142	Cl ⁻	2,4420	0,8997	[RAR/MIL1982]	ja
Cs ⁺	1,5370	Na ⁺	0,7688	Cl ⁻	2,3058	0,8973	[RAR/MIL1982]	ja
Cs ⁺	1,4590	Na ⁺	0,7298	Cl ⁻	2,1888	0,8944	[RAR/MIL1982]	ja
Cs ⁺	1,3684	Na ⁺	0,6844	Cl ⁻	2,0528	0,8923	[RAR/MIL1982]	ja
Cs ⁺	1,2833	Na ⁺	0,6418	Cl ⁻	1,9251	0,8899	[RAR/MIL1982]	ja
Cs ⁺	1,2331	Na ⁺	0,6167	Cl ⁻	1,8498	0,8881	[RAR/MIL1982]	ja
Cs ⁺	1,0221	Na ⁺	0,5113	Cl ⁻	1,5334	0,8852	[RAR/MIL1982]	ja
Cs ⁺	0,9924	Na ⁺	0,4964	Cl ⁻	1,4888	0,8840	[RAR/MIL1982]	ja
Cs ⁺	0,9644	Na ⁺	0,4824	Cl ⁻	1,4468	0,8832	[RAR/MIL1982]	ja
Cs ⁺	0,9565	Na ⁺	0,4784	Cl ⁻	1,4349	0,8832	[RAR/MIL1982]	ja
Cs ⁺	0,8688	Na ⁺	0,4345	Cl ⁻	1,3033	0,8819	[RAR/MIL1982]	ja
Cs ⁺	0,7825	Na ⁺	0,3914	Cl ⁻	1,1739	0,8814	[RAR/MIL1982]	ja
Cs ⁺	0,6822	Na ⁺	0,3412	Cl ⁻	1,0234	0,8812	[RAR/MIL1982]	ja
Cs ⁺	0,5931	Na ⁺	0,2967	Cl ⁻	0,8898	0,8818	[RAR/MIL1982]	ja
Cs ⁺	0,5315	Na ⁺	0,2659	Cl ⁻	0,7974	0,8823	[RAR/MIL1982]	ja
Cs ⁺	0,4856	Na ⁺	0,2429	Cl ⁻	0,7285	0,8833	[RAR/MIL1982]	ja
Cs ⁺	0,0706	K ⁺	0,4295	Cl ⁻	0,5000	0,8965	[ROB1953]	ja
Cs ⁺	0,1411	K ⁺	0,8589	Cl ⁻	1,0000	0,8939	[ROB1953]	ja
Cs ⁺	0,2117	K ⁺	1,2884	Cl ⁻	1,5000	0,8990	[ROB1953]	ja
Cs ⁺	0,2822	K ⁺	1,7178	Cl ⁻	2,0000	0,9076	[ROB1953]	ja
Cs ⁺	0,3528	K ⁺	2,1473	Cl ⁻	2,5000	0,9182	[ROB1953]	ja
Cs ⁺	0,4233	K ⁺	2,5767	Cl ⁻	3,0000	0,9298	[ROB1953]	ja

Komp. 1	Konz. [mol/kg]	Komp. 2	Konz [mol/kg]	Komp. 3	Konz. [mol/kg]	ϕ	Quelle	berücksichtigt
Cs ⁺	0,4939	K ⁺	3,0062	Cl ⁻	3,5000	0,9423	[ROB1953]	ja
Cs ⁺	0,5644	K ⁺	3,4356	Cl ⁻	4,0000	0,9550	[ROB1953]	ja
Cs ⁺	0,6350	K ⁺	3,8651	Cl ⁻	4,5000	0,9684	[ROB1953]	ja
Cs ⁺	0,7055	K ⁺	4,2945	Cl ⁻	5,0000	0,9819	[ROB1953]	ja
Cs ⁺	0,1513	K ⁺	0,3488	Cl ⁻	0,5000	0,8925	[ROB1953]	ja
Cs ⁺	0,3025	K ⁺	0,6975	Cl ⁻	1,0000	0,8877	[ROB1953]	ja
Cs ⁺	0,4538	K ⁺	1,0463	Cl ⁻	1,5000	0,8912	[ROB1953]	ja
Cs ⁺	0,6050	K ⁺	1,3950	Cl ⁻	2,0000	0,8988	[ROB1953]	ja
Cs ⁺	0,7563	K ⁺	1,7438	Cl ⁻	2,5000	0,9081	[ROB1953]	ja
Cs ⁺	0,9075	K ⁺	2,0925	Cl ⁻	3,0000	0,9187	[ROB1953]	ja
Cs ⁺	1,0588	K ⁺	2,4413	Cl ⁻	3,5000	0,9301	[ROB1953]	ja
Cs ⁺	1,2100	K ⁺	2,7900	Cl ⁻	4,0000	0,9422	[ROB1953]	ja
Cs ⁺	1,3613	K ⁺	3,1388	Cl ⁻	4,5000	0,9548	[ROB1953]	ja
Cs ⁺	1,5125	K ⁺	3,4875	Cl ⁻	5,0000	0,9678	[ROB1953]	ja
Cs ⁺	0,2004	K ⁺	0,2997	Cl ⁻	0,5000	0,8899	[ROB1953]	ja
Cs ⁺	0,4007	K ⁺	0,5993	Cl ⁻	1,0000	0,8840	[ROB1953]	ja
Cs ⁺	0,6011	K ⁺	0,8990	Cl ⁻	1,5000	0,8869	[ROB1953]	ja
Cs ⁺	0,8014	K ⁺	1,1986	Cl ⁻	2,0000	0,8934	[ROB1953]	ja
Cs ⁺	1,0018	K ⁺	1,4983	Cl ⁻	2,5000	0,9022	[ROB1953]	ja
Cs ⁺	1,2021	K ⁺	1,7979	Cl ⁻	3,0000	0,9125	[ROB1953]	ja
Cs ⁺	1,4025	K ⁺	2,0976	Cl ⁻	3,5000	0,9238	[ROB1953]	ja
Cs ⁺	1,6028	K ⁺	2,3972	Cl ⁻	4,0000	0,9358	[ROB1953]	ja
Cs ⁺	1,8032	K ⁺	2,6969	Cl ⁻	4,5000	0,9483	[ROB1953]	ja
Cs ⁺	2,0035	K ⁺	2,9965	Cl ⁻	5,0000	0,9611	[ROB1953]	ja
Cs ⁺	0,3222	K ⁺	0,1779	Cl ⁻	0,5000	0,8829	[ROB1953]	ja
Cs ⁺	0,6443	K ⁺	0,3557	Cl ⁻	1,0000	0,8740	[ROB1953]	ja
Cs ⁺	0,9665	K ⁺	0,5336	Cl ⁻	1,5000	0,8759	[ROB1953]	ja
Cs ⁺	1,2886	K ⁺	0,7114	Cl ⁻	2,0000	0,8816	[ROB1953]	ja
Cs ⁺	1,6108	K ⁺	0,8893	Cl ⁻	2,5000	0,8893	[ROB1953]	ja
Cs ⁺	1,9329	K ⁺	1,0671	Cl ⁻	3,0000	0,8987	[ROB1953]	ja
Cs ⁺	2,2551	K ⁺	1,2450	Cl ⁻	3,5000	0,9090	[ROB1953]	ja
Cs ⁺	2,5772	K ⁺	1,4228	Cl ⁻	4,0000	0,9197	[ROB1953]	ja
Cs ⁺	2,8994	K ⁺	1,6007	Cl ⁻	4,5000	0,9311	[ROB1953]	ja
Cs ⁺	3,2215	K ⁺	1,7785	Cl ⁻	5,0000	0,9432	[ROB1953]	ja
Cs ⁺	0,3863	K ⁺	0,1137	Cl ⁻	0,5000	0,8786	[ROB1953]	ja
Cs ⁺	0,7726	K ⁺	0,2274	Cl ⁻	1,0000	0,8696	[ROB1953]	ja
Cs ⁺	1,1589	K ⁺	0,3411	Cl ⁻	1,5000	0,8709	[ROB1953]	ja
Cs ⁺	1,5452	K ⁺	0,4548	Cl ⁻	2,0000	0,8763	[ROB1953]	ja
Cs ⁺	1,9315	K ⁺	0,5685	Cl ⁻	2,5000	0,8837	[ROB1953]	ja
Cs ⁺	2,3178	K ⁺	0,6822	Cl ⁻	3,0000	0,8928	[ROB1953]	ja
Cs ⁺	2,7041	K ⁺	0,7959	Cl ⁻	3,5000	0,9027	[ROB1953]	ja
Cs ⁺	3,0904	K ⁺	0,9096	Cl ⁻	4,0000	0,9133	[ROB1953]	ja
Cs ⁺	3,4767	K ⁺	1,0233	Cl ⁻	4,5000	0,9244	[ROB1953]	ja
Cs ⁺	3,8630	K ⁺	1,1370	Cl ⁻	5,0000	0,9359	[ROB1953]	ja

Komp. 1	Konz. [mol/kg]	Komp. 2	Konz [mol/kg]	Komp. 3	Konz. [mol/kg]	ϕ	Quelle	berücksichtigt
Cs ⁺	0,5973	K ⁺	4,0437	Cl ⁻	4,6410	0,9765	[KIR/LUK1966]	ja
Cs ⁺	1,0019	K ⁺	3,6731	Cl ⁻	4,6750	0,9694	[KIR/LUK1966]	ja
Cs ⁺	1,3850	K ⁺	3,3210	Cl ⁻	4,7060	0,9630	[KIR/LUK1966]	ja
Cs ⁺	1,9237	K ⁺	2,8203	Cl ⁻	4,7440	0,9553	[KIR/LUK1966]	ja
Cs ⁺	2,4004	K ⁺	2,3756	Cl ⁻	4,7760	0,9489	[KIR/LUK1966]	ja
Cs ⁺	2,8290	K ⁺	1,9700	Cl ⁻	4,7990	0,9444	[KIR/LUK1966]	ja
Cs ⁺	3,3750	K ⁺	1,4540	Cl ⁻	4,8290	0,9385	[KIR/LUK1966]	ja
Cs ⁺	3,8199	K ⁺	1,0301	Cl ⁻	4,8500	0,9344	[KIR/LUK1966]	ja
Cs ⁺	4,2687	K ⁺	0,5993	Cl ⁻	4,8680	0,9310	[KIR/LUK1966]	ja
Cs ⁺	0,4771	K ⁺	3,2299	Cl ⁻	3,7070	0,9488	[KIR/LUK1966]	ja
Cs ⁺	0,7993	K ⁺	2,9307	Cl ⁻	3,7300	0,9430	[KIR/LUK1966]	ja
Cs ⁺	1,1036	K ⁺	2,6464	Cl ⁻	3,7500	0,9379	[KIR/LUK1966]	ja
Cs ⁺	1,5320	K ⁺	2,2460	Cl ⁻	3,7780	0,9310	[KIR/LUK1966]	ja
Cs ⁺	1,9094	K ⁺	1,8896	Cl ⁻	3,7990	0,9258	[KIR/LUK1966]	ja
Cs ⁺	2,2531	K ⁺	1,5689	Cl ⁻	3,8220	0,9203	[KIR/LUK1966]	ja
Cs ⁺	2,6859	K ⁺	1,1571	Cl ⁻	3,8430	0,9152	[KIR/LUK1966]	ja
Cs ⁺	3,0401	K ⁺	0,8199	Cl ⁻	3,8600	0,9112	[KIR/LUK1966]	ja
Cs ⁺	3,3989	K ⁺	0,4771	Cl ⁻	3,8760	0,9074	[KIR/LUK1966]	ja
Cs ⁺	0,3928	K ⁺	2,6592	Cl ⁻	3,0520	0,9316	[KIR/LUK1966]	ja
Cs ⁺	0,6555	K ⁺	2,4035	Cl ⁻	3,0590	0,9294	[KIR/LUK1966]	ja
Cs ⁺	0,9076	K ⁺	2,1764	Cl ⁻	3,0840	0,9219	[KIR/LUK1966]	ja
Cs ⁺	1,2595	K ⁺	1,8465	Cl ⁻	3,1060	0,9154	[KIR/LUK1966]	ja
Cs ⁺	1,5701	K ⁺	1,5539	Cl ⁻	3,1240	0,9101	[KIR/LUK1966]	ja
Cs ⁺	1,8516	K ⁺	1,2894	Cl ⁻	3,1410	0,9052	[KIR/LUK1966]	ja
Cs ⁺	2,2064	K ⁺	0,9506	Cl ⁻	3,1570	0,9006	[KIR/LUK1966]	ja
Cs ⁺	2,4991	K ⁺	0,6739	Cl ⁻	3,1730	0,8960	[KIR/LUK1966]	ja
Cs ⁺	2,7920	K ⁺	0,3920	Cl ⁻	3,1840	0,8929	[KIR/LUK1966]	ja
Cs ⁺	0,3336	K ⁺	2,2584	Cl ⁻	2,5920	0,9209	[KIR/LUK1966]	ja
Cs ⁺	0,7708	K ⁺	1,8482	Cl ⁻	2,6190	0,9114	[KIR/LUK1966]	ja
Cs ⁺	1,0693	K ⁺	1,5677	Cl ⁻	2,6370	0,9052	[KIR/LUK1966]	ja
Cs ⁺	1,3319	K ⁺	1,3181	Cl ⁻	2,6500	0,9008	[KIR/LUK1966]	ja
Cs ⁺	1,5704	K ⁺	1,0936	Cl ⁻	2,6640	0,8960	[KIR/LUK1966]	ja
Cs ⁺	1,8724	K ⁺	0,8066	Cl ⁻	2,6790	0,8910	[KIR/LUK1966]	ja
Cs ⁺	2,1194	K ⁺	0,5716	Cl ⁻	2,6910	0,8871	[KIR/LUK1966]	ja
Cs ⁺	2,3694	K ⁺	0,3326	Cl ⁻	2,7020	0,8834	[KIR/LUK1966]	ja
Cs ⁺	0,2925	K ⁺	1,9805	Cl ⁻	2,2730	0,9135	[KIR/LUK1966]	ja
Cs ⁺	0,6748	K ⁺	1,6182	Cl ⁻	2,2930	0,9055	[KIR/LUK1966]	ja
Cs ⁺	0,9355	K ⁺	1,3715	Cl ⁻	2,3070	0,9000	[KIR/LUK1966]	ja
Cs ⁺	1,1650	K ⁺	1,1530	Cl ⁻	2,3180	0,8957	[KIR/LUK1966]	ja
Cs ⁺	1,3729	K ⁺	0,9561	Cl ⁻	2,3290	0,8915	[KIR/LUK1966]	ja
Cs ⁺	1,6368	K ⁺	0,7052	Cl ⁻	2,3420	0,8866	[KIR/LUK1966]	ja
Cs ⁺	1,8532	K ⁺	0,4998	Cl ⁻	2,3530	0,8824	[KIR/LUK1966]	ja
Cs ⁺	2,0721	K ⁺	0,2909	Cl ⁻	2,3630	0,8787	[KIR/LUK1966]	ja
Cs ⁺	0,2562	K ⁺	1,7348	Cl ⁻	1,9910	0,9080	[KIR/LUK1966]	ja

Komp. 1	Konz. [mol/kg]	Komp. 2	Konz [mol/kg]	Komp. 3	Konz. [mol/kg]	ϕ	Quelle	berücksichtigt
Cs ⁺	0,5915	K ⁺	1,4185	Cl ⁻	2,0100	0,8994	[KIR/LUK1966]	ja
Cs ⁺	0,8199	K ⁺	1,2021	Cl ⁻	2,0220	0,8941	[KIR/LUK1966]	ja
Cs ⁺	1,0213	K ⁺	1,0107	Cl ⁻	2,0320	0,8897	[KIR/LUK1966]	ja
Cs ⁺	1,2038	K ⁺	0,8382	Cl ⁻	2,0420	0,8853	[KIR/LUK1966]	ja
Cs ⁺	1,4341	K ⁺	0,6179	Cl ⁻	2,0520	0,8810	[KIR/LUK1966]	ja
Cs ⁺	1,6240	K ⁺	0,4380	Cl ⁻	2,0620	0,8768	[KIR/LUK1966]	ja
Cs ⁺	1,8161	K ⁺	0,2549	Cl ⁻	2,0710	0,8729	[KIR/LUK1966]	ja
Cs ⁺	0,2029	K ⁺	0,7603	Cl ⁻	0,9632	0,8908	[BAH/LIL1978]	ja
Cs ⁺	0,4074	K ⁺	0,5683	Cl ⁻	0,9757	0,8794	[BAH/LIL1978]	ja
Cs ⁺	0,5000	K ⁺	0,4770	Cl ⁻	0,9770	0,8782	[BAH/LIL1978]	ja
Cs ⁺	0,6048	K ⁺	0,3783	Cl ⁻	0,9831	0,8728	[BAH/LIL1978]	ja
Cs ⁺	0,7972	K ⁺	0,1910	Cl ⁻	0,9882	0,8683	[BAH/LIL1978]	ja
Cs ⁺	0,4202	K ⁺	1,6694	Cl ⁻	2,0896	0,9043	[BAH/LIL1978]	ja
Cs ⁺	0,8371	K ⁺	1,2715	Cl ⁻	2,1086	0,8961	[BAH/LIL1978]	ja
Cs ⁺	1,0558	K ⁺	1,0651	Cl ⁻	2,1209	0,8909	[BAH/LIL1978]	ja
Cs ⁺	1,2613	K ⁺	0,8692	Cl ⁻	2,1305	0,8869	[BAH/LIL1978]	ja
Cs ⁺	1,7185	K ⁺	0,4382	Cl ⁻	2,1567	0,8761	[BAH/LIL1978]	ja
Cs ⁺	0,6832	K ⁺	2,7142	Cl ⁻	3,3974	0,9360	[BAH/LIL1978]	ja
Cs ⁺	1,3648	K ⁺	2,0729	Cl ⁻	3,4377	0,9250	[BAH/LIL1978]	ja
Cs ⁺	1,7227	K ⁺	1,7380	Cl ⁻	3,4607	0,9189	[BAH/LIL1978]	ja
Cs ⁺	2,0582	K ⁺	1,4185	Cl ⁻	3,4767	0,9147	[BAH/LIL1978]	ja
Cs ⁺	2,8027	K ⁺	0,7148	Cl ⁻	3,5175	0,9041	[BAH/LIL1978]	ja
Cs ⁺	0,2300	Mg ²⁺	3,7400	Cl ⁻	7,7100	2,4435	[SKR/RUM1993]	ja
Cs ⁺	0,8200	Mg ²⁺	3,7400	Cl ⁻	8,3000	2,2193	[SKR/RUM1993]	ja
Cs ⁺	1,4300	Mg ²⁺	3,6600	Cl ⁻	8,7500	2,0622	[SKR/RUM1993]	ja
Cs ⁺	2,0300	Mg ²⁺	3,5700	Cl ⁻	9,1700	1,9323	[SKR/RUM1993]	ja
Cs ⁺	2,8400	Mg ²⁺	3,4100	Cl ⁻	9,6600	1,7939	[SKR/RUM1993]	ja
Cs ⁺	5,1500	Mg ²⁺	3,1500	Cl ⁻	11,4500	1,4451	[SKR/RUM1993]	ja
Cs ⁺	5,9400	Mg ²⁺	3,0500	Cl ⁻	12,0400	1,3571	[SKR/RUM1993]	ja
Cs ⁺	6,7100	Mg ²⁺	2,9000	Cl ⁻	12,5100	1,2903	[SKR/RUM1993]	ja
Cs ⁺	7,3900	Mg ²⁺	2,7400	Cl ⁻	12,8700	1,2409	[SKR/RUM1993]	nein
Cs ⁺	0,4500	Mg ²⁺	3,2800	Cl ⁻	7,0100	2,0467	[SKR/RUM1993]	ja
Cs ⁺	1,1500	Mg ²⁺	3,2000	Cl ⁻	7,5500	1,8472	[SKR/RUM1993]	ja
Cs ⁺	1,8000	Mg ²⁺	3,1200	Cl ⁻	8,0400	1,6961	[SKR/RUM1993]	ja
Cs ⁺	2,4500	Mg ²⁺	2,9900	Cl ⁻	8,4300	1,5849	[SKR/RUM1993]	ja
Cs ⁺	3,2100	Mg ²⁺	2,8300	Cl ⁻	8,8700	1,4743	[SKR/RUM1993]	ja
Cs ⁺	3,9600	Mg ²⁺	2,6600	Cl ⁻	9,2800	1,3825	[SKR/RUM1993]	ja
Cs ⁺	4,6300	Mg ²⁺	2,4800	Cl ⁻	9,5900	1,3163	[SKR/RUM1993]	ja
Cs ⁺	5,2300	Mg ²⁺	2,3300	Cl ⁻	9,8900	1,2597	[SKR/RUM1993]	ja
Cs ⁺	5,9200	Mg ²⁺	2,1600	Cl ⁻	10,2400	1,1999	[SKR/RUM1993]	ja
Cs ⁺	6,6100	Mg ²⁺	1,9500	Cl ⁻	10,5100	1,1527	[SKR/RUM1993]	ja
Cs ⁺	7,3600	Mg ²⁺	1,7300	Cl ⁻	10,8200	1,1041	[SKR/RUM1993]	nein
Cs ⁺	8,0900	Mg ²⁺	1,4700	Cl ⁻	11,0300	1,0676	[SKR/RUM1993]	nein
Cs ⁺	8,7400	Mg ²⁺	1,1600	Cl ⁻	11,0600	1,0488	[SKR/RUM1993]	nein

Komp. 1	Konz. [mol/kg]	Komp. 2	Konz [mol/kg]	Komp. 3	Konz. [mol/kg]	ϕ	Quelle	berücksichtigt
Cs ⁺	0,4900	Mg ²⁺	2,8000	Cl ⁻	6,0900	1,6945	[SKR/RUM1993]	ja
Cs ⁺	1,1000	Mg ²⁺	2,7100	Cl ⁻	6,5200	1,5387	[SKR/RUM1993]	nein
Cs ⁺	1,7400	Mg ²⁺	2,6000	Cl ⁻	6,9400	1,4091	[SKR/RUM1993]	nein
Cs ⁺	2,3900	Mg ²⁺	2,4100	Cl ⁻	7,2100	1,3235	[SKR/RUM1993]	ja
Cs ⁺	3,1000	Mg ²⁺	2,2400	Cl ⁻	7,5800	1,2302	[SKR/RUM1993]	ja
Cs ⁺	3,8700	Mg ²⁺	1,9900	Cl ⁻	7,8500	1,1594	[SKR/RUM1993]	ja
Cs ⁺	4,5900	Mg ²⁺	1,7700	Cl ⁻	8,1300	1,0970	[SKR/RUM1993]	ja
Cs ⁺	5,3000	Mg ²⁺	1,5000	Cl ⁻	8,3000	1,0526	[SKR/RUM1993]	ja
Cs ⁺	6,0400	Mg ²⁺	1,1400	Cl ⁻	8,3200	1,0255	[SKR/RUM1993]	ja
Cs ⁺	6,6400	Mg ²⁺	0,8400	Cl ⁻	8,3200	1,0060	[SKR/RUM1993]	ja
Cs ⁺	7,2500	Mg ²⁺	0,5100	Cl ⁻	8,2700	0,9916	[SKR/RUM1993]	nein
Cs ⁺	7,7800	Mg ²⁺	0,1600	Cl ⁻	8,1000	0,9909	[SKR/RUM1993]	nein
Cs ⁺	0,4400	Mg ²⁺	1,9200	Cl ⁻	4,2800	1,3390	[SKR/RUM1993]	ja
Cs ⁺	0,9300	Mg ²⁺	1,7900	Cl ⁻	4,5100	1,2297	[SKR/RUM1993]	ja
Cs ⁺	1,5700	Mg ²⁺	1,5500	Cl ⁻	4,6700	1,1413	[SKR/RUM1993]	ja
Cs ⁺	2,1600	Mg ²⁺	1,3200	Cl ⁻	4,8000	1,0738	[SKR/RUM1993]	ja
Cs ⁺	2,8100	Mg ²⁺	1,0200	Cl ⁻	4,8500	1,0243	[SKR/RUM1993]	ja
Cs ⁺	3,4400	Mg ²⁺	0,7700	Cl ⁻	4,9800	0,9674	[SKR/RUM1993]	ja
Cs ⁺	4,0200	Mg ²⁺	0,4700	Cl ⁻	4,9600	0,9408	[SKR/RUM1993]	ja
Cs ⁺	4,5000	Mg ²⁺	0,1800	Cl ⁻	4,8600	0,9319	[SKR/RUM1993]	ja
Cs ⁺	0,1500	Mg ²⁺	0,8800	Cl ⁻	1,9100	0,9684	[SKR/RUM1993]	ja
Cs ⁺	0,6000	Mg ²⁺	0,6400	Cl ⁻	1,8800	0,9126	[SKR/RUM1993]	ja
Cs ⁺	0,8400	Mg ²⁺	0,5100	Cl ⁻	1,8600	0,8870	[SKR/RUM1993]	ja
Cs ⁺	1,0700	Mg ²⁺	0,4100	Cl ⁻	1,8900	0,8449	[SKR/RUM1993]	ja
Cs ⁺	1,4400	Mg ²⁺	0,2100	Cl ⁻	1,8600	0,8112	[SKR/RUM1993]	ja
Cs ⁺	1,6700	Mg ²⁺	0,0800	Cl ⁻	1,8300	0,7953	[SKR/RUM1993]	ja
Cs ⁺	0,4856	Na ⁺	1,5080	SO ₄ ²⁻	0,9968	0,6506	[FIL/KAL1987]	ja
Cs ⁺	0,7016	Na ⁺	1,2826	SO ₄ ²⁻	0,9921	0,6537	[FIL/KAL1987]	ja
Cs ⁺	0,9422	Na ⁺	1,0216	SO ₄ ²⁻	0,9819	0,6605	[FIL/KAL1987]	ja
Cs ⁺	1,1954	Na ⁺	0,7450	SO ₄ ²⁻	0,9702	0,6685	[FIL/KAL1987]	ja
Cs ⁺	1,4492	Na ⁺	0,4572	SO ₄ ²⁻	0,9532	0,6804	[FIL/KAL1987]	ja
Cs ⁺	1,6070	Na ⁺	0,2740	SO ₄ ²⁻	0,9405	0,6896	[FIL/KAL1987]	ja
Cs ⁺	0,3032	Na ⁺	2,1348	SO ₄ ²⁻	1,2190	0,6375	[FIL/KAL1987]	ja
Cs ⁺	0,5466	Na ⁺	1,8892	SO ₄ ²⁻	1,2179	0,6380	[FIL/KAL1987]	ja
Cs ⁺	0,8088	Na ⁺	1,6112	SO ₄ ²⁻	1,2100	0,6422	[FIL/KAL1987]	ja
Cs ⁺	1,0752	Na ⁺	1,3248	SO ₄ ²⁻	1,2000	0,6476	[FIL/KAL1987]	ja
Cs ⁺	1,2868	Na ⁺	1,0858	SO ₄ ²⁻	1,1863	0,6550	[FIL/KAL1987]	ja
Cs ⁺	1,4896	Na ⁺	0,8548	SO ₄ ²⁻	1,1722	0,6629	[FIL/KAL1987]	ja
Cs ⁺	1,7294	Na ⁺	0,5714	SO ₄ ²⁻	1,1504	0,6755	[FIL/KAL1987]	ja
Cs ⁺	1,9956	Na ⁺	0,2628	SO ₄ ²⁻	1,1292	0,6882	[FIL/KAL1987]	ja
Cs ⁺	1,0582	Na ⁺	3,2862	SO ₄ ²⁻	2,1722	0,6432	[FIL/KAL1987]	ja
Cs ⁺	1,5196	Na ⁺	2,7780	SO ₄ ²⁻	2,1488	0,6502	[FIL/KAL1987]	ja

Komp. 1	Konz. [mol/kg]	Komp. 2	Konz [mol/kg]	Komp. 3	Konz. [mol/kg]	ϕ	Quelle	berücksichtigt
Cs ⁺	2,0212	Na ⁺	2,1918	SO ₄ ²⁻	2,1065	0,6632	[FIL/KAL1987]	ja
Cs ⁺	2,5274	Na ⁺	1,5754	SO ₄ ²⁻	2,0514	0,6811	[FIL/KAL1987]	ja
Cs ⁺	3,0160	Na ⁺	0,9516	SO ₄ ²⁻	1,9838	0,7043	[FIL/KAL1987]	ja
Cs ⁺	3,3066	Na ⁺	0,5638	SO ₄ ²⁻	1,9352	0,7220	[FIL/KAL1987]	ja
Cs ⁺	0,1818	Na ⁺	3,7752	SO ₄ ²⁻	1,9785	0,6265	[FIL/KAL1987]	ja
Cs ⁺	0,5636	Na ⁺	3,3820	SO ₄ ²⁻	1,9728	0,6283	[FIL/KAL1987]	ja
Cs ⁺	0,9396	Na ⁺	2,9824	SO ₄ ²⁻	1,9610	0,6321	[FIL/KAL1987]	ja
Cs ⁺	0,9762	Na ⁺	2,9430	SO ₄ ²⁻	1,9596	0,6325	[FIL/KAL1987]	ja
Cs ⁺	1,1910	Na ⁺	2,7086	SO ₄ ²⁻	1,9498	0,6357	[FIL/KAL1987]	ja
Cs ⁺	1,4336	Na ⁺	2,4330	SO ₄ ²⁻	1,9333	0,6411	[FIL/KAL1987]	ja
Cs ⁺	1,6300	Na ⁺	2,2106	SO ₄ ²⁻	1,9203	0,6455	[FIL/KAL1987]	ja
Cs ⁺	1,7584	Na ⁺	2,0720	SO ₄ ²⁻	1,9152	0,6472	[FIL/KAL1987]	ja
Cs ⁺	2,0078	Na ⁺	1,7634	SO ₄ ²⁻	1,8856	0,6573	[FIL/KAL1987]	ja
Cs ⁺	2,1860	Na ⁺	1,5484	SO ₄ ²⁻	1,8672	0,6638	[FIL/KAL1987]	ja
Cs ⁺	2,4098	Na ⁺	1,2718	SO ₄ ²⁻	1,8408	0,6733	[FIL/KAL1987]	ja
Cs ⁺	2,5214	Na ⁺	1,1302	SO ₄ ²⁻	1,8258	0,6789	[FIL/KAL1987]	ja
Cs ⁺	2,6106	Na ⁺	1,0200	SO ₄ ²⁻	1,8153	0,6828	[FIL/KAL1987]	ja
Cs ⁺	2,7916	Na ⁺	0,7828	SO ₄ ²⁻	1,7872	0,6935	[FIL/KAL1987]	ja
Cs ⁺	3,0636	Na ⁺	0,4220	SO ₄ ²⁻	1,7428	0,7112	[FIL/KAL1987]	ja
Cs ⁺	3,2324	Na ⁺	0,1922	SO ₄ ²⁻	1,7123	0,7239	[FIL/KAL1987]	ja
Cs ⁺	3,4008	Na ⁺	3,1126	SO ₄ ²⁻	3,2567	0,7252	[FIL/KAL1987]	ja
Cs ⁺	3,8754	Na ⁺	2,5256	SO ₄ ²⁻	3,2005	0,7380	[FIL/KAL1987]	ja
Cs ⁺	4,3304	Na ⁺	1,9376	SO ₄ ²⁻	3,1340	0,7536	[FIL/KAL1987]	ja
Cs ⁺	4,7332	Na ⁺	1,3958	SO ₄ ²⁻	3,0645	0,7707	[FIL/KAL1987]	ja
Cs ⁺	5,3790	Na ⁺	0,4730	SO ₄ ²⁻	2,9260	0,8072	[FIL/KAL1987]	ja
Cs ⁺	4,9606	Na ⁺	3,2330	SO ₄ ²⁻	4,0968	0,8087	[FIL/KAL1987]	ja
Cs ⁺	5,5522	Na ⁺	2,4842	SO ₄ ²⁻	4,0182	0,8245	[FIL/KAL1987]	ja
Cs ⁺	6,0752	Na ⁺	1,7914	SO ₄ ²⁻	3,9333	0,8423	[FIL/KAL1987]	ja
Cs ⁺	2,1230	Na ⁺	4,8286	SO ₄ ²⁻	3,4758	0,7129	[FIL/KAL1987]	ja
Cs ⁺	2,5612	Na ⁺	4,3472	SO ₄ ²⁻	3,4542	0,7173	[FIL/KAL1987]	ja
Cs ⁺	2,9114	Na ⁺	3,9484	SO ₄ ²⁻	3,4299	0,7224	[FIL/KAL1987]	ja
Cs ⁺	3,1428	Na ⁺	3,6842	SO ₄ ²⁻	3,4135	0,7259	[FIL/KAL1987]	ja
Cs ⁺	3,5864	Na ⁺	3,1496	SO ₄ ²⁻	3,3680	0,7357	[FIL/KAL1987]	ja
Cs ⁺	3,9014	Na ⁺	2,7634	SO ₄ ²⁻	3,3324	0,7436	[FIL/KAL1987]	ja
Cs ⁺	4,2904	Na ⁺	2,2642	SO ₄ ²⁻	3,2773	0,7561	[FIL/KAL1987]	ja
Cs ⁺	4,4890	Na ⁺	2,0122	SO ₄ ²⁻	3,2506	0,7623	[FIL/KAL1987]	ja
Cs ⁺	4,6410	Na ⁺	1,8132	SO ₄ ²⁻	3,2271	0,7678	[FIL/KAL1987]	ja
Cs ⁺	4,9468	Na ⁺	1,3872	SO ₄ ²⁻	3,1670	0,7824	[FIL/KAL1987]	ja
Cs ⁺	5,4000	Na ⁺	0,7440	SO ₄ ²⁻	3,0720	0,8066	[FIL/KAL1987]	ja
Cs ⁺	5,6754	Na ⁺	0,3374	SO ₄ ²⁻	3,0064	0,8242	[FIL/KAL1987]	ja

Komp. 1	Konz. [mol/kg]	Komp. 2	Konz [mol/kg]	Komp. 3	Konz. [mol/kg]	ϕ	Quelle	berücksichtigt
Cs ⁺	4,5798	Na ⁺	4,0222	SO ₄ ²⁻	4,3010	0,8115	[FIL/KAL1987]	ja
Cs ⁺	4,9920	Na ⁺	3,5360	SO ₄ ²⁻	4,2640	0,8186	[FIL/KAL1987]	ja
Cs ⁺	5,5014	Na ⁺	2,9032	SO ₄ ²⁻	4,2023	0,8306	[FIL/KAL1987]	ja
Cs ⁺	5,7598	Na ⁺	2,5820	SO ₄ ²⁻	4,1709	0,8368	[FIL/KAL1987]	ja
Cs ⁺	5,9560	Na ⁺	2,3270	SO ₄ ²⁻	4,1415	0,8428	[FIL/KAL1987]	ja
Cs ⁺	6,3580	Na ⁺	1,7830	SO ₄ ²⁻	4,0705	0,8575	[FIL/KAL1987]	ja
Cs ⁺	5,2606	Na ⁺	4,6206	SO ₄ ²⁻	4,9406	0,8675	[FIL/KAL1987]	ja
Cs ⁺	5,7348	Na ⁺	4,0622	SO ₄ ²⁻	4,8985	0,8749	[FIL/KAL1987]	ja
Cs ⁺	6,3266	Na ⁺	3,3386	SO ₄ ²⁻	4,8326	0,8868	[FIL/KAL1987]	ja
Cs ⁺	6,6310	Na ⁺	2,9726	SO ₄ ²⁻	4,8018	0,8925	[FIL/KAL1987]	ja
Cs ⁺	6,8654	Na ⁺	2,6822	SO ₄ ²⁻	4,7738	0,8978	[FIL/KAL1987]	ja
Cs ⁺	7,3284	Na ⁺	2,0552	SO ₄ ²⁻	4,6918	0,9135	[FIL/KAL1987]	ja
Cs ⁺	7,1638	Na ⁺	3,7804	SO ₄ ²⁻	5,4721	0,9471	[FIL/KAL1987]	ja
Cs ⁺	7,5384	Na ⁺	3,3794	SO ₄ ²⁻	5,4589	0,9494	[FIL/KAL1987]	ja
Cs ⁺	7,8004	Na ⁺	3,0476	SO ₄ ²⁻	5,4240	0,9555	[FIL/KAL1987]	ja
Cs ⁺	8,3124	Na ⁺	2,3312	SO ₄ ²⁻	5,3218	0,9739	[FIL/KAL1987]	ja
Cs ⁺	1,5678	K ⁺	0,2984	SO ₄ ²⁻	0,9331	0,6950	[FIL/KAL1987]	ja
Cs ⁺	1,4834	K ⁺	0,3914	SO ₄ ²⁻	0,9374	0,6919	[FIL/KAL1987]	ja
Cs ⁺	1,3134	K ⁺	0,5720	SO ₄ ²⁻	0,9427	0,6880	[FIL/KAL1987]	ja
Cs ⁺	1,2028	K ⁺	0,6914	SO ₄ ²⁻	0,9471	0,6848	[FIL/KAL1987]	ja
Cs ⁺	2,0588	K ⁺	0,1652	SO ₄ ²⁻	1,1120	0,6988	[FIL/KAL1987]	ja
Cs ⁺	1,8926	K ⁺	0,3510	SO ₄ ²⁻	1,1218	0,6927	[FIL/KAL1987]	ja
Cs ⁺	1,6886	K ⁺	0,5688	SO ₄ ²⁻	1,1287	0,6885	[FIL/KAL1987]	ja
Cs ⁺	1,5812	K ⁺	0,6878	SO ₄ ²⁻	1,1345	0,6850	[FIL/KAL1987]	ja
Cs ⁺	1,4156	K ⁺	0,8706	SO ₄ ²⁻	1,1431	0,6798	[FIL/KAL1987]	ja
Cs ⁺	1,3026	K ⁺	0,9912	SO ₄ ²⁻	1,1469	0,6775	[FIL/KAL1987]	ja
Cs ⁺	1,1586	K ⁺	1,1496	SO ₄ ²⁻	1,1541	0,6733	[FIL/KAL1987]	ja
Cs ⁺	5,5274	K ⁺	0,2048	SO ₄ ²⁻	2,8661	0,8241	[FIL/KAL1987]	ja
Cs ⁺	5,4260	K ⁺	0,3250	SO ₄ ²⁻	2,8755	0,8214	[FIL/KAL1987]	ja
Cs ⁺	5,3704	K ⁺	0,3934	SO ₄ ²⁻	2,8819	0,8196	[FIL/KAL1987]	ja
Cs ⁺	5,1874	K ⁺	0,6204	SO ₄ ²⁻	2,9039	0,8133	[FIL/KAL1987]	ja
Cs ⁺	5,1396	K ⁺	0,6764	SO ₄ ²⁻	2,9080	0,8122	[FIL/KAL1987]	ja
Cs ⁺	5,0684	K ⁺	0,7654	SO ₄ ²⁻	2,9169	0,8097	[FIL/KAL1987]	ja
Cs ⁺	4,9556	K ⁺	0,9012	SO ₄ ²⁻	2,9284	0,8065	[FIL/KAL1987]	ja
Cs ⁺	6,9784	K ⁺	0,4178	SO ₄ ²⁻	3,6981	0,8959	[FIL/KAL1987]	ja
Cs ⁺	6,9064	K ⁺	0,5060	SO ₄ ²⁻	3,7062	0,8939	[FIL/KAL1987]	ja
Cs ⁺	6,6712	K ⁺	0,7978	SO ₄ ²⁻	3,7345	0,8871	[FIL/KAL1987]	ja
Cs ⁺	6,6136	K ⁺	0,8704	SO ₄ ²⁻	3,7420	0,8854	[FIL/KAL1987]	ja

Tab. 8.25 Potentiometrische Daten zur Bestimmung ternärer Pitzerparameter

Komp. 1	Konz. [mol/kg]	Komp. 2	Konz. [mol/kg]	Komp. 3	Konz. [mol/kg]	$\gamma_{\pm}(\text{CsCl})$	Quelle	berücksichtigt
Cs ⁺	0,0045	Cl ⁻	0,0037	SO ₄ ²⁻	0,0004	0,9455	[HU/TAN2007]	ja
Cs ⁺	0,0091	Cl ⁻	0,0075	SO ₄ ²⁻	0,0008	0,9024	[HU/TAN2007]	ja
Cs ⁺	0,0459	Cl ⁻	0,0375	SO ₄ ²⁻	0,0042	0,8171	[HU/TAN2007]	ja
Cs ⁺	0,0916	Cl ⁻	0,0750	SO ₄ ²⁻	0,0083	0,7562	[HU/TAN2007]	ja
Cs ⁺	0,1834	Cl ⁻	0,1500	SO ₄ ²⁻	0,0167	0,6876	[HU/TAN2007]	ja
Cs ⁺	0,3666	Cl ⁻	0,3000	SO ₄ ²⁻	0,0333	0,6181	[HU/TAN2007]	ja
Cs ⁺	0,5500	Cl ⁻	0,4500	SO ₄ ²⁻	0,0500	0,5834	[HU/TAN2007]	ja
Cs ⁺	0,7334	Cl ⁻	0,6000	SO ₄ ²⁻	0,0667	0,5556	[HU/TAN2007]	ja
Cs ⁺	0,9166	Cl ⁻	0,7500	SO ₄ ²⁻	0,0833	0,5273	[HU/TAN2007]	ja
Cs ⁺	0,0041	Cl ⁻	0,0025	SO ₄ ²⁻	0,0008	0,9583	[HU/TAN2007]	ja
Cs ⁺	0,0084	Cl ⁻	0,0050	SO ₄ ²⁻	0,0017	0,9038	[HU/TAN2007]	ja
Cs ⁺	0,0416	Cl ⁻	0,0250	SO ₄ ²⁻	0,0083	0,7994	[HU/TAN2007]	ja
Cs ⁺	0,0833	Cl ⁻	0,0501	SO ₄ ²⁻	0,0166	0,7468	[HU/TAN2007]	ja
Cs ⁺	0,1666	Cl ⁻	0,1000	SO ₄ ²⁻	0,0333	0,6836	[HU/TAN2007]	ja
Cs ⁺	0,3332	Cl ⁻	0,2000	SO ₄ ²⁻	0,0666	0,6180	[HU/TAN2007]	ja
Cs ⁺	0,5000	Cl ⁻	0,3000	SO ₄ ²⁻	0,1000	0,5732	[HU/TAN2007]	ja
Cs ⁺	0,6666	Cl ⁻	0,4000	SO ₄ ²⁻	0,1333	0,5427	[HU/TAN2007]	ja
Cs ⁺	0,8332	Cl ⁻	0,5000	SO ₄ ²⁻	0,1666	0,5181	[HU/TAN2007]	ja
Cs ⁺	0,0037	Cl ⁻	0,0013	SO ₄ ²⁻	0,0012	0,9584	[HU/TAN2007]	ja
Cs ⁺	0,0075	Cl ⁻	0,0025	SO ₄ ²⁻	0,0025	0,9050	[HU/TAN2007]	ja
Cs ⁺	0,0375	Cl ⁻	0,0125	SO ₄ ²⁻	0,0125	0,7937	[HU/TAN2007]	ja
Cs ⁺	0,0750	Cl ⁻	0,0250	SO ₄ ²⁻	0,0250	0,7377	[HU/TAN2007]	ja
Cs ⁺	0,1500	Cl ⁻	0,0500	SO ₄ ²⁻	0,0500	0,6750	[HU/TAN2007]	ja
Cs ⁺	0,3000	Cl ⁻	0,1000	SO ₄ ²⁻	0,1000	0,6103	[HU/TAN2007]	ja
Cs ⁺	0,4500	Cl ⁻	0,1500	SO ₄ ²⁻	0,1500	0,5660	[HU/TAN2007]	ja
Cs ⁺	0,6000	Cl ⁻	0,2000	SO ₄ ²⁻	0,2000	0,5308	[HU/TAN2007]	ja
Cs ⁺	0,7500	Cl ⁻	0,2500	SO ₄ ²⁻	0,2500	0,5018	[HU/TAN2007]	ja

Tab. 8.26 Löslichkeitsdaten zur Bestimmung ternärer Pitzerparameter

Komp. 1	Konz. [mol/kg]	Komp. 2	Konz. [mol/kg]	Komp. 3	Konz. [mol/kg]	BK	Quelle	berücksichtigt
Cs ⁺	12,0638	Na ⁺	0,7364	Cl ⁻	12,8002	Mischkristalle	[CHO/ROM1983]	nein
Cs ⁺	10,9860	Na ⁺	1,5080	Cl ⁻	12,4940	Mischkristalle	[CHO/ROM1983]	nein
Cs ⁺	10,9855	Na ⁺	2,3349	Cl ⁻	13,3204	Mischkristalle	[CHO/ROM1983]	nein
Cs ⁺	8,9183	Na ⁺	2,9853	Cl ⁻	11,9036	Mischkristalle	[CHO/ROM1983]	nein
Cs ⁺	7,8578	Na ⁺	3,0193	Cl ⁻	10,8770	Mischkristalle	[CHO/ROM1983]	nein
Cs ⁺	7,6280	Na ⁺	3,8420	Cl ⁻	11,4700	Mischkristalle	[CHO/ROM1983]	nein
Cs ⁺	6,6995	Na ⁺	3,9738	Cl ⁻	10,6733	Mischkristalle	[CHO/ROM1983]	nein
Cs ⁺	6,7053	Na ⁺	4,4884	Cl ⁻	11,1937	Mischkristalle	[CHO/ROM1983]	nein
Cs ⁺	5,9898	Na ⁺	4,6730	Cl ⁻	10,6628	Mischkristalle	[CHO/ROM1983]	nein
Cs ⁺	5,9370	Na ⁺	4,4546	Cl ⁻	10,3916	Mischkristalle	[CHO/ROM1983]	nein
Cs ⁺	5,9898	Na ⁺	4,6730	Cl ⁻	10,6628	CsCl.2NaCl.2H2O	[CHO/ROM1983]	nein
Cs ⁺	5,9370	Na ⁺	4,4546	Cl ⁻	10,3916	CsCl.2NaCl.2H2O	[CHO/ROM1983]	nein
Cs ⁺	5,9847	Na ⁺	4,8938	Cl ⁻	10,8785	CsCl.2NaCl.2H2O	[CHO/ROM1983]	nein
Cs ⁺	5,7953	Na ⁺	5,0648	Cl ⁻	10,8601	CsCl.2NaCl.2H2O	[CHO/ROM1983]	nein
Cs ⁺	5,4984	Na ⁺	4,8888	Cl ⁻	10,3872	CsCl.2NaCl.2H2O	[CHO/ROM1983]	nein
Cs ⁺	5,2632	Na ⁺	4,7797	Cl ⁻	10,0429	CsCl.2NaCl.2H2O	[CHO/ROM1983]	nein
Cs ⁺	5,7953	Na ⁺	5,0648	Cl ⁻	10,8601	Halit	[CHO/ROM1983]	nein
Cs ⁺	5,4984	Na ⁺	4,8888	Cl ⁻	10,3872	Halit	[CHO/ROM1983]	nein
Cs ⁺	5,2632	Na ⁺	4,7797	Cl ⁻	10,0429	Halit	[CHO/ROM1983]	nein
Cs ⁺	0,7059	Na ⁺	5,3275	Cl ⁻	6,0335	Halit	[PLY/TUL1957a]	nein
Cs ⁺	3,0086	Na ⁺	5,1977	Cl ⁻	8,2062	Halit	[PLY/TUL1957a]	ja
Cs ⁺	5,4075	Na ⁺	4,6143	Cl ⁻	10,0218	Halit	[PLY/TUL1957a]	ja
Cs ⁺	5,4993	Na ⁺	4,4723	Cl ⁻	9,9716	Halit	[PLY/TUL1957a]	ja
Cs ⁺	5,4868	Na ⁺	4,4674	Cl ⁻	9,9542	Halit	[PLY/TUL1957a]	ja
Cs ⁺	5,4868	Na ⁺	4,4674	Cl ⁻	9,9542	Mischkristalle	[PLY/TUL1957a]	nein
Cs ⁺	6,9056	Na ⁺	3,3802	Cl ⁻	10,2857	Mischkristalle	[PLY/TUL1957a]	nein
Cs ⁺	8,5759	Na ⁺	1,2844	Cl ⁻	9,8603	Mischkristalle	[PLY/TUL1957a]	nein
Cs ⁺	10,5427	Na ⁺	0,7721	Cl ⁻	11,3148	Mischkristalle	[PLY/TUL1957a]	nein
Cs ⁺	10,9289	Na ⁺	0,4760	Cl ⁻	11,4049	Mischkristalle	[PLY/TUL1957a]	nein
Cs ⁺	11,1552	Na ⁺	0,3072	Cl ⁻	11,4625	Mischkristalle	[PLY/TUL1957a]	nein
Cs ⁺	0,6600	Na ⁺	5,8240	Cl ⁻	6,4840	Halit	[CHO/LEE1983]	ja
Cs ⁺	1,4849	Na ⁺	5,6138	Cl ⁻	7,0987	Halit	[CHO/LEE1983]	ja
Cs ⁺	2,5456	Na ⁺	5,2679	Cl ⁻	7,8135	Halit	[CHO/LEE1983]	ja
Cs ⁺	3,9598	Na ⁺	4,7663	Cl ⁻	8,7261	Halit	[CHO/LEE1983]	ja
Cs ⁺	6,0123	Na ⁺	4,2990	Cl ⁻	10,3113	Halit	[ARK/KAS1970b]	ja
Cs ⁺	6,0123	Na ⁺	4,2990	Cl ⁻	10,3113	Mischkristalle	[ARK/KAS1970b]	nein
Cs ⁺	9,5785	Na ⁺	1,4540	Cl ⁻	11,0325	Mischkristalle	[BAL/KET1975]	nein
Cs ⁺	9,0978	Na ⁺	1,6737	Cl ⁻	10,7715	Mischkristalle	[BAL/KET1975]	nein
Cs ⁺	8,1082	Na ⁺	2,8829	Cl ⁻	10,9911	Mischkristalle	[BAL/KET1975]	nein
Cs ⁺	7,5261	Na ⁺	3,0954	Cl ⁻	10,6215	Mischkristalle	[BAL/KET1975]	nein
Cs ⁺	7,3425	Na ⁺	3,4405	Cl ⁻	10,7830	Mischkristalle	[BAL/KET1975]	nein
Cs ⁺	6,8503	Na ⁺	3,7600	Cl ⁻	10,6102	Mischkristalle	[BAL/KET1975]	nein
Cs ⁺	6,3489	Na ⁺	4,1531	Cl ⁻	10,5020	Mischkristalle	[BAL/KET1975]	nein
Cs ⁺	6,0456	Na ⁺	4,0808	Cl ⁻	10,1264	Mischkristalle	[BAL/KET1975]	nein
Cs ⁺	4,9230	Na ⁺	4,6016	Cl ⁻	9,5246	Halit	[BAL/KET1975]	ja
Cs ⁺	4,3460	Na ⁺	4,6323	Cl ⁻	8,9783	Halit	[BAL/KET1975]	ja
Cs ⁺	3,7681	Na ⁺	4,6512	Cl ⁻	8,4192	Halit	[BAL/KET1975]	ja
Cs ⁺	3,0439	Na ⁺	5,0399	Cl ⁻	8,0838	Halit	[BAL/KET1975]	ja
Cs ⁺	2,3318	Na ⁺	5,2767	Cl ⁻	7,6085	Halit	[BAL/KET1975]	ja

Komp. 1	Konz. [mol/kg]	Komp. 2	Konz. [mol/kg]	Komp. 3	Konz. [mol/kg]	BK	Quelle	berücksichtigt
Cs ⁺	1,7562	Na ⁺	5,3703	Cl ⁻	7,1265	Halit	[BAL/KET1975]	ja
Cs ⁺	1,0547	Na ⁺	5,6434	Cl ⁻	6,6981	Halit	[BAL/KET1975]	ja
Cs ⁺	0,6480	Na ⁺	5,9110	Cl ⁻	6,5590	Halit	[BAL/KET1975]	ja
Cs ⁺	1,7784	K ⁺	4,0523	Cl ⁻	5,8307	Mischkristalle	[MER/GON1969]	nein
Cs ⁺	3,5336	K ⁺	3,5195	Cl ⁻	7,0532	Mischkristalle	[MER/GON1969]	nein
Cs ⁺	6,6703	K ⁺	2,6588	Cl ⁻	9,3291	Mischkristalle	[MER/GON1969]	nein
Cs ⁺	9,8363	K ⁺	2,1010	Cl ⁻	11,9373	Mischkristalle	[MER/GON1969]	nein
Cs ⁺	10,7283	K ⁺	1,7175	Cl ⁻	12,4458	Mischkristalle	[MER/GON1969]	nein
Cs ⁺	10,6576	K ⁺	1,6776	Cl ⁻	12,3352	Mischkristalle	[MER/GON1969]	nein
Cs ⁺	10,6566	K ⁺	1,7060	Cl ⁻	12,3627	Mischkristalle	[MER/GON1969]	nein
Cs ⁺	10,4930	K ⁺	1,6799	Cl ⁻	12,1729	Mischkristalle	[MER/GON1969]	nein
Cs ⁺	10,7069	K ⁺	1,2561	Cl ⁻	11,9630	Mischkristalle	[MER/GON1969]	nein
Cs ⁺	10,5100	K ⁺	1,5076	Cl ⁻	12,0176	Mischkristalle	[KIR/TRU1968]	nein
Cs ⁺	10,4536	K ⁺	1,6796	Cl ⁻	12,1332	Mischkristalle	[KIR/TRU1968]	nein
Cs ⁺	8,7426	K ⁺	1,9112	Cl ⁻	10,6538	Mischkristalle	[KIR/TRU1968]	nein
Cs ⁺	5,4100	K ⁺	2,7156	Cl ⁻	8,1256	Mischkristalle	[KIR/TRU1968]	nein
Cs ⁺	3,7666	K ⁺	3,2464	Cl ⁻	7,0131	Mischkristalle	[KIR/TRU1968]	nein
Cs ⁺	2,7129	K ⁺	3,6667	Cl ⁻	6,3796	Mischkristalle	[KIR/TRU1968]	nein
Cs ⁺	1,9222	K ⁺	3,9503	Cl ⁻	5,8725	Mischkristalle	[KIR/TRU1968]	nein
Cs ⁺	1,2186	K ⁺	4,2198	Cl ⁻	5,4384	Mischkristalle	[KIR/TRU1968]	nein
Cs ⁺	0,5511	K ⁺	4,5783	Cl ⁻	5,1294	Mischkristalle	[KIR/TRU1968]	nein
Cs ⁺	0,2583	K ⁺	4,6408	Cl ⁻	4,8991	Mischkristalle	[KIR/TRU1968]	nein
Cs ⁺	11,0867	K ⁺	1,6857	Cl ⁻	12,7725	Mischkristalle	[ARK/KAS1984]	nein
Cs ⁺	10,7659	Mg ²⁺	0,6583	Cl ⁻	12,0826	CsCl(cr)	[SHE/VAI1967]	nein
Cs ⁺	10,6468	Mg ²⁺	1,5436	Cl ⁻	13,7341	CsCl(cr)	[SHE/VAI1967]	nein
Cs ⁺	7,7284	Mg ²⁺	3,2397	Cl ⁻	14,2078	CsCl(cr)	[SHE/VAI1967]	nein
Cs ⁺	7,7284	Mg ²⁺	3,2397	Cl ⁻	14,2078	CsCl.MgCl2.6H2O	[SHE/VAI1967]	nein
Cs ⁺	6,6941	Mg ²⁺	3,6640	Cl ⁻	14,0220	CsCl.MgCl2.6H2O	[SHE/VAI1967]	nein
Cs ⁺	3,6782	Mg ²⁺	3,8861	Cl ⁻	11,4505	CsCl.MgCl2.6H2O	[SHE/VAI1967]	nein
Cs ⁺	0,1015	Mg ²⁺	5,7876	Cl ⁻	11,6767	CsCl.MgCl2.6H2O	[SHE/VAI1967]	nein
Cs ⁺	0,1015	Mg ²⁺	5,7876	Cl ⁻	11,6767	Bischofit	[SHE/VAI1967]	nein
Cs ⁺	3,9800	Mg ²⁺	3,0807	Cl ⁻	10,1414	CsCl(cr)	[DAN/BUS1937]	nein
Cs ⁺	3,9800	Mg ²⁺	3,0807	Cl ⁻	10,1414	CsCl.MgCl2.6H2O	[DAN/BUS1937]	nein
Cs ⁺	2,1981	Mg ²⁺	3,5969	Cl ⁻	9,3920	CsCl.MgCl2.6H2O	[DAN/BUS1937]	nein
Cs ⁺	0,1832	Mg ²⁺	4,8847	Cl ⁻	9,9527	CsCl.MgCl2.6H2O	[DAN/BUS1937]	nein
Cs ⁺	0,0555	Mg ²⁺	5,8173	Cl ⁻	11,6901	CsCl.MgCl2.6H2O	[DAN/BUS1937]	nein
Cs ⁺	0,0555	Mg ²⁺	5,8173	Cl ⁻	11,6901	Bischofit	[DAN/BUS1937]	nein
Cs ⁺	9,7830	Mg ²⁺	0,4910	Cl ⁻	10,7650	CsCl(cr)	[SKR/RUM1993]	nein
Cs ⁺	8,8210	Mg ²⁺	1,4320	Cl ⁻	11,6850	CsCl(cr)	[SKR/RUM1993]	nein
Cs ⁺	8,0520	Mg ²⁺	1,8030	Cl ⁻	11,6580	CsCl(cr)	[SKR/RUM1993]	nein
Cs ⁺	7,5630	Mg ²⁺	2,5990	Cl ⁻	12,7610	CsCl(cr)	[SKR/RUM1993]	nein
Cs ⁺	7,3540	Mg ²⁺	3,1650	Cl ⁻	13,6840	CsCl(cr)	[SKR/RUM1993]	nein
Cs ⁺	7,3540	Mg ²⁺	3,1650	Cl ⁻	13,6840	CsCl.MgCl2.6H2O	[SKR/RUM1993]	nein
Cs ⁺	7,0020	Mg ²⁺	3,1610	Cl ⁻	13,3240	CsCl.MgCl2.6H2O	[SKR/RUM1993]	nein
Cs ⁺	4,8950	Mg ²⁺	3,1640	Cl ⁻	11,2230	CsCl.MgCl2.6H2O	[SKR/RUM1993]	nein
Cs ⁺	3,0040	Mg ²⁺	3,3820	Cl ⁻	9,7680	CsCl.MgCl2.6H2O	[SKR/RUM1993]	nein
Cs ⁺	1,8820	Mg ²⁺	3,6620	Cl ⁻	9,2060	CsCl.MgCl2.6H2O	[SKR/RUM1993]	nein
Cs ⁺	0,9930	Mg ²⁺	3,9350	Cl ⁻	8,8630	CsCl.MgCl2.6H2O	[SKR/RUM1993]	nein
Cs ⁺	0,3140	Mg ²⁺	4,7920	Cl ⁻	9,8980	CsCl.MgCl2.6H2O	[SKR/RUM1993]	nein
Cs ⁺	0,0890	Mg ²⁺	5,4130	Cl ⁻	10,9150	CsCl.MgCl2.6H2O	[SKR/RUM1993]	nein
Cs ⁺	0,0000	Ca ²⁺	7,2099	Cl ⁻	14,4197	Antarcticit	[PLY/TUL1957b]	nein
Cs ⁺	0,0000	Ca ²⁺	7,2099	Cl ⁻	14,4197	CsCl.CaCl2	[PLY/TUL1957b]	nein

Komp. 1	Konz. [mol/kg]	Komp. 2	Konz. [mol/kg]	Komp. 3	Konz. [mol/kg]	BK	Quelle	berücksichtigt
Cs ⁺	0,0000	Ca ²⁺	7,0997	Cl ⁻	14,1993	CsCl.CaCl ₂	[PLY/TUL1957b]	nein
Cs ⁺	0,0448	Ca ²⁺	6,7431	Cl ⁻	13,5310	CsCl.CaCl ₂	[PLY/TUL1957b]	nein
Cs ⁺	0,1292	Ca ²⁺	6,4774	Cl ⁻	13,0840	CsCl.CaCl ₂	[PLY/TUL1957b]	nein
Cs ⁺	0,2041	Ca ²⁺	6,2392	Cl ⁻	12,6826	CsCl.CaCl ₂	[PLY/TUL1957b]	nein
Cs ⁺	0,3214	Ca ²⁺	6,1777	Cl ⁻	12,6768	CsCl.CaCl ₂	[PLY/TUL1957b]	nein
Cs ⁺	0,5388	Ca ²⁺	6,1992	Cl ⁻	12,9372	CsCl.CaCl ₂	[PLY/TUL1957b]	nein
Cs ⁺	0,5388	Ca ²⁺	6,1992	Cl ⁻	12,9372	2CsCl.CaCl ₂ .2H ₂ O	[PLY/TUL1957b]	nein
Cs ⁺	0,6892	Ca ²⁺	6,0541	Cl ⁻	12,7975	2CsCl.CaCl ₂ .2H ₂ O	[PLY/TUL1957b]	nein
Cs ⁺	1,0473	Ca ²⁺	5,8132	Cl ⁻	12,6737	2CsCl.CaCl ₂ .2H ₂ O	[PLY/TUL1957b]	nein
Cs ⁺	1,2575	Ca ²⁺	5,5694	Cl ⁻	12,3963	2CsCl.CaCl ₂ .2H ₂ O	[PLY/TUL1957b]	nein
Cs ⁺	1,6781	Ca ²⁺	5,2137	Cl ⁻	12,1054	2CsCl.CaCl ₂ .2H ₂ O	[PLY/TUL1957b]	nein
Cs ⁺	2,1131	Ca ²⁺	4,7624	Cl ⁻	11,6378	2CsCl.CaCl ₂ .2H ₂ O	[PLY/TUL1957b]	nein
Cs ⁺	2,7474	Ca ²⁺	4,5344	Cl ⁻	11,8162	2CsCl.CaCl ₂ .2H ₂ O	[PLY/TUL1957b]	nein
Cs ⁺	3,2994	Ca ²⁺	4,0667	Cl ⁻	11,4328	2CsCl.CaCl ₂ .2H ₂ O	[PLY/TUL1957b]	nein
Cs ⁺	4,8185	Ca ²⁺	3,6898	Cl ⁻	12,1980	2CsCl.CaCl ₂ .2H ₂ O	[PLY/TUL1957b]	nein
Cs ⁺	5,8839	Ca ²⁺	3,2399	Cl ⁻	12,3637	2CsCl.CaCl ₂ .2H ₂ O	[PLY/TUL1957b]	nein
Cs ⁺	6,6176	Ca ²⁺	3,0189	Cl ⁻	12,6554	2CsCl.CaCl ₂ .2H ₂ O	[PLY/TUL1957b]	nein
Cs ⁺	7,1892	Ca ²⁺	2,7571	Cl ⁻	12,7033	2CsCl.CaCl ₂ .2H ₂ O	[PLY/TUL1957b]	nein
Cs ⁺	8,0600	Ca ²⁺	2,7840	Cl ⁻	13,6281	2CsCl.CaCl ₂ .2H ₂ O	[PLY/TUL1957b]	nein
Cs ⁺	8,0600	Ca ²⁺	2,7840	Cl ⁻	13,6281	5CsCl.CaCl ₂	[PLY/TUL1957b]	nein
Cs ⁺	8,1550	Ca ²⁺	2,7429	Cl ⁻	13,6408	5CsCl.CaCl ₂	[PLY/TUL1957b]	nein
Cs ⁺	8,2318	Ca ²⁺	2,3014	Cl ⁻	12,8345	5CsCl.CaCl ₂	[PLY/TUL1957b]	nein
Cs ⁺	8,8861	Ca ²⁺	2,0276	Cl ⁻	12,9414	5CsCl.CaCl ₂	[PLY/TUL1957b]	nein
Cs ⁺	9,0544	Ca ²⁺	1,9403	Cl ⁻	12,9350	5CsCl.CaCl ₂	[PLY/TUL1957b]	nein
Cs ⁺	9,5952	Ca ²⁺	1,7085	Cl ⁻	13,0123	5CsCl.CaCl ₂	[PLY/TUL1957b]	nein
Cs ⁺	9,5952	Ca ²⁺	1,7085	Cl ⁻	13,0123	CsCl(cr)	[PLY/TUL1957b]	ja
Cs ⁺	10,1252	Ca ²⁺	1,3666	Cl ⁻	12,8584	CsCl(cr)	[PLY/TUL1957b]	ja
Cs ⁺	10,8741	Ca ²⁺	0,3858	Cl ⁻	11,6457	CsCl(cr)	[PLY/TUL1957b]	ja
Cs ⁺	8,8591	Na ⁺	4,7625	SO ₄ ²⁻	6,8108	Cs ₂ SO ₄ (cr)	[POL/PLY1974]	ja
Cs ⁺	3,5139	Na ⁺	6,6103	SO ₄ ²⁻	5,0621	Na ₂ SO ₄	[POL/PLY1974]	ja
Cs ⁺	8,8591	Na ⁺	4,7625	SO ₄ ²⁻	6,8108	Na ₂ SO ₄	[POL/PLY1974]	ja
Cs ⁺	3,5139	Na ⁺	6,6103	SO ₄ ²⁻	5,0621	Mirabilit	[POL/PLY1974]	ja
Cs ⁺	8,9225	Na ⁺	4,7600	SO ₄ ²⁻	6,8412	Mirabilit	[SHE/USH1969]	nein
Cs ⁺	8,9225	Na ⁺	4,7600	SO ₄ ²⁻	6,8412	Cs ₂ SO ₄ (cr)	[SHE/USH1969]	ja
Cs ⁺	0,0000	Na ⁺	3,9060	SO ₄ ²⁻	1,9530	Mirabilit	[FIL/KAL1987]	ja
Cs ⁺	0,3600	Na ⁺	4,1600	SO ₄ ²⁻	2,2600	Mirabilit	[FIL/KAL1987]	ja
Cs ⁺	0,7800	Na ⁺	4,3700	SO ₄ ²⁻	2,5750	Mirabilit	[FIL/KAL1987]	ja
Cs ⁺	1,2720	Na ⁺	4,6380	SO ₄ ²⁻	2,9550	Mirabilit	[FIL/KAL1987]	ja
Cs ⁺	1,8620	Na ⁺	4,9380	SO ₄ ²⁻	3,4000	Mirabilit	[FIL/KAL1987]	ja
Cs ⁺	3,1140	Na ⁺	5,6920	SO ₄ ²⁻	4,4030	Mirabilit	[FIL/KAL1987]	ja
Cs ⁺	3,4400	Na ⁺	6,1020	SO ₄ ²⁻	4,7710	Mirabilit	[FIL/KAL1987]	ja
Cs ⁺	3,4400	Na ⁺	6,1020	SO ₄ ²⁻	4,7710	Na ₂ SO ₄	[FIL/KAL1987]	ja
Cs ⁺	3,7680	Na ⁺	6,1140	SO ₄ ²⁻	4,9410	Na ₂ SO ₄	[FIL/KAL1987]	ja
Cs ⁺	4,9600	Na ⁺	5,8920	SO ₄ ²⁻	5,4260	Na ₂ SO ₄	[FIL/KAL1987]	ja
Cs ⁺	5,8020	Na ⁺	5,7400	SO ₄ ²⁻	5,7710	Na ₂ SO ₄	[FIL/KAL1987]	ja
Cs ⁺	6,6320	Na ⁺	5,5000	SO ₄ ²⁻	6,0660	Na ₂ SO ₄	[FIL/KAL1987]	ja
Cs ⁺	7,5360	Na ⁺	5,3820	SO ₄ ²⁻	6,4590	Na ₂ SO ₄	[FIL/KAL1987]	ja
Cs ⁺	8,8820	Na ⁺	4,6820	SO ₄ ²⁻	6,7820	Na ₂ SO ₄	[FIL/KAL1987]	ja
Cs ⁺	8,8820	Na ⁺	4,6820	SO ₄ ²⁻	6,7820	Cs ₂ SO ₄ (cr)	[FIL/KAL1987]	ja
Cs ⁺	9,0380	Na ⁺	4,0540	SO ₄ ²⁻	6,5460	Cs ₂ SO ₄ (cr)	[FIL/KAL1987]	ja
Cs ⁺	9,1760	Na ⁺	3,4120	SO ₄ ²⁻	6,2940	Cs ₂ SO ₄ (cr)	[FIL/KAL1987]	ja
Cs ⁺	9,5220	Na ⁺	2,1340	SO ₄ ²⁻	5,8280	Cs ₂ SO ₄ (cr)	[FIL/KAL1987]	ja

Komp. 1	Konz. [mol/kg]	Komp. 2	Konz. [mol/kg]	Komp. 3	Konz. [mol/kg]	BK	Quelle	berücksichtigt
Cs ⁺	9,8840	Na ⁺	0,8540	SO ₄ ²⁻	5,3690	Cs ₂ SO ₄ (cr)	[FIL/KAL1987]	ja
Cs ⁺	10,0340	Na ⁺	0,0000	SO ₄ ²⁻	5,0170	Cs ₂ SO ₄ (cr)	[FIL/KAL1987]	ja
Cs ⁺	8,9071	Na ⁺	4,7502	SO ₄ ²⁻	6,8286	Na ₂ SO ₄	[FOO1911]	ja
Cs ⁺	8,9273	Na ⁺	4,8462	SO ₄ ²⁻	6,8868	Na ₂ SO ₄	[FOO1911]	ja
Cs ⁺	8,9253	Na ⁺	4,6672	SO ₄ ²⁻	6,7962	Na ₂ SO ₄	[FOO1911]	ja
Cs ⁺	8,9071	Na ⁺	4,7502	SO ₄ ²⁻	6,8286	Cs ₂ SO ₄ (cr)	[FOO1911]	ja
Cs ⁺	8,9273	Na ⁺	4,8462	SO ₄ ²⁻	6,8868	Cs ₂ SO ₄ (cr)	[FOO1911]	ja
Cs ⁺	8,9253	Na ⁺	4,6672	SO ₄ ²⁻	6,7962	Cs ₂ SO ₄ (cr)	[FOO1911]	ja
Cs ⁺	8,8591	Na ⁺	4,7625	SO ₄ ²⁻	6,8108	Na ₂ SO ₄	[POL/KRA1975]	ja
Cs ⁺	3,5837	Na ⁺	6,4325	SO ₄ ²⁻	5,0081	Na ₂ SO ₄	[POL/KRA1975]	ja
Cs ⁺	8,8591	Na ⁺	4,7625	SO ₄ ²⁻	6,8108	Cs ₂ SO ₄ (cr)	[POL/KRA1975]	ja
Cs ⁺	3,5837	Na ⁺	6,4325	SO ₄ ²⁻	5,0081	Mirabilit	[POL/KRA1975]	ja
Cs ⁺	9,7565	K ⁺	0,7938	SO ₄ ²⁻	5,2751	Arcanit	[KON/STO1981]	nein
Cs ⁺	9,7565	K ⁺	0,7938	SO ₄ ²⁻	5,2751	Cs ₂ SO ₄ (cr)	[KON/STO1981]	nein
Cs ⁺	10,0575	K ⁺	0,8946	SO ₄ ²⁻	5,4760	Arcanit	[NAL/STO1988]	nein
Cs ⁺	10,0575	K ⁺	0,8946	SO ₄ ²⁻	5,4760	Cs ₂ SO ₄ (cr)	[NAL/STO1988]	nein
Cs ⁺	0,4600	K ⁺	1,4000	SO ₄ ²⁻	0,9300	Arcanit	[FIL/KAL1987]	nein
Cs ⁺	0,9180	K ⁺	1,4060	SO ₄ ²⁻	1,1620	Arcanit	[FIL/KAL1987]	nein
Cs ⁺	1,3840	K ⁺	1,4100	SO ₄ ²⁻	1,3970	Arcanit	[FIL/KAL1987]	nein
Cs ⁺	3,0740	K ⁺	1,3580	SO ₄ ²⁻	2,2160	Arcanit	[FIL/KAL1987]	nein
Cs ⁺	4,2960	K ⁺	1,2720	SO ₄ ²⁻	2,7840	Arcanit	[FIL/KAL1987]	nein
Cs ⁺	5,5260	K ⁺	1,2100	SO ₄ ²⁻	3,3680	Arcanit	[FIL/KAL1987]	nein
Cs ⁺	9,8527	K ⁺	0,3650	SO ₄ ²⁻	5,1089	Cs ₂ SO ₄ (cr)	[KRI1960]	nein
Cs ⁺	9,7514	K ⁺	0,9711	SO ₄ ²⁻	5,3613	Cs ₂ SO ₄ (cr)	[FIL/KAL1987]	nein
Cs ⁺	9,7658	K ⁺	1,0160	SO ₄ ²⁻	5,3909	Cs ₂ SO ₄ (cr)	[FIL/KAL1987]	nein
Cs ⁺	9,7791	K ⁺	0,9695	SO ₄ ²⁻	5,3743	Cs ₂ SO ₄ (cr)	[FIL/KAL1987]	nein
Cs ⁺	9,7834	K ⁺	0,9327	SO ₄ ²⁻	5,3580	Cs ₂ SO ₄ (cr)	[FIL/KAL1987]	nein
Cs ⁺	9,7645	K ⁺	0,9720	SO ₄ ²⁻	5,3682	Cs ₂ SO ₄ (cr)	[FIL/KAL1987]	nein
Cs ⁺	9,7859	K ⁺	0,9835	SO ₄ ²⁻	5,3847	Cs ₂ SO ₄ (cr)	[FIL/KAL1987]	nein
Cs ⁺	9,7606	K ⁺	0,9987	SO ₄ ²⁻	5,3797	Cs ₂ SO ₄ (cr)	[FIL/KAL1987]	nein
Cs ⁺	9,7658	K ⁺	1,0160	SO ₄ ²⁻	5,3909	Arcanit	[FIL/KAL1987]	nein
Cs ⁺	9,7791	K ⁺	0,9695	SO ₄ ²⁻	5,3743	Arcanit	[FIL/KAL1987]	nein
Cs ⁺	9,7834	K ⁺	0,9327	SO ₄ ²⁻	5,3580	Arcanit	[FIL/KAL1987]	nein
Cs ⁺	9,7645	K ⁺	0,9720	SO ₄ ²⁻	5,3682	Arcanit	[FIL/KAL1987]	nein
Cs ⁺	9,7859	K ⁺	0,9835	SO ₄ ²⁻	5,3847	Arcanit	[FIL/KAL1987]	nein
Cs ⁺	9,7606	K ⁺	0,9987	SO ₄ ²⁻	5,3797	Arcanit	[FIL/KAL1987]	nein
Cs ⁺	9,7684	K ⁺	0,9453	SO ₄ ²⁻	5,3568	Arcanit	[FIL/KAL1987]	nein
Cs ⁺	7,4438	K ⁺	0,9625	SO ₄ ²⁻	4,2032	Arcanit	[FIL/KAL1987]	nein
Cs ⁺	5,9893	K ⁺	1,0302	SO ₄ ²⁻	3,5097	Arcanit	[FIL/KAL1987]	nein
Cs ⁺	4,9375	K ⁺	1,1005	SO ₄ ²⁻	3,0190	Arcanit	[FIL/KAL1987]	nein
Cs ⁺	3,9117	K ⁺	1,1539	SO ₄ ²⁻	2,5328	Arcanit	[FIL/KAL1987]	nein
Cs ⁺	2,9030	K ⁺	1,1930	SO ₄ ²⁻	2,0480	Arcanit	[FIL/KAL1987]	nein
Cs ⁺	2,3305	K ⁺	1,1736	SO ₄ ²⁻	1,7520	Arcanit	[FIL/KAL1987]	nein
Cs ⁺	1,6376	K ⁺	1,2237	SO ₄ ²⁻	1,4306	Arcanit	[FIL/KAL1987]	nein
Cs ⁺	1,1606	K ⁺	1,3283	SO ₄ ²⁻	1,2445	Arcanit	[FIL/KAL1987]	nein
Cs ⁺	0,7453	K ⁺	1,3055	SO ₄ ²⁻	1,0254	Arcanit	[FIL/KAL1987]	nein
Cs ⁺	0,3328	K ⁺	1,3550	SO ₄ ²⁻	0,8439	Arcanit	[FIL/KAL1987]	nein
Cs ⁺	10,0977	Mg ²⁺	0,1085	SO ₄ ²⁻	10,2062	Cs ₂ SO ₄ (cr)	[KOV/SHE1991]	nein
Cs ⁺	1,1621	Mg ²⁺	3,1786	SO ₄ ²⁻	4,3407	Cs ₂ SO ₄ .MgSO ₄ .6H ₂ O	[KOV/SHE1991]	nein
Cs ⁺	10,0977	Mg ²⁺	0,1085	SO ₄ ²⁻	10,2062	Cs ₂ SO ₄ .MgSO ₄ .6H ₂ O	[KOV/SHE1991]	nein
Cs ⁺	1,1621	Mg ²⁺	3,1786	SO ₄ ²⁻	4,3407	Epsomit	[KOV/SHE1991]	ja
Cs ⁺	0,5110	Mg ²⁺	3,0967	SO ₄ ²⁻	3,3522	Epsomit	[SHE/VAI1967]	ja

Komp. 1	Konz. [mol/kg]	Komp. 2	Konz. [mol/kg]	Komp. 3	Konz. [mol/kg]	BK	Quelle	berücksichtigt
Cs ⁺	0,7034	Mg ²⁺	3,1334	SO ₄ ²⁻	3,4851	Epsomit	[SHE/VAI1967]	ja
Cs ⁺	1,0087	Mg ²⁺	3,2364	SO ₄ ²⁻	3,7408	Epsomit	[SHE/VAI1967]	ja
Cs ⁺	1,1811	Mg ²⁺	3,3468	SO ₄ ²⁻	3,9374	Epsomit	[SHE/VAI1967]	ja
Cs ⁺	1,1811	Mg ²⁺	3,3468	SO ₄ ²⁻	3,9374	Cs ₂ SO ₄ .MgSO ₄ .6H ₂ O	[SHE/VAI1967]	nein
Cs ⁺	1,3489	Mg ²⁺	3,0041	SO ₄ ²⁻	3,6785	Cs ₂ SO ₄ .MgSO ₄ .6H ₂ O	[SHE/VAI1967]	nein
Cs ⁺	2,0968	Mg ²⁺	1,3789	SO ₄ ²⁻	2,4273	Cs ₂ SO ₄ .MgSO ₄ .6H ₂ O	[SHE/VAI1967]	nein
Cs ⁺	3,4071	Mg ²⁺	0,4425	SO ₄ ²⁻	2,1460	Cs ₂ SO ₄ .MgSO ₄ .6H ₂ O	[SHE/VAI1967]	nein
Cs ⁺	5,8262	Mg ²⁺	0,1776	SO ₄ ²⁻	3,0907	Cs ₂ SO ₄ .MgSO ₄ .6H ₂ O	[SHE/VAI1967]	nein
Cs ⁺	9,0577	Mg ²⁺	0,0726	SO ₄ ²⁻	4,6014	Cs ₂ SO ₄ .MgSO ₄ .6H ₂ O	[SHE/VAI1967]	nein
Cs ⁺	9,0577	Mg ²⁺	0,0726	SO ₄ ²⁻	4,6014	Cs ₂ SO ₄ (cr)	[SHE/VAI1967]	nein
Cs ⁺	9,5372	Mg ²⁺	0,0363	SO ₄ ²⁻	4,8049	Cs ₂ SO ₄ (cr)	[SHE/VAI1967]	nein
Cs ⁺	11,2520	Cl ⁻	10,5187	SO ₄ ²⁻	0,3667	CsCl(cr)	[VAI/SHE1967]	ja
Cs ⁺	11,1106	Cl ⁻	8,4170	SO ₄ ²⁻	1,3468	CsCl(cr)	[VAI/SHE1967]	ja
Cs ⁺	11,1106	Cl ⁻	8,4170	SO ₄ ²⁻	1,3468	Cs ₂ SO ₄ (cr)	[VAI/SHE1967]	ja
Cs ⁺	11,4636	Cl ⁻	7,7204	SO ₄ ²⁻	1,8716	Cs ₂ SO ₄ (cr)	[VAI/SHE1967]	nein
Cs ⁺	10,6510	Cl ⁻	5,8261	SO ₄ ²⁻	2,4125	Cs ₂ SO ₄ (cr)	[VAI/SHE1967]	ja
Cs ⁺	10,0695	Cl ⁻	4,8525	SO ₄ ²⁻	2,6085	Cs ₂ SO ₄ (cr)	[VAI/SHE1967]	ja
Cs ⁺	9,1181	Cl ⁻	2,9792	SO ₄ ²⁻	3,0695	Cs ₂ SO ₄ (cr)	[VAI/SHE1967]	nein
Cs ⁺	10,0741	Cl ⁻	1,5336	SO ₄ ²⁻	4,2702	Cs ₂ SO ₄ (cr)	[VAI/SHE1967]	ja

8.3.2 Thermodynamisches Modell für Rubidium

8.3.2.1 Das System RbCl-H₂O

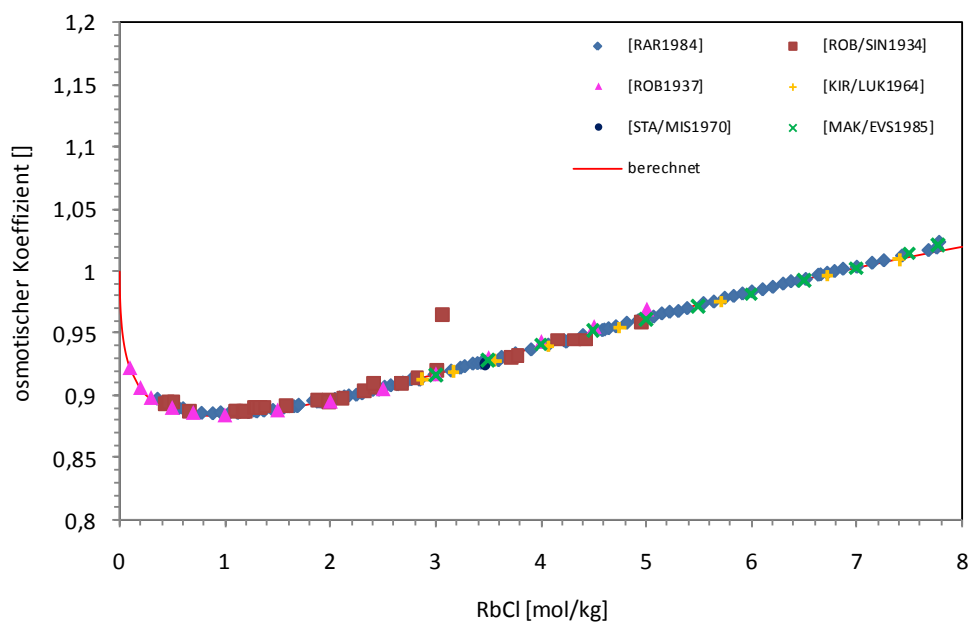


Abb. 8.68 Experimentelle und berechnete osmotische Koeffizienten von RbCl-Lösungen bei 25 °C

Zu dem binären System RbCl-H₂O liegen bei 25 °C isopiestiche Daten von [RAR1984], [ROB/SIN1934], [ROB1937], [KIR/LUK1964] und [MAK/EVS1958] vor. Die Daten decken den Konzentrationsbereich von 0,1 mol/kg bis zur Sättigung ab. Zusätzlich existiert von [STA/MIS1970] eine Dampfdruckmessung über der gesättigten Lösung. Die Daten stimmen alle, bis auf einen offensichtlich abweichenden Wert von [ROB/SIN1934], sehr gut überein und werden daher alle mit Ausnahme des genannten Ausreißers bei der Parameterentwicklung verwendet. Potentiometrische Messungen wurden von [ZHA/SHI2003], [LEB/ALE1964], [CUI/HU2007] und [LI/CHU1998] durchgeführt. In Abb. 8.69 ist zu sehen, dass die Daten unterhalb von 0,3 mol/kg RbCl gut übereinstimmen. Bei höheren Konzentrationen gibt es einen Widerspruch zwischen den Messreihen von [ZHA/SHI2003] und [CUI/HU2007]. Werden die Parameter nur auf Grundlage der isopiestiche Messungen ermittelt, so lassen sich damit die Daten von [ZHA/SHI2003] besser nachvollziehen. Daher wird diese Messreihe als die verlässli-

chere angesehen. Für die Parameterentwicklung werden die Daten von [CUI/HU2007], bei denen die Konzentration des RbCl größer als 0,3 mol/kg ist, nicht berücksichtigt.

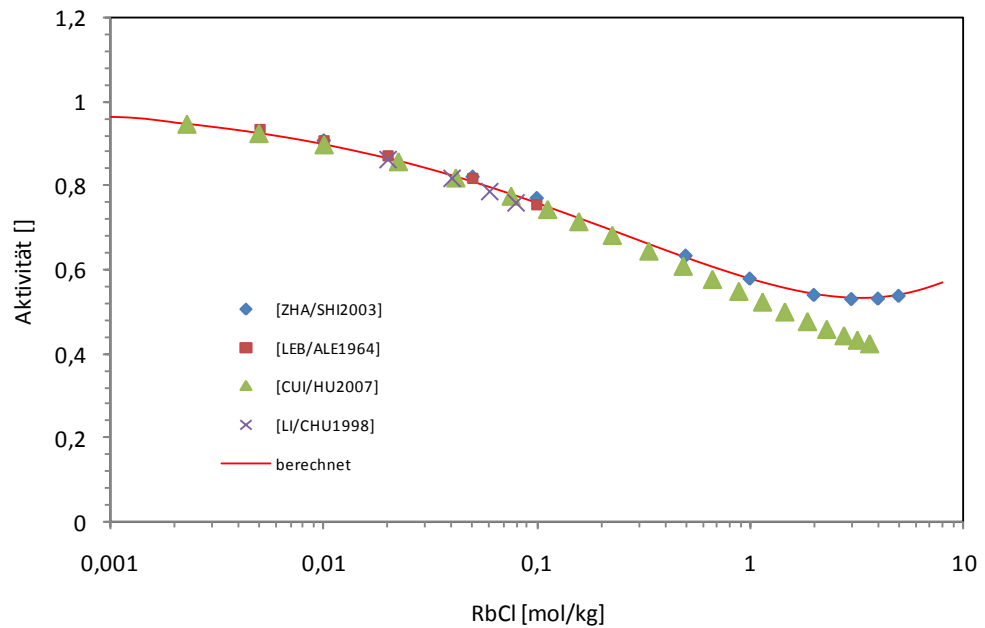


Abb. 8.69 Experimentelle und berechnete Aktivitäten von RbCl-Lösungen bei 25 °C

Die binären Parameter sind in Tab. 8.9 zusammengefasst. Mit diesem Parametersatz lassen sich die experimentellen Daten bei kleinen Konzentrationen bis hin zur Sättigung gut beschreiben.

Tab. 8.27 Binäre Pitzerparameter im System RbCl-H₂O

Rb ⁺ - Cl ⁻		IP class	Data quality
$\beta^{(0)}$	0,047227	1	1
$\beta^{(1)}$	0,121413		
$\beta^{(2)}$	-		
$C\phi$	-0,001702		
$\alpha^{(1)}$	2		
$\alpha^{(2)}$	-		

Für die Bestimmung der Löslichkeit von RbCl in Wasser bei 25 °C wurden 21 Quellen ausgewertet. Unter Vernachlässigung zweier abweichender Werte (außerhalb vierfacher Standardabweichung) wird ein Mittelwert von 7,781 mol/kg RbCl bestimmt. Bei dieser Konzentration wird mit dem hier entwickelten Parametersatz ein mittlerer Aktivi-

tätskoeffizient von $\gamma_{\pm} = 0,5664$ berechnet. Daraus ergibt sich eine Bildungskonstante für die Reaktion $\text{Rb}^+ + \text{Cl}^- \rightarrow \text{RbCl}(\text{cr})$ von $\log k = -1,2883$.

Tab. 8.28 Löslichkeit von RbCl in Wasser bei 25 °C

Quelle	RbCl [Gew.-%]	RbCl [mol/kg]
[ZHA/GAO2002]	45,58	6,927
[KAR1977]	47,92	7,609
[BLI1956]	48,12	7,671
[BYK/KUZ1968]	48,29	7,723
[BER1904]	48,46	7,774
[MAK/EVS1958]	48,47	7,780
[DUR/ROC1953]	48,48	7,782
[DAN/BUS1937]	48,48	7,782
[RAR1984]	48,48	7,783
[CLY/POT1979]	48,50	7,787
[BEL/TYU1966]	48,50	7,788
[BAL/KET1975]	48,51	7,791
[ZHA/HU2007]	48,52	7,794
[FED/SER1971]	48,54	7,801
[SKR/RUM1993]	48,55	7,803
[FOO1927]	48,57	7,810
[FIL/AGA1974]	48,58	7,813
[ARK/KAS1968]	48,60	7,848
[MER/GON1969]	48,67	7,840
[SHI/SHE1981]	48,74	7,863
[BEN1927]	49,42	8,080
Mittelwert	48,47±0,09	7,781±0,027
Die kursiven Werte wurden nicht berücksichtigt		

Um den thermodynamischen Datensatz zu vervollständigen, wurden die Werte zu C_p^0 und S^0 aus [WAG/EVA1982] genommen. Die Daten wurden aus einer kalorimetrischen Messreihe von [PAU/KHR1969] gewonnen. In dieser Arbeit wurde die Wärmekapazität von RbCl(cr) zwischen 14 und 314 K an 53 Punkten gemessen und daraus die Daten für 25 °C ermittelt.

Tab. 8.29 Thermodynamische Größen bei Standardbedingungen (25 °C, 1 bar)

RbCl(cr)		Calc Mode	Data Class	Data Quality	Data Source	
log k	-1,2883	Entered	1R	1		Diese Arbeit
$\Delta_r G^0$ (kJ·mol ⁻¹)	7,354	CRLOGK	-1R	-1	-1	Int.Calc.
$\Delta_r H^0$ (kJ·mol ⁻¹)	-17,229	CF	-1F	-1	-1	Int.Calc.
$\Delta_r S^0$ (J·K ⁻¹ ·mol ⁻¹)	-82,450	CF	-1F	-1	-1	Int.Calc.
C_p^0 (J·K ⁻¹ ·mol ⁻¹)	52,38	Entered	1F	1	1	[WAG/EVA1982]
$\Delta_f G^0$ (kJ·mol ⁻¹)	-284,009	CRLOGK	-1R	-1	-1	Int.Calc.
$\Delta_f H^0$ (kJ·mol ⁻¹)	-435,429	CGHF	-1F	-1	-1	Int.Calc.
S^0 (J·K ⁻¹ ·mol ⁻¹)	95,90	Entered	1F	1	1	[WAG/EVA1982]

8.3.2.2 Das System Rb₂SO₄-H₂O

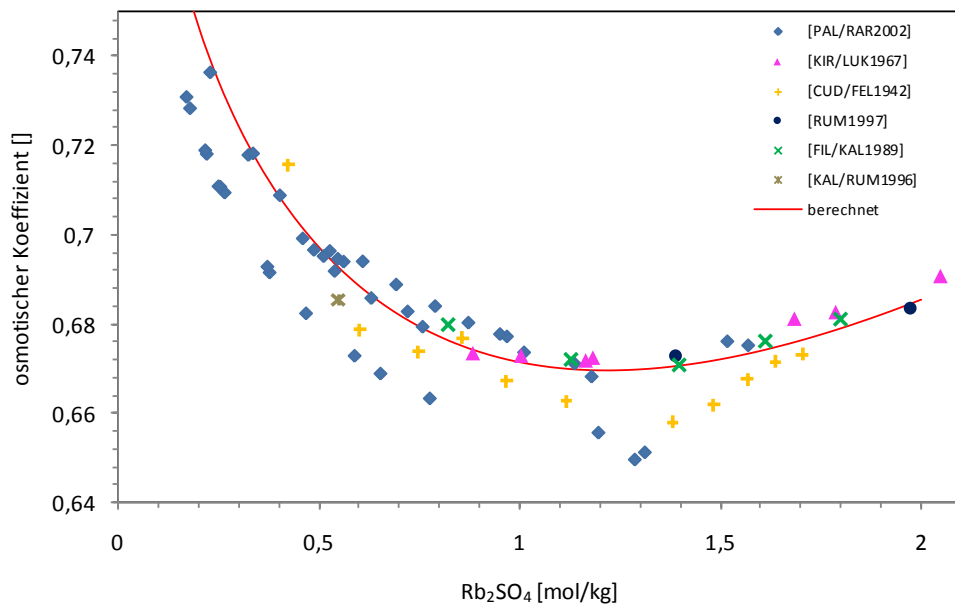


Abb. 8.70 Experimentelle und berechnete osmotische Koeffizienten von Rb₂SO₄-Lösungen bei 25 °C

Zum sulfatischen binären System liegen merklich weniger Daten als zum chloridischen vor. Isopiestiche Daten wurden von [PAL/RAR2002], [KIR/LUK1967], [CUD/FEL1942], [RUM1997], [FIL/KAL1989] und [KAL/RUM1996] veröffentlicht. Es wird der Bereich von 0,17 mol/kg Rb₂SO₄ bis zur Sättigung abgedeckt. Wie in Abb. 8.70 zu sehen, weichen die einzelnen Messreihen teilweise deutlich voneinander ab. [PAL/RAR2002] entwickelte aufgrund der eigenen Daten Pitzerparameter. Dabei wurden einige Messwerte,

die zu geringeren osmotischen Koeffizienten abweichen, rausgenommen. Diese Messwerte werden auch in diesem Vorhaben nicht berücksichtigt. Auch ohne diese Daten ist die Streuung noch bemerkbar, jedoch nicht mehr störend. Bei der Parameterentwicklung werden daher keine weiteren Werte ausgeschlossen.

Tab. 8.30 Binäre Pitzerparameter im System $\text{Rb}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$

$\text{Rb}^+ - \text{SO}_4^{2-}$		IP class	Data quality
$\beta^{(0)}$	0,058887	1	2
$\beta^{(1)}$	0,815973		
$\beta^{(2)}$	-		
$C\phi$	-		
$\alpha^{(1)}$	2		
$\alpha^{(2)}$	-		

Zur Bestimmung der Löslichkeit von Rb_2SO_4 in Wasser bei 25 °C wurden sechs Werte gefunden. Unter Vernachlässigung einer abweichenden Messung (außerhalb vierfacher Standardabweichung) ergibt sich eine Löslichkeit von 1,917 mol/kg Rb_2SO_4 . Mit den Pitzerparameter aus Tab. 8.30 wird ein mittlerer Aktivitätskoeffizient von $\gamma_{\pm} = 0,06027$ und damit eine Bildungskonstante für die Reaktion $2\text{Rb}^+ + \text{SO}_4^{2-} \rightarrow \text{Rb}_2\text{SO}_4(\text{cr})$ von $\log k = 0,8495$ berechnet.

Tab. 8.31 Löslichkeit von Rb_2SO_4 in Wasser bei 25 °C

Quelle	Rb_2SO_4 [Gew.-%]	Rb_2SO_4 [mol/kg]
[BER1904]	33,63	1,909
[DOH/SIM1951]	33,77	1,910
[STE/ALL1976]	33,79	1,911
[FIL/YAK1979]	33,89	1,920
[SHE/KOS1967]	34,08	1,936
[ARK/KAS1976]	35,94	2,101
Mittelwert	33,83±0,15	1,917±0,010

Der kursive Wert wurde nicht berücksichtigt

Von [PAU/LAV1968] wurde die Wärmekapazität zwischen 12,5 und 303 K in 60 Schritten gemessen. Daraus wurden C_p^0 und S^0 bei 25 °C ermittelt. Die Werte wurden von [WAG/EVA1982] übernommen und werden hier verwendet um die thermodynamischen Größen in Tab. 8.32 zu vervollständigen.

Tab. 8.32 Thermodynamische Größen bei Standardbedingungen (25 °C, 1 bar)

$\text{Rb}_2\text{SO}_4(\text{cr})$		Calc Mode	Data Class	Data Quality	Data Source	
log k	0,8495	Entered	1R	2		Diese Arbeit
$\Delta_r G^0$ (kJ·mol ⁻¹)	-4,849	CRLOGK	-1R	-1	-1	Int.Calc.
$\Delta_r H^0$ (kJ·mol ⁻¹)	-24,097	CF	-1F	-1	-1	Int.Calc.
$\Delta_r S^0$ (J·K ⁻¹ ·mol ⁻¹)	-64,557	CF	-1F	-1	-1	Int.Calc.
C_p^0 (J·K ⁻¹ ·mol ⁻¹)	134,055	Entered	1F	1	1	[WAG/EVA1982]
$\Delta_f G^0$ (kJ·mol ⁻¹)	-1316,871	CRLOGK	-1R	-1	-1	Int.Calc.
$\Delta_f H^0$ (kJ·mol ⁻¹)	-1435,677	CGHF	-1F	-1	-1	Int.Calc.
S^0 (J·K ⁻¹ ·mol ⁻¹)	197,443	Entered	1F	1	1	[WAG/EVA1982]

8.3.2.3 Die Systeme $\text{RbCl-NaCl-H}_2\text{O}$ und $\text{Rb}_2\text{SO}_4\text{-Na}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$

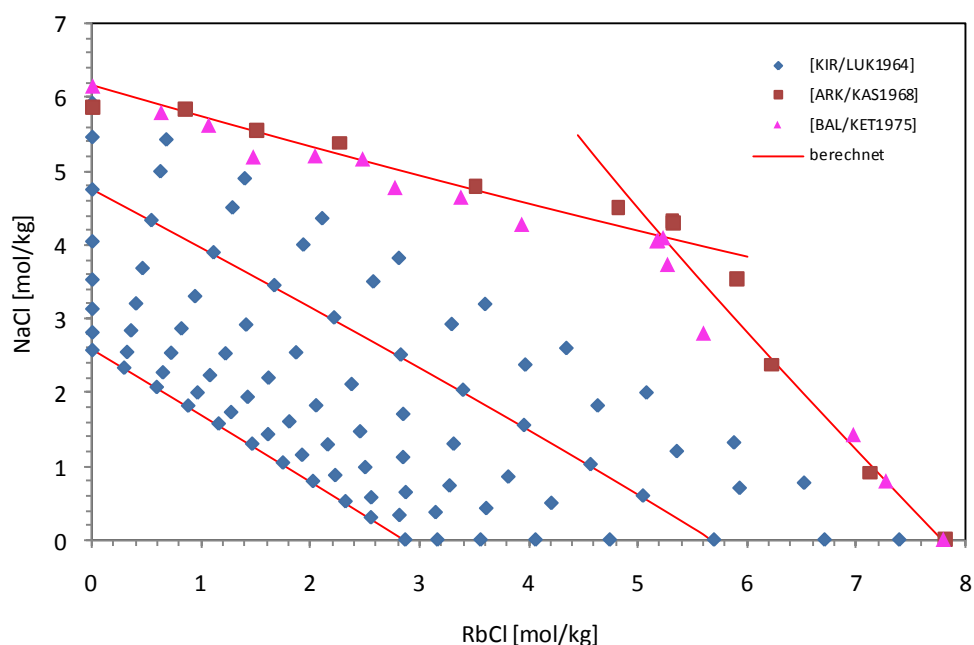


Abb. 8.71 Phasengleichgewicht im System $\text{RbCl-NaCl-H}_2\text{O}$ bei 25 °C

Die Löslichkeit im System $\text{RbCl-NaCl-H}_2\text{O}$ wurde von [ARK/KAS1968] und [BAL/KET1975] untersucht. In dem System treten nur zwei Bodenkörper auf, Halit und RbCl(cr) . Der Koexistenzpunkt ist bei etwa 5,2 mol/kg RbCl und 4,1 mol/kg NaCl . Isopestische Daten liegen von [KIR/LUK1964] vor. Bei der Entwicklung der Pitzerparameter werden alle Daten berücksichtigt.

Zu dem sulfatischen System gibt es eine detaillierte Studie von [FIL/KAL1989], die sowohl Löslichkeitsversuche als auch isopiestiche Daten beinhaltet. Das Löslichkeitsverhalten wurde weiterhin von [SHE/KOS1967] untersucht. In dem System treten nur zwei Festphasen auf, Mirabilit und $\text{Rb}_2\text{SO}_4(\text{cr})$. Über die Lage des invarianten Punktes gibt es widersprüchliche Angaben. Nach [FIL/KAL1989] und [SHE/KOS1967] liegt er bei etwa 1,8 mol/kg Rb_2SO_4 und 3,0 mol/kg Na_2SO_4 . Von [POL/KRA1975] wurde ebenfalls der invariante Punkt untersucht. In dieser Veröffentlichung wird eine geringere Konzentration von Rb_2SO_4 angegeben (1,5 mol/kg), während die des Na_2SO_4 vergleichbar ist. Bei die Parameterentwicklung wird dieser Datenpunkt nicht berücksichtigt. Desweiteren können die Löslichkeitsdaten von [FIL/KAL1989] nicht verwendet werden, da sie nur graphisch vorliegen.

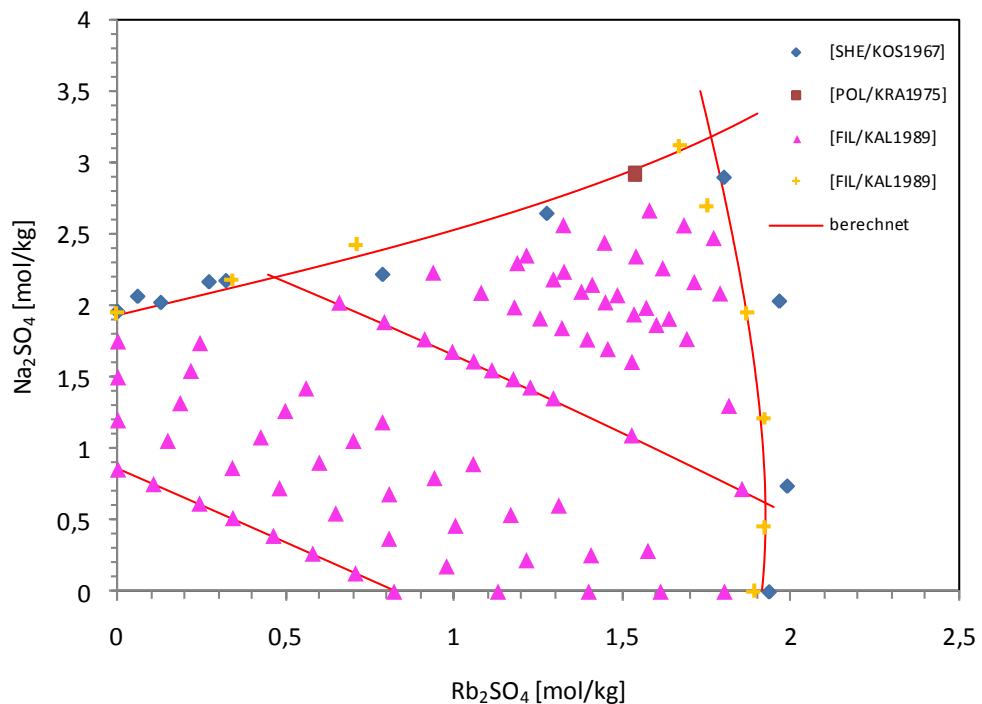


Abb. 8.72 Phasengleichgewicht im System $\text{Rb}_2\text{SO}_4\text{-Na}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ bei 25 °C

Die Entwicklung des Parameters $\theta_{\text{Rb-Na}}$ wird auf Grundlage beider Systeme durchgeführt. Der vollständige Parametersatz ist in Tab. 8.16 aufgelistet. Mit diesem Parametersatz lassen sich beide Systeme ohne Einschränkung bezüglich der Konzentration zufriedenstellend nachvollziehen.

Tab. 8.33 Ternäre Pitzerparameter in den Systemen $\text{RbCl-NaCl-H}_2\text{O}$ und $\text{Rb}_2\text{SO}_4\text{-Na}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$

Pitzerparameter		IP class	Data quality
$\theta_{\text{Rb}^+\text{-Na}^+}$	0,002429	1	1
$\Psi_{\text{Rb}^+\text{-Na}^+\text{-Cl}^-}$	-0,005521	1	1
$\Psi_{\text{Rb}^+\text{-Na}^+\text{-SO}_4^{2-}}$	-0,006768	1	1

8.3.2.4 Die Systeme $\text{RbCl-KCl-H}_2\text{O}$ und $\text{Rb}_2\text{SO}_4\text{-K}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$

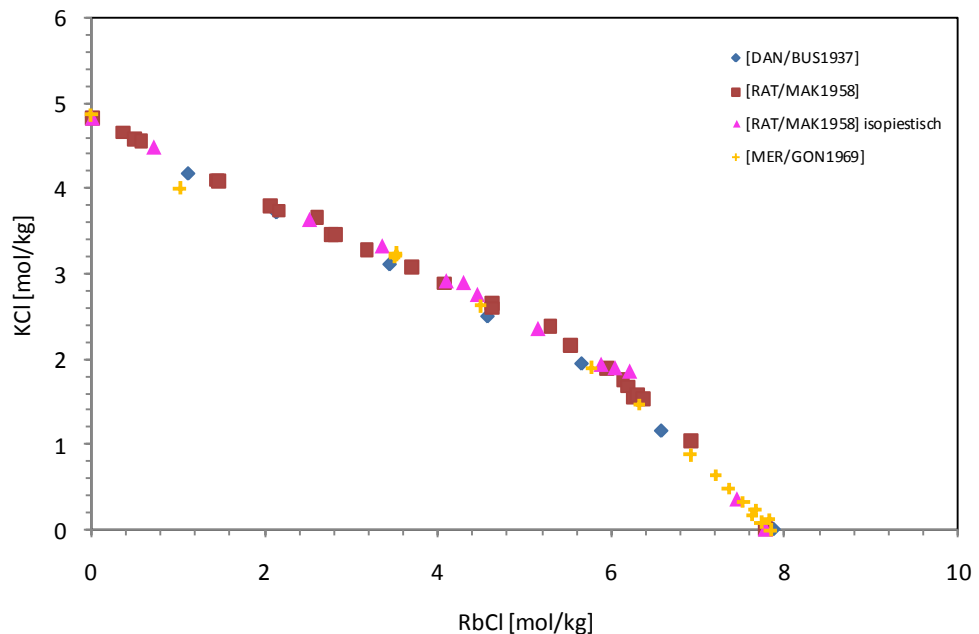


Abb. 8.73 Phasengleichgewicht im System $\text{RbCl-KCl-H}_2\text{O}$ bei 25 °C

Zu dem System $\text{RbCl-KCl-H}_2\text{O}$ liegen Löslichkeitsdaten von [DAN/BUS1937], [RAT/MAK1958] und [MER/GON1969] vor. In dem ternären System treten nur Mischkristalle $(\text{K,Rb})\text{Cl}$ auf. Daher können diese Daten nicht zur Bestimmung der Parameter verwendet werden. [RAT/MAK1958] haben zusätzlich zu den Löslichkeitsdaten auch

isopiestic Daten beim Phasenübergang aufgenommen. Auf Grundlage dieser Werte werden die ternären Pitzerparameter ermittelt.

Auch im sulfatischen System liegen in einer kontinuierlichen Reihe Mischkristalle der Zusammensetzung $(K_xRb_{1-x})_2SO_4$ vor. Die Löslichkeit wurde von [KAR/LEP1970], [KAL/RUM1996] und [STE/ALL1976] untersucht. Zusätzlich gibt es von [KAL/RUM1996] isopiestic Daten. Diese wurden zur Entwicklung des Parametersatzes verwendet.

Tab. 8.34 Ternäre Pitzerparameter in den Systemen RbCl-KCl-H₂O und Rb₂SO₄-K₂SO₄-H₂O

Pitzerparameter		IP class	Data quality
$\theta_{Rb^+-K^+}$	0,012760	1	1
$\Psi_{Rb^+-K^+-Cl^-}$	-0,005072	1	1
$\Psi_{Rb^+-K^+-SO_4^{2-}}$	-0,005359	1	1

Der Parameter θ_{Rb-K} wurde mit den Daten aus beiden Systemen bestimmt. Der vollständige Parametersatz ist in Tab. 8.34 zu finden. Mit diesen ternären Wechselwirkungskoeffizienten lassen sich die isopiestic Daten sowohl aus dem chloridischen System (Tab. 8.35) als auch aus dem sulfatischen (Abb. 8.74) gut nachvollziehen.

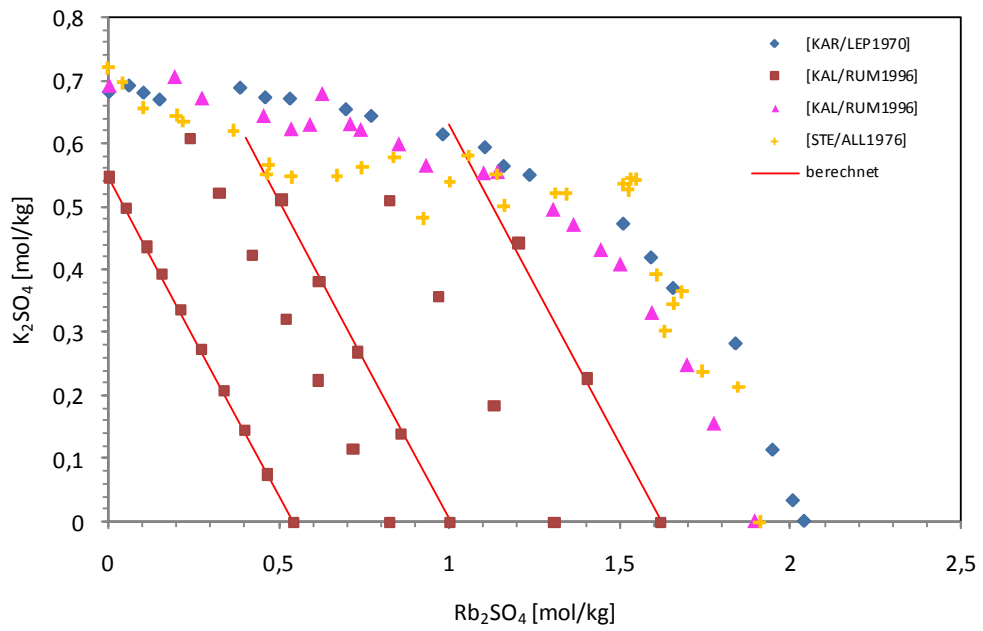


Abb. 8.74 Phasengleichgewicht im System $\text{Rb}_2\text{SO}_4\text{-K}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ bei 25 °C

Tab. 8.35 Vergleich zwischen experimentellen und berechneten Wasseraktivitäten im System $\text{RbCl-KCl-H}_2\text{O}$

RbCl [mol/kg]	KCl [mol/kg]	a_w experimentell	a_w berechnet
0,0001	4,83	0,8411	0,8417
0,71	4,49	0,8253	0,8310
2,51	3,64	0,7995	0,8038
3,35	3,33	0,7869	0,7886
4,29	2,90	0,7752	0,7741
4,09	2,92	0,7775	0,7793
4,45	2,76	0,7735	0,7736
5,15	2,36	0,7668	0,7650
5,88	1,94	0,7564	0,7557
6,04	1,90	0,7547	0,7522
6,21	1,86	0,7520	0,7484
7,45	0,36	0,7541	0,7525
7,78	0,01	0,7553	0,7518
7,78	0,01	0,7544	0,7518

8.3.2.5 Die Systeme $\text{RbCl-MgCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ und $\text{Rb}_2\text{SO}_4\text{-MgSO}_4\text{-H}_2\text{O}$

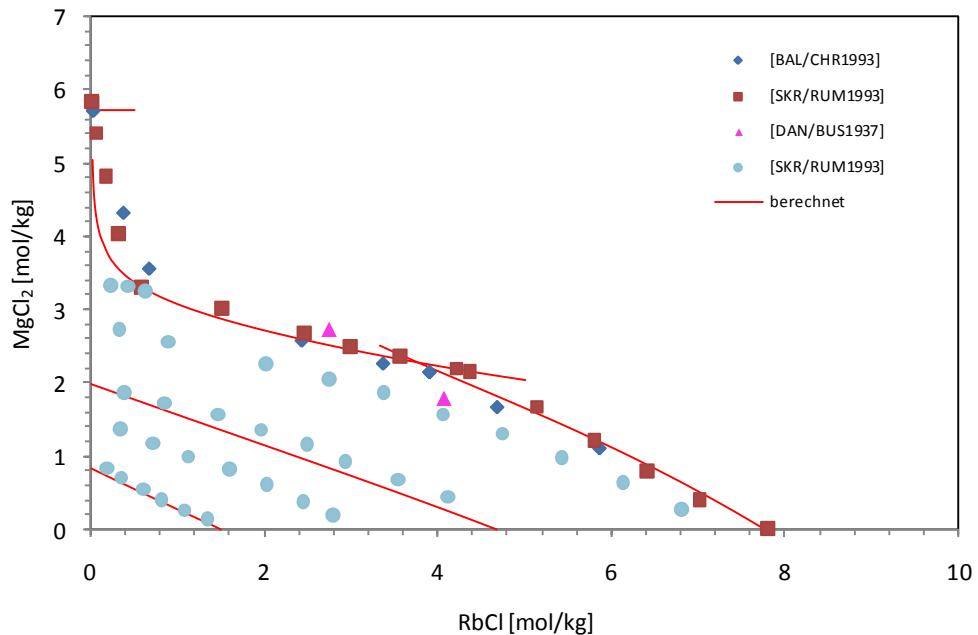


Abb. 8.75 Phasengleichgewicht im System $\text{RbCl-MgCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ bei 25 °C

Zu dem System $\text{RbCl-MgCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ liegen Löslichkeitsdaten von [BAL/CHR1993], [SKR/RUM1993] und [DAN/BUS1937] vor. Demnach tritt Bischofit nur bei weniger als 0,03 mol/kg RbCl auf. Bis zu etwa 4 mol/kg entsteht $\text{RbCl}\cdot\text{MgCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ als Bodenkörper. Bei höheren Konzentrationen bildet sich $\text{RbCl}(\text{cr})$. Die vorhandenen Löslichkeitsdaten werden vollständig zur Parameterentwicklung verwendet. Die einzigen gefundenen isopiesticen Daten von [SKR/RUM1993] liegen nur graphisch vor und werden daher nicht weiter berücksichtigt.

Zu dem sulfatischen System wurde nur eine Veröffentlichung gefunden, [SHE/KOS1970]. Darin werden die beiden Koexistenzpunkte, die in diesem System vorliegen, untersucht. Der Übergang zwischen Epsomit und dem Doppelsalz $\text{Rb}_2\text{SO}_4\cdot\text{MgSO}_4\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ liegt demzufolge bei 0,2 mol/kg Rb_2SO_4 und 3,1 mol/kg MgSO_4 , der vom Doppelsalz auf $\text{Rb}_2\text{SO}_4(\text{cr})$ bei 2,0 mol/kg Rb_2SO_4 und 0,1 mol/kg MgSO_4 .

Der Parameter $\theta_{\text{Rbg-Mg}}$ wird auf Grundlage des chloridischen Systems ermittelt. Die Löslichkeit wird in diesem System mit dem bestimmten Parametersatz ausreichend gut wiedergegeben. Nur bei geringen Konzentrationen von unter 1 mol/kg RbCl gibt es Abweichungen zwischen dem Modell und dem Experiment. Die Isoaktivitätskurven werden besonders bei niedrigen Wasseraktivitäten nicht gut wiedergegeben. Für das

sulfatische System lagen nur zwei Löslichkeitswerte vor, die zur Parameterentwicklung geeignet sind. Dementsprechend ist der Parameter $\psi_{\text{Rb-Mg-SO}_4}$ als nicht verlässlich anzusehen.

Tab. 8.36 Ternäre Pitzerparameter in den Systemen RbCl-MgCl-H₂O und Rb₂SO₄-Mg₂SO₄-H₂O

Pitzerparameter		IP class	Data quality
$\theta_{\text{Rb}^+-\text{Mg}^+}$	0,167845	1	1
$\Psi_{\text{Rb}^+-\text{Mg}^+-\text{Cl}^-}$	-0,048794	1	1
$\Psi_{\text{Rb}^+-\text{Mg}^+-\text{SO}_4^{2-}}$	-0,143334	1	4

Tab. 8.37 Bildungskonstante des Doppelsalzes im System RbCl-MgCl₂-H₂O

Reaktion	log k
$\text{Rb}^+ + \text{Mg}^{2+} + 3\text{Cl}^- + 6\text{H}_2\text{O} = \text{RbCl}\cdot\text{MgCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$	-3,460

8.3.2.6 Die Systeme RbCl-CaCl₂-H₂O und Rb₂SO₄-CaSO₄-H₂O

Zu diesen beiden Systemen wurden keine experimentellen Daten gefunden. Daher konnten keine Pitzerparameter ermittelt werden.

8.3.2.7 Das System RbCl-Rb₂SO₄-H₂O

Zu diesem System liegen potentiometrischen Daten von [ZHA/SHI2003] vor. Die Daten wurden vollständig zur Ermittlung des ternären Parameters verwendet.

Tab. 8.38 Ternärer Pitzerparameter im System RbCl-Rb₂SO₄-H₂O

Pitzerparameter		IP class	Data quality
$\Psi_{\text{Rb}^+-\text{Cl}^--\text{SO}_4^{2-}}$	-0,067638	1	4

8.3.2.8 Anhang

Tab. 8.39 Isopiestic bzw. Dampfdruckmessungen zur Bestimmung binärer Pitzerparameter

Komp. 1	Konz. [mol/kg]	Komp. 2	Konz. [mol/kg]	ϕ	Quelle	berücksichtigt
Rb ⁺	0,3636	Cl ⁻	0,3636	0,8975	[RAR1984]	ja
Rb ⁺	0,4608	Cl ⁻	0,4608	0,8934	[RAR1984]	ja
Rb ⁺	0,5664	Cl ⁻	0,5664	0,8901	[RAR1984]	ja
Rb ⁺	0,6065	Cl ⁻	0,6065	0,8899	[RAR1984]	ja
Rb ⁺	0,6713	Cl ⁻	0,6713	0,8875	[RAR1984]	ja
Rb ⁺	0,7820	Cl ⁻	0,7820	0,8862	[RAR1984]	ja
Rb ⁺	0,8883	Cl ⁻	0,8883	0,8859	[RAR1984]	ja
Rb ⁺	0,9631	Cl ⁻	0,9631	0,8866	[RAR1984]	ja
Rb ⁺	1,0441	Cl ⁻	1,0441	0,8860	[RAR1984]	ja
Rb ⁺	1,1254	Cl ⁻	1,1254	0,8861	[RAR1984]	ja
Rb ⁺	1,2258	Cl ⁻	1,2258	0,8868	[RAR1984]	ja
Rb ⁺	1,2796	Cl ⁻	1,2796	0,8880	[RAR1984]	ja
Rb ⁺	1,3056	Cl ⁻	1,3056	0,8873	[RAR1984]	ja
Rb ⁺	1,3729	Cl ⁻	1,3729	0,8880	[RAR1984]	ja
Rb ⁺	1,4600	Cl ⁻	1,4600	0,8885	[RAR1984]	ja
Rb ⁺	1,5610	Cl ⁻	1,5610	0,8904	[RAR1984]	ja
Rb ⁺	1,6079	Cl ⁻	1,6079	0,8913	[RAR1984]	ja
Rb ⁺	1,6590	Cl ⁻	1,6590	0,8914	[RAR1984]	ja
Rb ⁺	1,6910	Cl ⁻	1,6910	0,8915	[RAR1984]	ja
Rb ⁺	1,7035	Cl ⁻	1,7035	0,8927	[RAR1984]	ja
Rb ⁺	1,8416	Cl ⁻	1,8416	0,8960	[RAR1984]	ja
Rb ⁺	1,8809	Cl ⁻	1,8809	0,8951	[RAR1984]	ja
Rb ⁺	1,9116	Cl ⁻	1,9116	0,8950	[RAR1984]	ja
Rb ⁺	1,9319	Cl ⁻	1,9319	0,8955	[RAR1984]	ja
Rb ⁺	1,9720	Cl ⁻	1,9720	0,8965	[RAR1984]	ja
Rb ⁺	2,0479	Cl ⁻	2,0479	0,8973	[RAR1984]	ja
Rb ⁺	2,0912	Cl ⁻	2,0912	0,8985	[RAR1984]	ja
Rb ⁺	2,1364	Cl ⁻	2,1364	0,8993	[RAR1984]	ja
Rb ⁺	2,1798	Cl ⁻	2,1798	0,9001	[RAR1984]	ja
Rb ⁺	2,2506	Cl ⁻	2,2506	0,9007	[RAR1984]	ja
Rb ⁺	2,3053	Cl ⁻	2,3053	0,9018	[RAR1984]	ja
Rb ⁺	2,4077	Cl ⁻	2,4077	0,9045	[RAR1984]	ja
Rb ⁺	2,4646	Cl ⁻	2,4646	0,9047	[RAR1984]	ja
Rb ⁺	2,5191	Cl ⁻	2,5191	0,9071	[RAR1984]	ja
Rb ⁺	2,5778	Cl ⁻	2,5778	0,9082	[RAR1984]	ja
Rb ⁺	2,6420	Cl ⁻	2,6420	0,9090	[RAR1984]	ja
Rb ⁺	2,6925	Cl ⁻	2,6925	0,9105	[RAR1984]	ja

Komp. 1	Konz. [mol/kg]	Komp. 2	Konz. [mol/kg]	ϕ	Quelle	berücksichtigt
Rb ⁺	2,7111	Cl ⁻	2,7111	0,9100	[RAR1984]	ja
Rb ⁺	2,7722	Cl ⁻	2,7722	0,9131	[RAR1984]	ja
Rb ⁺	2,8458	Cl ⁻	2,8458	0,9136	[RAR1984]	ja
Rb ⁺	2,8515	Cl ⁻	2,8515	0,9127	[RAR1984]	ja
Rb ⁺	2,9938	Cl ⁻	2,9938	0,9169	[RAR1984]	ja
Rb ⁺	3,1510	Cl ⁻	3,1510	0,9200	[RAR1984]	ja
Rb ⁺	3,2390	Cl ⁻	3,2390	0,9223	[RAR1984]	ja
Rb ⁺	3,2795	Cl ⁻	3,2795	0,9236	[RAR1984]	ja
Rb ⁺	3,3564	Cl ⁻	3,3564	0,9256	[RAR1984]	ja
Rb ⁺	3,4012	Cl ⁻	3,4012	0,9260	[RAR1984]	ja
Rb ⁺	3,4354	Cl ⁻	3,4354	0,9262	[RAR1984]	ja
Rb ⁺	3,4759	Cl ⁻	3,4759	0,9271	[RAR1984]	ja
Rb ⁺	3,6007	Cl ⁻	3,6007	0,9283	[RAR1984]	ja
Rb ⁺	3,6296	Cl ⁻	3,6296	0,9309	[RAR1984]	ja
Rb ⁺	3,7611	Cl ⁻	3,7611	0,9338	[RAR1984]	ja
Rb ⁺	3,9104	Cl ⁻	3,9104	0,9369	[RAR1984]	ja
Rb ⁺	4,0732	Cl ⁻	4,0732	0,9407	[RAR1984]	ja
Rb ⁺	4,2246	Cl ⁻	4,2246	0,9441	[RAR1984]	ja
Rb ⁺	4,2426	Cl ⁻	4,2426	0,9431	[RAR1984]	ja
Rb ⁺	4,4022	Cl ⁻	4,4022	0,9484	[RAR1984]	ja
Rb ⁺	4,5857	Cl ⁻	4,5857	0,9524	[RAR1984]	ja
Rb ⁺	4,6054	Cl ⁻	4,6054	0,9528	[RAR1984]	ja
Rb ⁺	4,6450	Cl ⁻	4,6450	0,9538	[RAR1984]	ja
Rb ⁺	4,7153	Cl ⁻	4,7153	0,9554	[RAR1984]	ja
Rb ⁺	4,8181	Cl ⁻	4,8181	0,9583	[RAR1984]	ja
Rb ⁺	4,9273	Cl ⁻	4,9273	0,9602	[RAR1984]	ja
Rb ⁺	4,9892	Cl ⁻	4,9892	0,9618	[RAR1984]	ja
Rb ⁺	5,0721	Cl ⁻	5,0721	0,9632	[RAR1984]	ja
Rb ⁺	5,1507	Cl ⁻	5,1507	0,9657	[RAR1984]	ja
Rb ⁺	5,2245	Cl ⁻	5,2245	0,9670	[RAR1984]	ja
Rb ⁺	5,3078	Cl ⁻	5,3078	0,9677	[RAR1984]	ja
Rb ⁺	5,3912	Cl ⁻	5,3912	0,9700	[RAR1984]	ja
Rb ⁺	5,5463	Cl ⁻	5,5463	0,9740	[RAR1984]	ja
Rb ⁺	5,6447	Cl ⁻	5,6447	0,9752	[RAR1984]	ja
Rb ⁺	5,7482	Cl ⁻	5,7482	0,9783	[RAR1984]	ja
Rb ⁺	5,8327	Cl ⁻	5,8327	0,9797	[RAR1984]	ja
Rb ⁺	5,9161	Cl ⁻	5,9161	0,9817	[RAR1984]	ja
Rb ⁺	6,0056	Cl ⁻	6,0056	0,9833	[RAR1984]	ja
Rb ⁺	6,1077	Cl ⁻	6,1077	0,9850	[RAR1984]	ja
Rb ⁺	6,2043	Cl ⁻	6,2043	0,9870	[RAR1984]	ja
Rb ⁺	6,3022	Cl ⁻	6,3022	0,9896	[RAR1984]	ja
Rb ⁺	6,3764	Cl ⁻	6,3764	0,9915	[RAR1984]	ja
Rb ⁺	6,4483	Cl ⁻	6,4483	0,9918	[RAR1984]	ja
Rb ⁺	6,5170	Cl ⁻	6,5170	0,9933	[RAR1984]	ja

Komp. 1	Konz. [mol/kg]	Komp. 2	Konz. [mol/kg]	ϕ	Quelle	berücksichtigt
Rb ⁺	6,6356	Cl ⁻	6,6356	0,9967	[RAR1984]	ja
Rb ⁺	6,6569	Cl ⁻	6,6569	0,9970	[RAR1984]	ja
Rb ⁺	6,7207	Cl ⁻	6,7207	0,9983	[RAR1984]	ja
Rb ⁺	6,7904	Cl ⁻	6,7904	0,9997	[RAR1984]	ja
Rb ⁺	6,8708	Cl ⁻	6,8708	1,0015	[RAR1984]	ja
Rb ⁺	7,0015	Cl ⁻	7,0015	1,0031	[RAR1984]	ja
Rb ⁺	7,1467	Cl ⁻	7,1467	1,0062	[RAR1984]	ja
Rb ⁺	7,2585	Cl ⁻	7,2585	1,0083	[RAR1984]	ja
Rb ⁺	7,4311	Cl ⁻	7,4311	1,0120	[RAR1984]	ja
Rb ⁺	7,6824	Cl ⁻	7,6824	1,0164	[RAR1984]	ja
Rb ⁺	7,7603	Cl ⁻	7,7603	1,0184	[RAR1984]	ja
Rb ⁺	7,7832	Cl ⁻	7,7832	1,0230	[RAR1984]	ja
Rb ⁺	0,4226	Cl ⁻	0,4226	0,8941	[ROB/SIN1934]	ja
Rb ⁺	0,4320	Cl ⁻	0,4320	0,8946	[ROB/SIN1934]	ja
Rb ⁺	0,4512	Cl ⁻	0,4512	0,8952	[ROB/SIN1934]	ja
Rb ⁺	0,5059	Cl ⁻	0,5059	0,8948	[ROB/SIN1934]	ja
Rb ⁺	0,6538	Cl ⁻	0,6538	0,8880	[ROB/SIN1934]	ja
Rb ⁺	1,0880	Cl ⁻	1,0880	0,8882	[ROB/SIN1934]	ja
Rb ⁺	1,0960	Cl ⁻	1,0960	0,8884	[ROB/SIN1934]	ja
Rb ⁺	1,1680	Cl ⁻	1,1680	0,8875	[ROB/SIN1934]	ja
Rb ⁺	1,1900	Cl ⁻	1,1900	0,8880	[ROB/SIN1934]	ja
Rb ⁺	1,2760	Cl ⁻	1,2760	0,8907	[ROB/SIN1934]	ja
Rb ⁺	1,2970	Cl ⁻	1,2970	0,8912	[ROB/SIN1934]	ja
Rb ⁺	1,3330	Cl ⁻	1,3330	0,8913	[ROB/SIN1934]	ja
Rb ⁺	1,3760	Cl ⁻	1,3760	0,8916	[ROB/SIN1934]	ja
Rb ⁺	1,5770	Cl ⁻	1,5770	0,8922	[ROB/SIN1934]	ja
Rb ⁺	1,8710	Cl ⁻	1,8710	0,8969	[ROB/SIN1934]	ja
Rb ⁺	1,9840	Cl ⁻	1,9840	0,8968	[ROB/SIN1934]	ja
Rb ⁺	1,9870	Cl ⁻	1,9870	0,8954	[ROB/SIN1934]	ja
Rb ⁺	2,1140	Cl ⁻	2,1140	0,8979	[ROB/SIN1934]	ja
Rb ⁺	2,3260	Cl ⁻	2,3260	0,9040	[ROB/SIN1934]	ja
Rb ⁺	2,4170	Cl ⁻	2,4170	0,9068	[ROB/SIN1934]	ja
Rb ⁺	2,4100	Cl ⁻	2,4100	0,9098	[ROB/SIN1934]	ja
Rb ⁺	2,6750	Cl ⁻	2,6750	0,9106	[ROB/SIN1934]	ja
Rb ⁺	2,8250	Cl ⁻	2,8250	0,9143	[ROB/SIN1934]	ja
Rb ⁺	3,0130	Cl ⁻	3,0130	0,9203	[ROB/SIN1934]	ja
Rb ⁺	3,0640	Cl ⁻	3,0640	0,9657	[ROB/SIN1934]	nein
Rb ⁺	3,7160	Cl ⁻	3,7160	0,9309	[ROB/SIN1934]	ja
Rb ⁺	3,7840	Cl ⁻	3,7840	0,9326	[ROB/SIN1934]	ja
Rb ⁺	4,1620	Cl ⁻	4,1620	0,9453	[ROB/SIN1934]	ja
Rb ⁺	4,3210	Cl ⁻	4,3210	0,9452	[ROB/SIN1934]	ja
Rb ⁺	4,4250	Cl ⁻	4,4250	0,9455	[ROB/SIN1934]	ja
Rb ⁺	4,9620	Cl ⁻	4,9620	0,9599	[ROB/SIN1934]	ja
Rb ⁺	0,1000	Cl ⁻	0,1000	0,9230	[ROB1937]	ja

Komp. 1	Konz. [mol/kg]	Komp. 2	Konz. [mol/kg]	ϕ	Quelle	berücksichtigt
Rb ⁺	0,2000	Cl ⁻	0,2000	0,9070	[ROB1937]	ja
Rb ⁺	0,3000	Cl ⁻	0,3000	0,8990	[ROB1937]	ja
Rb ⁺	0,5000	Cl ⁻	0,5000	0,8910	[ROB1937]	ja
Rb ⁺	0,7000	Cl ⁻	0,7000	0,8870	[ROB1937]	ja
Rb ⁺	1,0000	Cl ⁻	1,0000	0,8850	[ROB1937]	ja
Rb ⁺	1,5000	Cl ⁻	1,5000	0,8890	[ROB1937]	ja
Rb ⁺	2,0000	Cl ⁻	2,0000	0,8960	[ROB1937]	ja
Rb ⁺	2,5000	Cl ⁻	2,5000	0,9060	[ROB1937]	ja
Rb ⁺	3,0000	Cl ⁻	3,0000	0,9180	[ROB1937]	ja
Rb ⁺	3,5000	Cl ⁻	3,5000	0,9310	[ROB1937]	ja
Rb ⁺	4,0000	Cl ⁻	4,0000	0,9440	[ROB1937]	ja
Rb ⁺	4,5000	Cl ⁻	4,5000	0,9560	[ROB1937]	ja
Rb ⁺	5,0000	Cl ⁻	5,0000	0,9700	[ROB1937]	ja
Rb ⁺	7,4000	Cl ⁻	7,4000	1,0088	[KIR/LUK1964]	ja
Rb ⁺	6,7150	Cl ⁻	6,7150	0,9960	[KIR/LUK1964]	ja
Rb ⁺	5,7010	Cl ⁻	5,7010	0,9753	[KIR/LUK1964]	ja
Rb ⁺	4,7450	Cl ⁻	4,7450	0,9541	[KIR/LUK1964]	ja
Rb ⁺	4,0640	Cl ⁻	4,0640	0,9394	[KIR/LUK1964]	ja
Rb ⁺	3,5600	Cl ⁻	3,5600	0,9280	[KIR/LUK1964]	ja
Rb ⁺	3,1640	Cl ⁻	3,1640	0,9190	[KIR/LUK1964]	ja
Rb ⁺	2,8690	Cl ⁻	2,8690	0,9131	[KIR/LUK1964]	ja
Rb ⁺	3,4690	Cl ⁻	3,4690	0,9252	[STA/MIS1970]	ja
Rb ⁺	3,0000	Cl ⁻	3,0000	0,9160	[MAK/EVS1958]	ja
Rb ⁺	3,5000	Cl ⁻	3,5000	0,9280	[MAK/EVS1958]	ja
Rb ⁺	4,0000	Cl ⁻	4,0000	0,9410	[MAK/EVS1958]	ja
Rb ⁺	4,5000	Cl ⁻	4,5000	0,9520	[MAK/EVS1958]	ja
Rb ⁺	5,0000	Cl ⁻	5,0000	0,9610	[MAK/EVS1958]	ja
Rb ⁺	5,5000	Cl ⁻	5,5000	0,9710	[MAK/EVS1958]	ja
Rb ⁺	6,0000	Cl ⁻	6,0000	0,9810	[MAK/EVS1958]	ja
Rb ⁺	6,5000	Cl ⁻	6,5000	0,9920	[MAK/EVS1958]	ja
Rb ⁺	7,0000	Cl ⁻	7,0000	1,0020	[MAK/EVS1958]	ja
Rb ⁺	7,5000	Cl ⁻	7,5000	1,0140	[MAK/EVS1958]	ja
Rb ⁺	7,7800	Cl ⁻	7,7800	1,0210	[MAK/EVS1958]	ja
Rb ⁺	1,9339	SO ₄ ²⁻	0,9669	0,6771	[PAL/RAR2002]	ja
Rb ⁺	1,8993	SO ₄ ²⁻	0,9497	0,6776	[PAL/RAR2002]	ja
Rb ⁺	1,7419	SO ₄ ²⁻	0,8709	0,6802	[PAL/RAR2002]	ja
Rb ⁺	1,5763	SO ₄ ²⁻	0,7881	0,6839	[PAL/RAR2002]	ja
Rb ⁺	1,3823	SO ₄ ²⁻	0,6911	0,6888	[PAL/RAR2002]	ja
Rb ⁺	1,2153	SO ₄ ²⁻	0,6077	0,6940	[PAL/RAR2002]	ja
Rb ⁺	0,6459	SO ₄ ²⁻	0,3229	0,7179	[PAL/RAR2002]	ja
Rb ⁺	0,4557	SO ₄ ²⁻	0,2278	0,7365	[PAL/RAR2002]	ja
Rb ⁺	1,1205	SO ₄ ²⁻	0,5602	0,6939	[PAL/RAR2002]	ja
Rb ⁺	1,0916	SO ₄ ²⁻	0,5458	0,6945	[PAL/RAR2002]	ja
Rb ⁺	1,0515	SO ₄ ²⁻	0,5257	0,6963	[PAL/RAR2002]	ja

Komp. 1	Konz. [mol/kg]	Komp. 2	Konz. [mol/kg]	ϕ	Quelle	berücksichtigt
Rb ⁺	0,8027	SO ₄ ²⁻	0,4014	0,7088	[PAL/RAR2002]	ja
Rb ⁺	0,6690	SO ₄ ²⁻	0,3345	0,7183	[PAL/RAR2002]	ja
Rb ⁺	3,1358	SO ₄ ²⁻	1,5679	0,6751	[PAL/RAR2002]	ja
Rb ⁺	3,0320	SO ₄ ²⁻	1,5160	0,6760	[PAL/RAR2002]	ja
Rb ⁺	2,3556	SO ₄ ²⁻	1,1778	0,6681	[PAL/RAR2002]	ja
Rb ⁺	2,2709	SO ₄ ²⁻	1,1354	0,6710	[PAL/RAR2002]	ja
Rb ⁺	2,0193	SO ₄ ²⁻	1,0097	0,6735	[PAL/RAR2002]	ja
Rb ⁺	2,6209	SO ₄ ²⁻	1,3105	0,6510	[PAL/RAR2002]	nein
Rb ⁺	2,5709	SO ₄ ²⁻	1,2854	0,6494	[PAL/RAR2002]	nein
Rb ⁺	2,3897	SO ₄ ²⁻	1,1949	0,6554	[PAL/RAR2002]	nein
Rb ⁺	1,5497	SO ₄ ²⁻	0,7748	0,6631	[PAL/RAR2002]	nein
Rb ⁺	1,3039	SO ₄ ²⁻	0,6519	0,6687	[PAL/RAR2002]	nein
Rb ⁺	1,1750	SO ₄ ²⁻	0,5875	0,6727	[PAL/RAR2002]	nein
Rb ⁺	0,9332	SO ₄ ²⁻	0,4666	0,6823	[PAL/RAR2002]	nein
Rb ⁺	0,7516	SO ₄ ²⁻	0,3758	0,6915	[PAL/RAR2002]	nein
Rb ⁺	0,7406	SO ₄ ²⁻	0,3703	0,6928	[PAL/RAR2002]	nein
Rb ⁺	0,5277	SO ₄ ²⁻	0,2639	0,7094	[PAL/RAR2002]	nein
Rb ⁺	0,5066	SO ₄ ²⁻	0,2533	0,7107	[PAL/RAR2002]	nein
Rb ⁺	0,4970	SO ₄ ²⁻	0,2485	0,7109	[PAL/RAR2002]	nein
Rb ⁺	0,4384	SO ₄ ²⁻	0,2192	0,7181	[PAL/RAR2002]	nein
Rb ⁺	0,4309	SO ₄ ²⁻	0,2155	0,7190	[PAL/RAR2002]	nein
Rb ⁺	0,3551	SO ₄ ²⁻	0,1776	0,7284	[PAL/RAR2002]	nein
Rb ⁺	0,3377	SO ₄ ²⁻	0,1689	0,7309	[PAL/RAR2002]	nein
Rb ⁺	1,5138	SO ₄ ²⁻	0,7569	0,6793	[PAL/RAR2002]	ja
Rb ⁺	1,4392	SO ₄ ²⁻	0,7196	0,6827	[PAL/RAR2002]	ja
Rb ⁺	1,2581	SO ₄ ²⁻	0,6291	0,6857	[PAL/RAR2002]	ja
Rb ⁺	1,0755	SO ₄ ²⁻	0,5378	0,6918	[PAL/RAR2002]	ja
Rb ⁺	1,0205	SO ₄ ²⁻	0,5103	0,6951	[PAL/RAR2002]	ja
Rb ⁺	0,9723	SO ₄ ²⁻	0,4861	0,6965	[PAL/RAR2002]	ja
Rb ⁺	0,9167	SO ₄ ²⁻	0,4584	0,6991	[PAL/RAR2002]	ja
Rb ⁺	4,0960	SO ₄ ²⁻	2,0480	0,6908	[KIR/LUK1967]	ja
Rb ⁺	3,5740	SO ₄ ²⁻	1,7870	0,6827	[KIR/LUK1967]	ja
Rb ⁺	3,3680	SO ₄ ²⁻	1,6840	0,6812	[KIR/LUK1967]	ja
Rb ⁺	2,3640	SO ₄ ²⁻	1,1820	0,6724	[KIR/LUK1967]	ja
Rb ⁺	2,3280	SO ₄ ²⁻	1,1640	0,6717	[KIR/LUK1967]	ja
Rb ⁺	2,0060	SO ₄ ²⁻	1,0030	0,6728	[KIR/LUK1967]	ja
Rb ⁺	1,7660	SO ₄ ²⁻	0,8830	0,6734	[KIR/LUK1967]	ja
Rb ⁺	0,8440	SO ₄ ²⁻	0,4220	0,7156	[CUD/FEL1942]	ja
Rb ⁺	1,2020	SO ₄ ²⁻	0,6010	0,6788	[CUD/FEL1942]	ja
Rb ⁺	1,4960	SO ₄ ²⁻	0,7480	0,6738	[CUD/FEL1942]	ja
Rb ⁺	1,7160	SO ₄ ²⁻	0,8580	0,6770	[CUD/FEL1942]	ja
Rb ⁺	1,9360	SO ₄ ²⁻	0,9680	0,6672	[CUD/FEL1942]	ja
Rb ⁺	2,2360	SO ₄ ²⁻	1,1180	0,6628	[CUD/FEL1942]	ja
Rb ⁺	2,7660	SO ₄ ²⁻	1,3830	0,6581	[CUD/FEL1942]	ja

Komp. 1	Konz. [mol/kg]	Komp. 2	Konz. [mol/kg]	ϕ	Quelle	berücksichtigt
Rb ⁺	2,9720	SO ₄ ²⁻	1,4860	0,6619	[CUD/FEL1942]	ja
Rb ⁺	3,1400	SO ₄ ²⁻	1,5700	0,6676	[CUD/FEL1942]	ja
Rb ⁺	3,2800	SO ₄ ²⁻	1,6400	0,6716	[CUD/FEL1942]	ja
Rb ⁺	3,4140	SO ₄ ²⁻	1,7070	0,6733	[CUD/FEL1942]	ja
Rb ⁺	2,7776	SO ₄ ²⁻	1,3888	0,6729	[RUM1997]	ja
Rb ⁺	3,9470	SO ₄ ²⁻	1,9735	0,6835	[RUM1997]	ja
Rb ⁺	1,6400	SO ₄ ²⁻	0,8200	0,6797	[FIL/KAL1989]	ja
Rb ⁺	2,2574	SO ₄ ²⁻	1,1287	0,6720	[FIL/KAL1989]	ja
Rb ⁺	2,7962	SO ₄ ²⁻	1,3981	0,6707	[FIL/KAL1989]	ja
Rb ⁺	3,2232	SO ₄ ²⁻	1,6116	0,6760	[FIL/KAL1989]	ja
Rb ⁺	3,6026	SO ₄ ²⁻	1,8013	0,6810	[FIL/KAL1989]	ja
Rb ⁺	1,0922	SO ₄ ²⁻	0,5461	0,6854	[KAL/RUM1996]	ja

Tab. 8.40 Potentiometrische Daten zur Bestimmung binärer Pitzerparameter

Komp. 1	Konz. [mol/kg]	Komp. 2	Konz. [mol/kg]	$\gamma_{\pm(\text{RbCl})}$	Quelle	berücksichtigt
Rb ⁺	0,0100	Cl ⁻	0,0100	0,9084	[ZHA/SHI2003]	ja
Rb ⁺	0,0500	Cl ⁻	0,0500	0,8222	[ZHA/SHI2003]	ja
Rb ⁺	0,1000	Cl ⁻	0,1000	0,7714	[ZHA/SHI2003]	ja
Rb ⁺	0,5000	Cl ⁻	0,5000	0,6346	[ZHA/SHI2003]	ja
Rb ⁺	1,0000	Cl ⁻	1,0000	0,5800	[ZHA/SHI2003]	ja
Rb ⁺	2,0000	Cl ⁻	2,0000	0,5412	[ZHA/SHI2003]	ja
Rb ⁺	3,0000	Cl ⁻	3,0000	0,5314	[ZHA/SHI2003]	ja
Rb ⁺	4,0000	Cl ⁻	4,0000	0,5325	[ZHA/SHI2003]	ja
Rb ⁺	5,0000	Cl ⁻	5,0000	0,5390	[ZHA/SHI2003]	ja
Rb ⁺	0,0050	Cl ⁻	0,0050	0,9330	[LEB/ALE1964]	ja
Rb ⁺	0,0100	Cl ⁻	0,0100	0,9060	[LEB/ALE1964]	ja
Rb ⁺	0,0200	Cl ⁻	0,0200	0,8730	[LEB/ALE1964]	ja
Rb ⁺	0,0500	Cl ⁻	0,0500	0,8180	[LEB/ALE1964]	ja
Rb ⁺	0,1000	Cl ⁻	0,1000	0,7570	[LEB/ALE1964]	ja
Rb ⁺	0,0023	Cl ⁻	0,0023	0,9479	[CUI/HU2007]	ja
Rb ⁺	0,0050	Cl ⁻	0,0050	0,9254	[CUI/HU2007]	ja
Rb ⁺	0,0101	Cl ⁻	0,0101	0,8986	[CUI/HU2007]	ja
Rb ⁺	0,0225	Cl ⁻	0,0225	0,8581	[CUI/HU2007]	ja
Rb ⁺	0,0418	Cl ⁻	0,0418	0,8193	[CUI/HU2007]	ja
Rb ⁺	0,0759	Cl ⁻	0,0759	0,7756	[CUI/HU2007]	ja
Rb ⁺	0,1125	Cl ⁻	0,1125	0,7437	[CUI/HU2007]	ja
Rb ⁺	0,1575	Cl ⁻	0,1575	0,7146	[CUI/HU2007]	ja
Rb ⁺	0,2259	Cl ⁻	0,2259	0,6818	[CUI/HU2007]	ja
Rb ⁺	0,3353	Cl ⁻	0,3353	0,6443	[CUI/HU2007]	nein
Rb ⁺	0,4855	Cl ⁻	0,4855	0,6080	[CUI/HU2007]	nein
Rb ⁺	0,6656	Cl ⁻	0,6656	0,5765	[CUI/HU2007]	nein
Rb ⁺	0,8846	Cl ⁻	0,8846	0,5479	[CUI/HU2007]	nein
Rb ⁺	1,1428	Cl ⁻	1,1428	0,5223	[CUI/HU2007]	nein
Rb ⁺	1,4534	Cl ⁻	1,4534	0,4987	[CUI/HU2007]	nein
Rb ⁺	1,8543	Cl ⁻	1,8543	0,4756	[CUI/HU2007]	nein
Rb ⁺	2,2828	Cl ⁻	2,2828	0,4570	[CUI/HU2007]	nein
Rb ⁺	2,7500	Cl ⁻	2,7500	0,4418	[CUI/HU2007]	nein
Rb ⁺	3,1772	Cl ⁻	3,1772	0,4311	[CUI/HU2007]	nein
Rb ⁺	3,6244	Cl ⁻	3,6244	0,4226	[CUI/HU2007]	nein
Rb ⁺	0,0200	Cl ⁻	0,0200	0,8620	[LI/CHU1998]	ja
Rb ⁺	0,0400	Cl ⁻	0,0400	0,8160	[LI/CHU1998]	ja
Rb ⁺	0,0600	Cl ⁻	0,0600	0,7840	[LI/CHU1998]	ja
Rb ⁺	0,0800	Cl ⁻	0,0800	0,7590	[LI/CHU1998]	ja

Tab. 8.41 Isopiestic bzw. Dampfdruckmessungen zur Bestimmung ternärer Pitzerparameter

Komp. 1	Konz. [mol/kg]	Komp. 2	Konz. [mol/kg]	Komp. 3	Konz. [mol/kg]	ϕ	Quelle	berücksichtigt
Rb ⁺	0,6782	Na ⁺	5,4208	Cl ⁻	6,0990	1,2240	[KIR/LUK1964]	ja
Rb ⁺	1,3972	Na ⁺	4,8938	Cl ⁻	6,2910	1,1867	[KIR/LUK1964]	ja
Rb ⁺	2,1076	Na ⁺	4,3534	Cl ⁻	6,4610	1,1554	[KIR/LUK1964]	ja
Rb ⁺	2,8107	Na ⁺	3,8153	Cl ⁻	6,6260	1,1267	[KIR/LUK1964]	ja
Rb ⁺	3,6016	Na ⁺	3,1914	Cl ⁻	6,7930	1,0990	[KIR/LUK1964]	ja
Rb ⁺	4,3471	Na ⁺	2,5949	Cl ⁻	6,9420	1,0754	[KIR/LUK1964]	ja
Rb ⁺	5,0820	Na ⁺	1,9920	Cl ⁻	7,0740	1,0553	[KIR/LUK1964]	ja
Rb ⁺	5,8846	Na ⁺	1,3154	Cl ⁻	7,2000	1,0368	[KIR/LUK1964]	ja
Rb ⁺	6,5272	Na ⁺	0,7698	Cl ⁻	7,2970	1,0231	[KIR/LUK1964]	ja
Rb ⁺	0,6243	Na ⁺	4,9897	Cl ⁻	5,6140	1,1913	[KIR/LUK1964]	ja
Rb ⁺	1,2846	Na ⁺	4,4994	Cl ⁻	5,7840	1,1563	[KIR/LUK1964]	ja
Rb ⁺	1,9347	Na ⁺	3,9963	Cl ⁻	5,9310	1,1277	[KIR/LUK1964]	ja
Rb ⁺	2,5762	Na ⁺	3,4968	Cl ⁻	6,0730	1,1013	[KIR/LUK1964]	ja
Rb ⁺	3,2952	Na ⁺	2,9198	Cl ⁻	6,2150	1,0761	[KIR/LUK1964]	ja
Rb ⁺	3,9701	Na ⁺	2,3699	Cl ⁻	6,3400	1,0549	[KIR/LUK1964]	ja
Rb ⁺	4,6344	Na ⁺	1,8166	Cl ⁻	6,4510	1,0368	[KIR/LUK1964]	ja
Rb ⁺	5,3599	Na ⁺	1,1981	Cl ⁻	6,5580	1,0198	[KIR/LUK1964]	ja
Rb ⁺	5,9359	Na ⁺	0,7001	Cl ⁻	6,6360	1,0079	[KIR/LUK1964]	ja
Rb ⁺	0,5414	Na ⁺	4,3276	Cl ⁻	4,8690	1,1419	[KIR/LUK1964]	ja
Rb ⁺	1,1112	Na ⁺	3,8918	Cl ⁻	5,0030	1,1113	[KIR/LUK1964]	ja
Rb ⁺	1,6685	Na ⁺	3,4465	Cl ⁻	5,1150	1,0870	[KIR/LUK1964]	ja
Rb ⁺	2,2169	Na ⁺	3,0091	Cl ⁻	5,2260	1,0639	[KIR/LUK1964]	ja
Rb ⁺	2,8281	Na ⁺	2,5059	Cl ⁻	5,3340	1,0424	[KIR/LUK1964]	ja
Rb ⁺	3,3990	Na ⁺	2,0290	Cl ⁻	5,4280	1,0243	[KIR/LUK1964]	ja
Rb ⁺	3,9584	Na ⁺	1,5516	Cl ⁻	5,5100	1,0091	[KIR/LUK1964]	ja
Rb ⁺	4,5687	Na ⁺	1,0213	Cl ⁻	5,5900	0,9946	[KIR/LUK1964]	ja
Rb ⁺	5,0495	Na ⁺	0,5955	Cl ⁻	5,6450	0,9849	[KIR/LUK1964]	ja
Rb ⁺	0,4601	Na ⁺	3,6779	Cl ⁻	4,1380	1,0941	[KIR/LUK1964]	ja
Rb ⁺	0,9415	Na ⁺	3,2975	Cl ⁻	4,2390	1,0680	[KIR/LUK1964]	ja
Rb ⁺	1,4098	Na ⁺	2,9122	Cl ⁻	4,3220	1,0475	[KIR/LUK1964]	ja
Rb ⁺	1,8682	Na ⁺	2,5358	Cl ⁻	4,4040	1,0280	[KIR/LUK1964]	ja
Rb ⁺	2,3774	Na ⁺	2,1066	Cl ⁻	4,4840	1,0096	[KIR/LUK1964]	ja
Rb ⁺	2,8505	Na ⁺	1,7015	Cl ⁻	4,5520	0,9945	[KIR/LUK1964]	ja
Rb ⁺	3,3133	Na ⁺	1,2987	Cl ⁻	4,6120	0,9816	[KIR/LUK1964]	ja
Rb ⁺	3,8143	Na ⁺	0,8527	Cl ⁻	4,6670	0,9700	[KIR/LUK1964]	ja
Rb ⁺	4,2095	Na ⁺	0,4965	Cl ⁻	4,7060	0,9620	[KIR/LUK1964]	ja
Rb ⁺	0,4002	Na ⁺	3,1988	Cl ⁻	3,5990	1,0607	[KIR/LUK1964]	ja
Rb ⁺	0,8167	Na ⁺	2,8603	Cl ⁻	3,6770	1,0382	[KIR/LUK1964]	ja
Rb ⁺	1,2210	Na ⁺	2,5220	Cl ⁻	3,7430	1,0199	[KIR/LUK1964]	ja
Rb ⁺	1,6154	Na ⁺	2,1926	Cl ⁻	3,8080	1,0025	[KIR/LUK1964]	ja
Rb ⁺	2,0519	Na ⁺	1,8181	Cl ⁻	3,8700	0,9864	[KIR/LUK1964]	ja
Rb ⁺	2,4553	Na ⁺	1,4657	Cl ⁻	3,9210	0,9736	[KIR/LUK1964]	ja
Rb ⁺	2,8492	Na ⁺	1,1168	Cl ⁻	3,9660	0,9626	[KIR/LUK1964]	ja
Rb ⁺	3,2757	Na ⁺	0,7323	Cl ⁻	4,0080	0,9525	[KIR/LUK1964]	ja
Rb ⁺	3,6120	Na ⁺	0,4260	Cl ⁻	4,0380	0,9454	[KIR/LUK1964]	ja
Rb ⁺	0,3545	Na ⁺	2,8335	Cl ⁻	3,1880	1,0363	[KIR/LUK1964]	ja
Rb ⁺	0,7223	Na ⁺	2,5297	Cl ⁻	3,2520	1,0159	[KIR/LUK1964]	ja
Rb ⁺	1,0781	Na ⁺	2,2269	Cl ⁻	3,3050	0,9996	[KIR/LUK1964]	ja

Komp. 1	Konz. [mol/kg]	Komp. 2	Konz. [mol/kg]	Komp. 3	Konz. [mol/kg]	ϕ	Quelle	berücksichtigt
Rb ⁺	1,4240	Na ⁺	1,9330	Cl ⁻	3,3570	0,9841	[KIR/LUK1964]	ja
Rb ⁺	1,8059	Na ⁺	1,6001	Cl ⁻	3,4060	0,9700	[KIR/LUK1964]	ja
Rb ⁺	2,1585	Na ⁺	1,2885	Cl ⁻	3,4470	0,9585	[KIR/LUK1964]	ja
Rb ⁺	2,5022	Na ⁺	0,9808	Cl ⁻	3,4830	0,9485	[KIR/LUK1964]	ja
Rb ⁺	2,8736	Na ⁺	0,6424	Cl ⁻	3,5160	0,9396	[KIR/LUK1964]	ja
Rb ⁺	3,1477	Na ⁺	0,3713	Cl ⁻	3,5190	0,9388	[KIR/LUK1964]	ja
Rb ⁺	0,3179	Na ⁺	2,5411	Cl ⁻	2,8590	1,0170	[KIR/LUK1964]	ja
Rb ⁺	0,6468	Na ⁺	2,2652	Cl ⁻	2,9120	0,9985	[KIR/LUK1964]	ja
Rb ⁺	0,9642	Na ⁺	1,9918	Cl ⁻	2,9560	0,9836	[KIR/LUK1964]	ja
Rb ⁺	1,2722	Na ⁺	1,7268	Cl ⁻	2,9990	0,9695	[KIR/LUK1964]	ja
Rb ⁺	1,6107	Na ⁺	1,4273	Cl ⁻	3,0380	0,9571	[KIR/LUK1964]	ja
Rb ⁺	1,9231	Na ⁺	1,1479	Cl ⁻	3,0710	0,9468	[KIR/LUK1964]	ja
Rb ⁺	2,2270	Na ⁺	0,8730	Cl ⁻	3,1000	0,9379	[KIR/LUK1964]	ja
Rb ⁺	2,5573	Na ⁺	0,5717	Cl ⁻	3,1290	0,9293	[KIR/LUK1964]	ja
Rb ⁺	2,8159	Na ⁺	0,3321	Cl ⁻	3,1480	0,9236	[KIR/LUK1964]	ja
Rb ⁺	0,2913	Na ⁺	2,3287	Cl ⁻	2,6200	0,9999	[KIR/LUK1964]	ja
Rb ⁺	0,5901	Na ⁺	2,0669	Cl ⁻	2,6570	0,9860	[KIR/LUK1964]	ja
Rb ⁺	0,8785	Na ⁺	1,8145	Cl ⁻	2,6930	0,9728	[KIR/LUK1964]	ja
Rb ⁺	1,1581	Na ⁺	1,5719	Cl ⁻	2,7300	0,9596	[KIR/LUK1964]	ja
Rb ⁺	1,4655	Na ⁺	1,2985	Cl ⁻	2,7640	0,9478	[KIR/LUK1964]	ja
Rb ⁺	1,7477	Na ⁺	1,0433	Cl ⁻	2,7910	0,9387	[KIR/LUK1964]	ja
Rb ⁺	2,0230	Na ⁺	0,7930	Cl ⁻	2,8160	0,9303	[KIR/LUK1964]	ja
Rb ⁺	2,3211	Na ⁺	0,5189	Cl ⁻	2,8400	0,9225	[KIR/LUK1964]	ja
Rb ⁺	2,5547	Na ⁺	0,3013	Cl ⁻	2,8560	0,9173	[KIR/LUK1964]	ja
Rb ⁺	0,0001	K ⁺	4,8300	Cl ⁻	4,8301	0,9940	[RAT/MAK1958]	ja
Rb ⁺	0,7100	K ⁺	4,4900	Cl ⁻	5,2000	1,0250	[RAT/MAK1958]	ja
Rb ⁺	2,5100	K ⁺	3,6400	Cl ⁻	6,1500	1,0097	[RAT/MAK1958]	ja
Rb ⁺	3,3500	K ⁺	3,3300	Cl ⁻	6,6800	0,9959	[RAT/MAK1958]	ja
Rb ⁺	4,2900	K ⁺	2,9000	Cl ⁻	7,1900	0,9830	[RAT/MAK1958]	ja
Rb ⁺	4,0900	K ⁺	2,9200	Cl ⁻	7,0100	0,9963	[RAT/MAK1958]	ja
Rb ⁺	4,4500	K ⁺	2,7600	Cl ⁻	7,2100	0,9886	[RAT/MAK1958]	ja
Rb ⁺	5,1500	K ⁺	2,3600	Cl ⁻	7,5100	0,9812	[RAT/MAK1958]	ja
Rb ⁺	5,8800	K ⁺	1,9400	Cl ⁻	7,8200	0,9907	[RAT/MAK1958]	ja
Rb ⁺	6,0400	K ⁺	1,9000	Cl ⁻	7,9400	0,9839	[RAT/MAK1958]	ja
Rb ⁺	6,2100	K ⁺	1,8600	Cl ⁻	8,0700	0,9802	[RAT/MAK1958]	ja
Rb ⁺	7,4500	K ⁺	0,3600	Cl ⁻	7,8100	1,0030	[RAT/MAK1958]	ja
Rb ⁺	7,7800	K ⁺	0,0100	Cl ⁻	7,7900	0,9998	[RAT/MAK1958]	ja
Rb ⁺	7,7800	K ⁺	0,0100	Cl ⁻	7,7900	1,0043	[RAT/MAK1958]	ja
Rb ⁺	1,4108	Na ⁺	0,2552	SO ₄ ²⁻	0,8330	0,6691	[FIL/KAL1989]	ja
Rb ⁺	1,1568	Na ⁺	0,5312	SO ₄ ²⁻	0,8440	0,6603	[FIL/KAL1989]	ja
Rb ⁺	0,9232	Na ⁺	0,7796	SO ₄ ²⁻	0,8514	0,6546	[FIL/KAL1989]	ja
Rb ⁺	0,6826	Na ⁺	1,0276	SO ₄ ²⁻	0,8551	0,6518	[FIL/KAL1989]	ja
Rb ⁺	0,4840	Na ⁺	1,2298	SO ₄ ²⁻	0,8569	0,6504	[FIL/KAL1989]	ja
Rb ⁺	0,2108	Na ⁺	1,5018	SO ₄ ²⁻	0,8563	0,6509	[FIL/KAL1989]	ja
Rb ⁺	1,9520	Na ⁺	0,3532	SO ₄ ²⁻	1,1526	0,6581	[FIL/KAL1989]	ja
Rb ⁺	1,6100	Na ⁺	0,7394	SO ₄ ²⁻	1,1747	0,6457	[FIL/KAL1989]	ja
Rb ⁺	1,2932	Na ⁺	1,0916	SO ₄ ²⁻	1,1924	0,6361	[FIL/KAL1989]	ja
Rb ⁺	0,9592	Na ⁺	1,4442	SO ₄ ²⁻	1,2017	0,6312	[FIL/KAL1989]	ja
Rb ⁺	0,6794	Na ⁺	1,7264	SO ₄ ²⁻	1,2029	0,6306	[FIL/KAL1989]	ja
Rb ⁺	0,2956	Na ⁺	2,1064	SO ₄ ²⁻	1,2010	0,6316	[FIL/KAL1989]	ja
Rb ⁺	2,4264	Na ⁺	0,4390	SO ₄ ²⁻	1,4327	0,6545	[FIL/KAL1989]	ja

Komp. 1	Konz. [mol/kg]	Komp. 2	Konz. [mol/kg]	Komp. 3	Konz. [mol/kg]	ϕ	Quelle	berücksichtigt
Rb ⁺	2,0044	Na ⁺	0,9206	SO ₄ ²⁻	1,4625	0,6412	[FIL/KAL1989]	ja
Rb ⁺	1,6110	Na ⁺	1,3598	SO ₄ ²⁻	1,4854	0,6313	[FIL/KAL1989]	ja
Rb ⁺	1,1958	Na ⁺	1,8004	SO ₄ ²⁻	1,4981	0,6259	[FIL/KAL1989]	ja
Rb ⁺	0,8480	Na ⁺	2,1546	SO ₄ ²⁻	1,5013	0,6246	[FIL/KAL1989]	ja
Rb ⁺	0,3694	Na ⁺	2,6324	SO ₄ ²⁻	1,5009	0,6248	[FIL/KAL1989]	ja
Rb ⁺	2,8102	Na ⁺	0,5082	SO ₄ ²⁻	1,6592	0,6566	[FIL/KAL1989]	ja
Rb ⁺	2,3330	Na ⁺	1,0714	SO ₄ ²⁻	1,7022	0,6400	[FIL/KAL1989]	ja
Rb ⁺	1,8796	Na ⁺	1,5862	SO ₄ ²⁻	1,7329	0,6287	[FIL/KAL1989]	ja
Rb ⁺	1,3982	Na ⁺	2,1050	SO ₄ ²⁻	1,7516	0,6219	[FIL/KAL1989]	ja
Rb ⁺	0,9934	Na ⁺	2,5238	SO ₄ ²⁻	1,7586	0,6195	[FIL/KAL1989]	ja
Rb ⁺	0,4328	Na ⁺	3,0832	SO ₄ ²⁻	1,7580	0,6197	[FIL/KAL1989]	ja
Rb ⁺	3,1480	Na ⁺	0,5694	SO ₄ ²⁻	1,8587	0,6600	[FIL/KAL1989]	ja
Rb ⁺	2,6182	Na ⁺	1,2022	SO ₄ ²⁻	1,9102	0,6422	[FIL/KAL1989]	ja
Rb ⁺	2,1102	Na ⁺	1,7810	SO ₄ ²⁻	1,9456	0,6305	[FIL/KAL1989]	ja
Rb ⁺	1,5712	Na ⁺	2,3654	SO ₄ ²⁻	1,9683	0,6232	[FIL/KAL1989]	ja
Rb ⁺	1,1172	Na ⁺	2,8384	SO ₄ ²⁻	1,9778	0,6202	[FIL/KAL1989]	ja
Rb ⁺	0,4870	Na ⁺	3,4708	SO ₄ ²⁻	1,9789	0,6199	[FIL/KAL1989]	ja
Rb ⁺	3,7070	Na ⁺	1,4336	SO ₄ ²⁻	2,5703	0,6677	[FIL/KAL1989]	ja
Rb ⁺	3,0516	Na ⁺	2,1824	SO ₄ ²⁻	2,6170	0,6558	[FIL/KAL1989]	ja
Rb ⁺	2,5864	Na ⁺	2,7002	SO ₄ ²⁻	2,6433	0,6493	[FIL/KAL1989]	ja
Rb ⁺	2,4494	Na ⁺	2,8520	SO ₄ ²⁻	2,6507	0,6474	[FIL/KAL1989]	ja
Rb ⁺	2,3486	Na ⁺	2,9664	SO ₄ ²⁻	2,6575	0,6458	[FIL/KAL1989]	ja
Rb ⁺	2,2210	Na ⁺	3,0916	SO ₄ ²⁻	2,6563	0,6461	[FIL/KAL1989]	ja
Rb ⁺	2,1132	Na ⁺	3,2152	SO ₄ ²⁻	2,6642	0,6442	[FIL/KAL1989]	ja
Rb ⁺	1,9864	Na ⁺	3,3492	SO ₄ ²⁻	2,6678	0,6433	[FIL/KAL1989]	ja
Rb ⁺	1,8216	Na ⁺	3,5240	SO ₄ ²⁻	2,6728	0,6421	[FIL/KAL1989]	ja
Rb ⁺	1,5818	Na ⁺	3,7642	SO ₄ ²⁻	2,6730	0,6420	[FIL/KAL1989]	ja
Rb ⁺	1,3146	Na ⁺	4,0356	SO ₄ ²⁻	2,6751	0,6415	[FIL/KAL1989]	ja
Rb ⁺	3,6292	Na ⁺	2,5954	SO ₄ ²⁻	3,1123	0,6798	[FIL/KAL1989]	ja
Rb ⁺	3,0530	Na ⁺	3,2084	SO ₄ ²⁻	3,1307	0,6758	[FIL/KAL1989]	ja
Rb ⁺	2,9094	Na ⁺	3,3876	SO ₄ ²⁻	3,1485	0,6719	[FIL/KAL1989]	ja
Rb ⁺	2,7878	Na ⁺	3,5212	SO ₄ ²⁻	3,1545	0,6707	[FIL/KAL1989]	ja
Rb ⁺	2,6372	Na ⁺	3,6802	SO ₄ ²⁻	3,1587	0,6698	[FIL/KAL1989]	ja
Rb ⁺	2,5074	Na ⁺	3,8150	SO ₄ ²⁻	3,1612	0,6692	[FIL/KAL1989]	ja
Rb ⁺	2,3550	Na ⁺	3,9708	SO ₄ ²⁻	3,1629	0,6689	[FIL/KAL1989]	ja
Rb ⁺	2,1572	Na ⁺	4,1730	SO ₄ ²⁻	3,1651	0,6684	[FIL/KAL1989]	ja
Rb ⁺	1,8722	Na ⁺	4,4552	SO ₄ ²⁻	3,1637	0,6687	[FIL/KAL1989]	ja
Rb ⁺	3,3792	Na ⁺	3,5280	SO ₄ ²⁻	3,4536	0,6928	[FIL/KAL1989]	ja
Rb ⁺	3,1984	Na ⁺	3,7242	SO ₄ ²⁻	3,4613	0,6912	[FIL/KAL1989]	ja
Rb ⁺	3,0654	Na ⁺	3,8718	SO ₄ ²⁻	3,4686	0,6898	[FIL/KAL1989]	ja
Rb ⁺	2,8952	Na ⁺	4,0404	SO ₄ ²⁻	3,4678	0,6899	[FIL/KAL1989]	ja
Rb ⁺	2,7528	Na ⁺	4,1884	SO ₄ ²⁻	3,4706	0,6894	[FIL/KAL1989]	ja
Rb ⁺	2,5862	Na ⁺	4,3608	SO ₄ ²⁻	3,4735	0,6888	[FIL/KAL1989]	ja
Rb ⁺	2,3716	Na ⁺	4,5880	SO ₄ ²⁻	3,4798	0,6876	[FIL/KAL1989]	ja
Rb ⁺	3,2734	Na ⁺	3,8114	SO ₄ ²⁻	3,5424	0,6970	[FIL/KAL1989]	ja
Rb ⁺	3,1382	Na ⁺	3,9632	SO ₄ ²⁻	3,5507	0,6953	[FIL/KAL1989]	ja
Rb ⁺	2,9666	Na ⁺	4,1398	SO ₄ ²⁻	3,5532	0,6948	[FIL/KAL1989]	ja
Rb ⁺	2,8168	Na ⁺	4,2850	SO ₄ ²⁻	3,5509	0,6953	[FIL/KAL1989]	ja
Rb ⁺	2,6496	Na ⁺	4,4678	SO ₄ ²⁻	3,5587	0,6938	[FIL/KAL1989]	ja
Rb ⁺	2,4266	Na ⁺	4,6942	SO ₄ ²⁻	3,5604	0,6934	[FIL/KAL1989]	ja
Rb ⁺	3,5764	Na ⁺	4,1642	SO ₄ ²⁻	3,8703	0,7205	[FIL/KAL1989]	ja

Komp. 1	Konz. [mol/kg]	Komp. 2	Konz. [mol/kg]	Komp. 3	Konz. [mol/kg]	ϕ	Quelle	berücksichtigt
Rb ⁺	3,4228	Na ⁺	4,3232	SO ₄ ²⁻	3,8730	0,7200	[FIL/KAL1989]	ja
Rb ⁺	3,2360	Na ⁺	4,5158	SO ₄ ²⁻	3,8759	0,7194	[FIL/KAL1989]	ja
Rb ⁺	3,0772	Na ⁺	4,6818	SO ₄ ²⁻	3,8795	0,7188	[FIL/KAL1989]	ja
Rb ⁺	2,8902	Na ⁺	4,8732	SO ₄ ²⁻	3,8817	0,7183	[FIL/KAL1989]	ja
Rb ⁺	2,6456	Na ⁺	5,1178	SO ₄ ²⁻	3,8817	0,7183	[FIL/KAL1989]	ja
Rb ⁺	3,5384	Na ⁺	4,9380	SO ₄ ²⁻	4,2382	0,7460	[FIL/KAL1989]	ja
Rb ⁺	3,3622	Na ⁺	5,1154	SO ₄ ²⁻	4,2388	0,7459	[FIL/KAL1989]	ja
Rb ⁺	3,1568	Na ⁺	5,3230	SO ₄ ²⁻	4,2399	0,7457	[FIL/KAL1989]	ja
Rb ⁺	0,9946	K ⁺	0,0972	SO ₄ ²⁻	0,5459	0,6856	[KAL/RUM1996]	ja
Rb ⁺	0,8726	K ⁺	0,2202	SO ₄ ²⁻	0,5464	0,6850	[KAL/RUM1996]	ja
Rb ⁺	0,7838	K ⁺	0,3076	SO ₄ ²⁻	0,5457	0,6859	[KAL/RUM1996]	ja
Rb ⁺	0,6738	K ⁺	0,4172	SO ₄ ²⁻	0,5455	0,6861	[KAL/RUM1996]	ja
Rb ⁺	0,5476	K ⁺	0,5416	SO ₄ ²⁻	0,5446	0,6873	[KAL/RUM1996]	ja
Rb ⁺	0,4160	K ⁺	0,6724	SO ₄ ²⁻	0,5442	0,6878	[KAL/RUM1996]	ja
Rb ⁺	0,2920	K ⁺	0,7934	SO ₄ ²⁻	0,5427	0,6897	[KAL/RUM1996]	ja
Rb ⁺	0,1508	K ⁺	0,9284	SO ₄ ²⁻	0,5396	0,6936	[KAL/RUM1996]	ja
Rb ⁺	1,2130	K ⁺	0,4760	SO ₄ ²⁻	0,8445	0,6560	[KAL/RUM1996]	ja
Rb ⁺	1,0414	K ⁺	0,6448	SO ₄ ²⁻	0,8431	0,6571	[KAL/RUM1996]	ja
Rb ⁺	0,8452	K ⁺	0,8358	SO ₄ ²⁻	0,8405	0,6591	[KAL/RUM1996]	ja
Rb ⁺	0,6410	K ⁺	1,0362	SO ₄ ²⁻	0,8386	0,6606	[KAL/RUM1996]	ja
Rb ⁺	0,4496	K ⁺	1,2214	SO ₄ ²⁻	0,8355	0,6631	[KAL/RUM1996]	ja
Rb ⁺	0,2324	K ⁺	1,4304	SO ₄ ²⁻	0,8314	0,6663	[KAL/RUM1996]	ja
Rb ⁺	1,0198	K ⁺	1,0086	SO ₄ ²⁻	1,0142	0,6646	[KAL/RUM1996]	ja
Rb ⁺	0,7618	K ⁺	1,2316	SO ₄ ²⁻	0,9967	0,6763	[KAL/RUM1996]	ja
Rb ⁺	0,5378	K ⁺	1,4608	SO ₄ ²⁻	0,9993	0,6745	[KAL/RUM1996]	ja
Rb ⁺	0,2786	K ⁺	1,7150	SO ₄ ²⁻	0,9968	0,6762	[KAL/RUM1996]	ja
Rb ⁺	1,0174	K ⁺	1,6448	SO ₄ ²⁻	1,3311	0,6638	[KAL/RUM1996]	ja
Rb ⁺	0,7124	K ⁺	1,9350	SO ₄ ²⁻	1,3237	0,6675	[KAL/RUM1996]	ja
Rb ⁺	0,3668	K ⁺	2,2582	SO ₄ ²⁻	1,3125	0,6732	[KAL/RUM1996]	ja
Rb ⁺	0,8838	K ⁺	2,4006	SO ₄ ²⁻	1,6422	0,6659	[KAL/RUM1996]	ja
Rb ⁺	0,4554	K ⁺	2,8038	SO ₄ ²⁻	1,6296	0,6710	[KAL/RUM1996]	ja

Tab. 8.42 Potentiometrische Daten zur Bestimmung ternärer Pitzerparameter

Komp. 1	Konz. [mol/kg]	Komp. 2	Konz. [mol/kg]	Komp. 3	Konz. [mol/kg]	$\gamma_{\pm}(\text{RbCl})$	Quelle	berücksichtigt
Rb ⁺	0,0094	Cl ⁻	0,0080	SO ₄ ²⁻	0,0007	0,9237	[ZHA/SHI2003]	ja
Rb ⁺	0,0086	Cl ⁻	0,0060	SO ₄ ²⁻	0,0013	0,9391	[ZHA/SHI2003]	ja
Rb ⁺	0,0080	Cl ⁻	0,0040	SO ₄ ²⁻	0,0020	0,9549	[ZHA/SHI2003]	ja
Rb ⁺	0,0074	Cl ⁻	0,0020	SO ₄ ²⁻	0,0027	0,9709	[ZHA/SHI2003]	ja
Rb ⁺	0,0466	Cl ⁻	0,0400	SO ₄ ²⁻	0,0033	0,8271	[ZHA/SHI2003]	ja
Rb ⁺	0,0434	Cl ⁻	0,0300	SO ₄ ²⁻	0,0067	0,8319	[ZHA/SHI2003]	ja
Rb ⁺	0,0400	Cl ⁻	0,0200	SO ₄ ²⁻	0,0100	0,8368	[ZHA/SHI2003]	ja
Rb ⁺	0,0366	Cl ⁻	0,0100	SO ₄ ²⁻	0,0133	0,8418	[ZHA/SHI2003]	ja
Rb ⁺	0,0934	Cl ⁻	0,0800	SO ₄ ²⁻	0,0067	0,7723	[ZHA/SHI2003]	ja
Rb ⁺	0,0866	Cl ⁻	0,0600	SO ₄ ²⁻	0,0133	0,7732	[ZHA/SHI2003]	ja
Rb ⁺	0,0800	Cl ⁻	0,0400	SO ₄ ²⁻	0,0200	0,7741	[ZHA/SHI2003]	ja
Rb ⁺	0,0734	Cl ⁻	0,0200	SO ₄ ²⁻	0,0267	0,7750	[ZHA/SHI2003]	ja
Rb ⁺	0,4666	Cl ⁻	0,4000	SO ₄ ²⁻	0,0333	0,6235	[ZHA/SHI2003]	ja
Rb ⁺	0,4334	Cl ⁻	0,3000	SO ₄ ²⁻	0,0667	0,6125	[ZHA/SHI2003]	ja
Rb ⁺	0,4000	Cl ⁻	0,2000	SO ₄ ²⁻	0,1000	0,6018	[ZHA/SHI2003]	ja
Rb ⁺	0,3666	Cl ⁻	0,1000	SO ₄ ²⁻	0,1333	0,5913	[ZHA/SHI2003]	ja
Rb ⁺	0,9334	Cl ⁻	0,8000	SO ₄ ²⁻	0,0667	0,5635	[ZHA/SHI2003]	ja
Rb ⁺	0,8666	Cl ⁻	0,6000	SO ₄ ²⁻	0,1333	0,5474	[ZHA/SHI2003]	ja
Rb ⁺	0,8000	Cl ⁻	0,4000	SO ₄ ²⁻	0,2000	0,5318	[ZHA/SHI2003]	ja
Rb ⁺	0,7334	Cl ⁻	0,2000	SO ₄ ²⁻	0,2667	0,5166	[ZHA/SHI2003]	ja
Rb ⁺	1,8666	Cl ⁻	1,6000	SO ₄ ²⁻	0,1333	0,5175	[ZHA/SHI2003]	ja
Rb ⁺	1,7334	Cl ⁻	1,2000	SO ₄ ²⁻	0,2667	0,4947	[ZHA/SHI2003]	ja
Rb ⁺	1,6000	Cl ⁻	0,8000	SO ₄ ²⁻	0,4000	0,4729	[ZHA/SHI2003]	ja
Rb ⁺	1,4666	Cl ⁻	0,4000	SO ₄ ²⁻	0,5333	0,4521	[ZHA/SHI2003]	ja
Rb ⁺	2,8000	Cl ⁻	2,4000	SO ₄ ²⁻	0,2000	0,5005	[ZHA/SHI2003]	ja
Rb ⁺	2,6000	Cl ⁻	1,8000	SO ₄ ²⁻	0,4000	0,4714	[ZHA/SHI2003]	ja
Rb ⁺	2,4000	Cl ⁻	1,2000	SO ₄ ²⁻	0,6000	0,4439	[ZHA/SHI2003]	ja
Rb ⁺	2,2000	Cl ⁻	0,6000	SO ₄ ²⁻	0,8000	0,4181	[ZHA/SHI2003]	ja
Rb ⁺	3,7334	Cl ⁻	3,2000	SO ₄ ²⁻	0,2667	0,4941	[ZHA/SHI2003]	ja
Rb ⁺	3,4666	Cl ⁻	2,4000	SO ₄ ²⁻	0,5333	0,4584	[ZHA/SHI2003]	ja
Rb ⁺	3,2000	Cl ⁻	1,6000	SO ₄ ²⁻	0,8000	0,4252	[ZHA/SHI2003]	ja
Rb ⁺	2,9334	Cl ⁻	0,8000	SO ₄ ²⁻	1,0667	0,3945	[ZHA/SHI2003]	ja
Rb ⁺	4,6666	Cl ⁻	4,0000	SO ₄ ²⁻	0,3333	0,4892	[ZHA/SHI2003]	ja
Rb ⁺	4,3334	Cl ⁻	3,0000	SO ₄ ²⁻	0,6667	0,4439	[ZHA/SHI2003]	ja
Rb ⁺	4,0000	Cl ⁻	2,0000	SO ₄ ²⁻	1,0000	0,4029	[ZHA/SHI2003]	ja
Rb ⁺	3,6666	Cl ⁻	1,0000	SO ₄ ²⁻	1,3333	0,3656	[ZHA/SHI2003]	ja

Tab. 8.43 Löslichkeitsdaten zur Bestimmung ternärer Pitzerparameter

Komp. 1	Konz. [mol/kg]	Komp. 2	Konz. [mol/kg]	Komp. 3	Konz. [mol/kg]	BK	Quelle	berücksichtigt
Rb ⁺	0,8522	Na ⁺	5,8561	Cl ⁻	6,7083	Halit	[ARK/KAS1968]	ja
Rb ⁺	1,5027	Na ⁺	5,5609	Cl ⁻	7,0636	Halit	[ARK/KAS1968]	ja
Rb ⁺	2,2672	Na ⁺	5,3927	Cl ⁻	7,6599	Halit	[ARK/KAS1968]	ja
Rb ⁺	3,5122	Na ⁺	4,8067	Cl ⁻	8,3188	Halit	[ARK/KAS1968]	ja
Rb ⁺	4,8190	Na ⁺	4,5115	Cl ⁻	9,3305	Halit	[ARK/KAS1968]	ja
Rb ⁺	5,3147	Na ⁺	4,3304	Cl ⁻	9,6451	Halit	[ARK/KAS1968]	ja
Rb ⁺	5,3282	Na ⁺	4,3085	Cl ⁻	9,6367	Halit	[ARK/KAS1968]	ja
Rb ⁺	5,3147	Na ⁺	4,3304	Cl ⁻	9,6451	RbCl(cr)	[ARK/KAS1968]	ja
Rb ⁺	5,3282	Na ⁺	4,3085	Cl ⁻	9,6367	RbCl(cr)	[ARK/KAS1968]	ja
Rb ⁺	5,9030	Na ⁺	3,5431	Cl ⁻	9,4461	RbCl(cr)	[ARK/KAS1968]	ja
Rb ⁺	6,2306	Na ⁺	2,3801	Cl ⁻	8,6107	RbCl(cr)	[ARK/KAS1968]	ja
Rb ⁺	7,1324	Na ⁺	0,9113	Cl ⁻	8,0436	RbCl(cr)	[ARK/KAS1968]	ja
Rb ⁺	7,2654	Na ⁺	0,7938	Cl ⁻	8,0592	RbCl(cr)	[BAL/KET1975]	ja
Rb ⁺	6,9672	Na ⁺	1,4234	Cl ⁻	8,3906	RbCl(cr)	[BAL/KET1975]	ja
Rb ⁺	5,5944	Na ⁺	2,8025	Cl ⁻	8,3969	RbCl(cr)	[BAL/KET1975]	ja
Rb ⁺	5,2647	Na ⁺	3,7357	Cl ⁻	9,0005	RbCl(cr)	[BAL/KET1975]	ja
Rb ⁺	5,1673	Na ⁺	4,0555	Cl ⁻	9,2228	RbCl(cr)	[BAL/KET1975]	ja
Rb ⁺	5,1758	Na ⁺	4,0617	Cl ⁻	9,2375	RbCl(cr)	[BAL/KET1975]	ja
Rb ⁺	5,2244	Na ⁺	4,0984	Cl ⁻	9,3228	RbCl(cr)	[BAL/KET1975]	ja
Rb ⁺	5,1673	Na ⁺	4,0555	Cl ⁻	9,2228	Halit	[BAL/KET1975]	ja
Rb ⁺	5,1758	Na ⁺	4,0617	Cl ⁻	9,2375	Halit	[BAL/KET1975]	ja
Rb ⁺	5,2244	Na ⁺	4,0984	Cl ⁻	9,3228	Halit	[BAL/KET1975]	ja
Rb ⁺	3,3724	Na ⁺	4,6498	Cl ⁻	8,0222	Halit	[BAL/KET1975]	ja
Rb ⁺	3,9295	Na ⁺	4,2806	Cl ⁻	8,2101	Halit	[BAL/KET1975]	ja
Rb ⁺	2,7686	Na ⁺	4,7811	Cl ⁻	7,5497	Halit	[BAL/KET1975]	ja
Rb ⁺	2,4720	Na ⁺	5,1694	Cl ⁻	7,6413	Halit	[BAL/KET1975]	ja
Rb ⁺	2,0367	Na ⁺	5,2118	Cl ⁻	7,2485	Halit	[BAL/KET1975]	ja
Rb ⁺	1,4702	Na ⁺	5,1966	Cl ⁻	6,6668	Halit	[BAL/KET1975]	ja
Rb ⁺	1,0618	Na ⁺	5,6279	Cl ⁻	6,6897	Halit	[BAL/KET1975]	ja
Rb ⁺	0,6271	Na ⁺	5,8004	Cl ⁻	6,4276	Halit	[BAL/KET1975]	ja
Rb ⁺	6,5833	K ⁺	1,1546	Cl ⁻	7,7379	(K,Rb)Cl	[DAN/BUS1937]	nein
Rb ⁺	5,6619	K ⁺	1,9428	Cl ⁻	7,6047	(K,Rb)Cl	[DAN/BUS1937]	nein
Rb ⁺	4,5739	K ⁺	2,4979	Cl ⁻	7,0718	(K,Rb)Cl	[DAN/BUS1937]	nein
Rb ⁺	3,4415	K ⁺	3,1085	Cl ⁻	6,5500	(K,Rb)Cl	[DAN/BUS1937]	nein
Rb ⁺	2,1315	K ⁺	3,7191	Cl ⁻	5,8506	(K,Rb)Cl	[DAN/BUS1937]	nein
Rb ⁺	1,1102	K ⁺	4,1742	Cl ⁻	5,2844	(K,Rb)Cl	[DAN/BUS1937]	nein
Rb ⁺	4,8300	K ⁺	0,0001	Cl ⁻	4,8301	(K,Rb)Cl	[RAT/MAK1958]	nein
Rb ⁺	4,6600	K ⁺	0,3500	Cl ⁻	5,0100	(K,Rb)Cl	[RAT/MAK1958]	nein
Rb ⁺	4,5800	K ⁺	0,4900	Cl ⁻	5,0700	(K,Rb)Cl	[RAT/MAK1958]	nein
Rb ⁺	4,5600	K ⁺	0,5700	Cl ⁻	5,1300	(K,Rb)Cl	[RAT/MAK1958]	nein
Rb ⁺	4,1000	K ⁺	1,4400	Cl ⁻	5,5400	(K,Rb)Cl	[RAT/MAK1958]	nein
Rb ⁺	4,0900	K ⁺	1,4600	Cl ⁻	5,5500	(K,Rb)Cl	[RAT/MAK1958]	nein

Komp. 1	Konz. [mol/kg]	Komp. 2	Konz. [mol/kg]	Komp. 3	Konz. [mol/kg]	BK	Quelle	berücksichtigt
Rb ⁺	3,8000	K ⁺	2,0600	Cl ⁻	5,8600	(K,Rb)Cl	[RAT/MAK1958]	nein
Rb ⁺	3,7400	K ⁺	2,1600	Cl ⁻	5,9000	(K,Rb)Cl	[RAT/MAK1958]	nein
Rb ⁺	3,6600	K ⁺	2,6000	Cl ⁻	6,2600	(K,Rb)Cl	[RAT/MAK1958]	nein
Rb ⁺	3,4600	K ⁺	2,7700	Cl ⁻	6,2300	(K,Rb)Cl	[RAT/MAK1958]	nein
Rb ⁺	3,4600	K ⁺	2,8100	Cl ⁻	6,2700	(K,Rb)Cl	[RAT/MAK1958]	nein
Rb ⁺	3,2800	K ⁺	3,1700	Cl ⁻	6,4500	(K,Rb)Cl	[RAT/MAK1958]	nein
Rb ⁺	3,0800	K ⁺	3,6900	Cl ⁻	6,7700	(K,Rb)Cl	[RAT/MAK1958]	nein
Rb ⁺	2,8900	K ⁺	4,0700	Cl ⁻	6,9600	(K,Rb)Cl	[RAT/MAK1958]	nein
Rb ⁺	2,6500	K ⁺	4,6200	Cl ⁻	7,2700	(K,Rb)Cl	[RAT/MAK1958]	nein
Rb ⁺	2,6000	K ⁺	4,6200	Cl ⁻	7,2200	(K,Rb)Cl	[RAT/MAK1958]	nein
Rb ⁺	2,3900	K ⁺	5,2900	Cl ⁻	7,6800	(K,Rb)Cl	[RAT/MAK1958]	nein
Rb ⁺	2,1700	K ⁺	5,5200	Cl ⁻	7,6900	(K,Rb)Cl	[RAT/MAK1958]	nein
Rb ⁺	1,9000	K ⁺	5,9400	Cl ⁻	7,8400	(K,Rb)Cl	[RAT/MAK1958]	nein
Rb ⁺	1,7600	K ⁺	6,1300	Cl ⁻	7,8900	(K,Rb)Cl	[RAT/MAK1958]	nein
Rb ⁺	1,6800	K ⁺	6,1800	Cl ⁻	7,8600	(K,Rb)Cl	[RAT/MAK1958]	nein
Rb ⁺	1,5500	K ⁺	6,2600	Cl ⁻	7,8100	(K,Rb)Cl	[RAT/MAK1958]	nein
Rb ⁺	1,5800	K ⁺	6,3000	Cl ⁻	7,8800	(K,Rb)Cl	[RAT/MAK1958]	nein
Rb ⁺	1,5400	K ⁺	6,3600	Cl ⁻	7,9000	(K,Rb)Cl	[RAT/MAK1958]	nein
Rb ⁺	1,0400	K ⁺	6,9100	Cl ⁻	7,9500	(K,Rb)Cl	[RAT/MAK1958]	nein
Rb ⁺	0,0100	K ⁺	7,7800	Cl ⁻	7,7900	(K,Rb)Cl	[RAT/MAK1958]	nein
Rb ⁺	1,0216	K ⁺	4,0109	Cl ⁻	5,0325	(K,Rb)Cl	[MER/GON1969]	nein
Rb ⁺	3,5019	K ⁺	3,1939	Cl ⁻	6,6958	(K,Rb)Cl	[MER/GON1969]	nein
Rb ⁺	3,5158	K ⁺	3,2453	Cl ⁻	6,7611	(K,Rb)Cl	[MER/GON1969]	nein
Rb ⁺	3,5122	K ⁺	3,2161	Cl ⁻	6,7283	(K,Rb)Cl	[MER/GON1969]	nein
Rb ⁺	4,4905	K ⁺	2,6260	Cl ⁻	7,1165	(K,Rb)Cl	[MER/GON1969]	nein
Rb ⁺	5,7735	K ⁺	1,9040	Cl ⁻	7,6775	(K,Rb)Cl	[MER/GON1969]	nein
Rb ⁺	6,3227	K ⁺	1,4735	Cl ⁻	7,7961	(K,Rb)Cl	[MER/GON1969]	nein
Rb ⁺	6,9152	K ⁺	0,8810	Cl ⁻	7,7961	(K,Rb)Cl	[MER/GON1969]	nein
Rb ⁺	7,2075	K ⁺	0,6438	Cl ⁻	7,8513	(K,Rb)Cl	[MER/GON1969]	nein
Rb ⁺	7,3541	K ⁺	0,4861	Cl ⁻	7,8402	(K,Rb)Cl	[MER/GON1969]	nein
Rb ⁺	7,5215	K ⁺	0,3298	Cl ⁻	7,8513	(K,Rb)Cl	[MER/GON1969]	nein
Rb ⁺	7,6670	K ⁺	0,2290	Cl ⁻	7,8959	(K,Rb)Cl	[MER/GON1969]	nein
Rb ⁺	7,6275	K ⁺	0,1796	Cl ⁻	7,8071	(K,Rb)Cl	[MER/GON1969]	nein
Rb ⁺	7,8253	K ⁺	0,1272	Cl ⁻	7,9525	(K,Rb)Cl	[MER/GON1969]	nein
Rb ⁺	7,7321	K ⁺	0,0860	Cl ⁻	7,8181	(K,Rb)Cl	[MER/GON1969]	nein
Rb ⁺	5,8738	Mg ²⁺	1,1161	Cl ⁻	8,1060	RbCl(cr)	[BAL/CHR1993]	ja
Rb ⁺	4,6920	Mg ²⁺	1,6779	Cl ⁻	8,0479	RbCl(cr)	[BAL/CHR1993]	ja
Rb ⁺	3,9108	Mg ²⁺	2,1556	Cl ⁻	8,2220	RbCl(cr)	[BAL/CHR1993]	ja
Rb ⁺	3,9108	Mg ²⁺	2,1556	Cl ⁻	8,2220	RbCl.MgCl2.6H2O	[BAL/CHR1993]	nein
Rb ⁺	3,3746	Mg ²⁺	2,2726	Cl ⁻	7,9197	RbCl.MgCl2.6H2O	[BAL/CHR1993]	nein
Rb ⁺	2,4347	Mg ²⁺	2,5857	Cl ⁻	7,6061	RbCl.MgCl2.6H2O	[BAL/CHR1993]	nein
Rb ⁺	0,6721	Mg ²⁺	3,5667	Cl ⁻	7,8054	RbCl.MgCl2.6H2O	[BAL/CHR1993]	nein
Rb ⁺	0,3749	Mg ²⁺	4,3292	Cl ⁻	9,0332	RbCl.MgCl2.6H2O	[BAL/CHR1993]	nein
Rb ⁺	0,0256	Mg ²⁺	5,7230	Cl ⁻	11,4716	RbCl.MgCl2.6H2O	[BAL/CHR1993]	nein

Komp. 1	Konz. [mol/kg]	Komp. 2	Konz. [mol/kg]	Komp. 3	Konz. [mol/kg]	BK	Quelle	berücksichtigt
Rb ⁺	0,0256	Mg ²⁺	5,7230	Cl ⁻	11,4716	Bischofit	[BAL/CHR1993]	ja
Rb ⁺	7,0120	Mg ²⁺	0,3910	Cl ⁻	7,7940	RbCl(cr)	[SKR/RUM1993]	ja
Rb ⁺	6,4140	Mg ²⁺	0,7820	Cl ⁻	7,9780	RbCl(cr)	[SKR/RUM1993]	ja
Rb ⁺	5,8030	Mg ²⁺	1,2040	Cl ⁻	8,2110	RbCl(cr)	[SKR/RUM1993]	ja
Rb ⁺	5,1380	Mg ²⁺	1,6680	Cl ⁻	8,4740	RbCl(cr)	[SKR/RUM1993]	ja
Rb ⁺	4,3650	Mg ²⁺	2,1410	Cl ⁻	8,6470	RbCl(cr)	[SKR/RUM1993]	ja
Rb ⁺	4,3620	Mg ²⁺	2,1430	Cl ⁻	8,6480	RbCl(cr)	[SKR/RUM1993]	ja
Rb ⁺	4,3620	Mg ²⁺	2,1430	Cl ⁻	8,6480	RbCl.MgCl2.6H2O	[SKR/RUM1993]	nein
Rb ⁺	4,3650	Mg ²⁺	2,1410	Cl ⁻	8,6470	RbCl.MgCl2.6H2O	[SKR/RUM1993]	nein
Rb ⁺	4,2120	Mg ²⁺	2,1870	Cl ⁻	8,5860	RbCl.MgCl2.6H2O	[SKR/RUM1993]	nein
Rb ⁺	3,5640	Mg ²⁺	2,3530	Cl ⁻	8,2700	RbCl.MgCl2.6H2O	[SKR/RUM1993]	nein
Rb ⁺	2,9780	Mg ²⁺	2,4810	Cl ⁻	7,9400	RbCl.MgCl2.6H2O	[SKR/RUM1993]	nein
Rb ⁺	2,4510	Mg ²⁺	2,6730	Cl ⁻	7,7970	RbCl.MgCl2.6H2O	[SKR/RUM1993]	nein
Rb ⁺	1,5060	Mg ²⁺	3,0070	Cl ⁻	7,5200	RbCl.MgCl2.6H2O	[SKR/RUM1993]	nein
Rb ⁺	0,5820	Mg ²⁺	3,3040	Cl ⁻	7,1900	RbCl.MgCl2.6H2O	[SKR/RUM1993]	nein
Rb ⁺	0,3180	Mg ²⁺	4,0320	Cl ⁻	8,3820	RbCl.MgCl2.6H2O	[SKR/RUM1993]	nein
Rb ⁺	0,1720	Mg ²⁺	4,8210	Cl ⁻	9,8140	RbCl.MgCl2.6H2O	[SKR/RUM1993]	nein
Rb ⁺	0,0610	Mg ²⁺	5,4030	Cl ⁻	10,8670	RbCl.MgCl2.6H2O	[SKR/RUM1993]	nein
Rb ⁺	0,0120	Mg ²⁺	5,8260	Cl ⁻	11,6640	RbCl.MgCl2.6H2O	[SKR/RUM1993]	nein
Rb ⁺	0,0150	Mg ²⁺	5,8260	Cl ⁻	11,6670	Bischofit	[SKR/RUM1993]	ja
Rb ⁺	2,7532	Mg ²⁺	2,7310	Cl ⁻	8,2152	RbCl.MgCl2.6H2O	[DAN/BUS1937]	nein
Rb ⁺	4,0743	Mg ²⁺	1,7874	Cl ⁻	7,6491	RbCl.MgCl2.6H2O	[DAN/BUS1937]	nein
Rb ⁺	0,1187	Na ⁺	4,1336	SO ₄ ²⁻	2,1261	Mirabilit	[SHE/KOS1967]	ja
Rb ⁺	0,2564	Na ⁺	4,0477	SO ₄ ²⁻	2,1520	Mirabilit	[SHE/KOS1967]	ja
Rb ⁺	0,5429	Na ⁺	4,3364	SO ₄ ²⁻	2,4397	Mirabilit	[SHE/KOS1967]	ja
Rb ⁺	0,6437	Na ⁺	4,3530	SO ₄ ²⁻	2,4983	Mirabilit	[SHE/KOS1967]	ja
Rb ⁺	1,5747	Na ⁺	4,4400	SO ₄ ²⁻	3,0073	Mirabilit	[SHE/KOS1967]	ja
Rb ⁺	2,5509	Na ⁺	5,2928	SO ₄ ²⁻	3,9219	Mirabilit	[SHE/KOS1967]	ja
Rb ⁺	3,6043	Na ⁺	5,7968	SO ₄ ²⁻	4,7006	Mirabilit	[SHE/KOS1967]	ja
Rb ⁺	3,6043	Na ⁺	5,7968	SO ₄ ²⁻	4,7006	Rb2SO4(cr)	[SHE/KOS1967]	ja
Rb ⁺	3,9335	Na ⁺	4,0660	SO ₄ ²⁻	3,9998	Rb2SO4(cr)	[SHE/KOS1967]	ja
Rb ⁺	3,9801	Na ⁺	1,4792	SO ₄ ²⁻	2,7297	Rb2SO4(cr)	[SHE/KOS1967]	ja
Rb ⁺	3,0728	Na ⁺	5,8377	SO ₄ ²⁻	4,4553	Rb2SO4(cr)	[POL/KRA1975]	nein
Rb ⁺	3,0728	Na ⁺	5,8377	SO ₄ ²⁻	4,4553	Mirabilit	[POL/KRA1975]	ja
Rb ⁺	0,3840	K ⁺	1,4120	SO ₄ ²⁻	0,8980	(KxRb1-x)2SO4	[KAL/RUM1996]	nein
Rb ⁺	0,5440	K ⁺	1,3440	SO ₄ ²⁻	0,9440	(KxRb1-x)2SO4	[KAL/RUM1996]	nein
Rb ⁺	1,2500	K ⁺	1,3580	SO ₄ ²⁻	1,3040	(KxRb1-x)2SO4	[KAL/RUM1996]	nein
Rb ⁺	0,9060	K ⁺	1,2880	SO ₄ ²⁻	1,0970	(KxRb1-x)2SO4	[KAL/RUM1996]	nein
Rb ⁺	1,0680	K ⁺	1,2460	SO ₄ ²⁻	1,1570	(KxRb1-x)2SO4	[KAL/RUM1996]	nein
Rb ⁺	1,1780	K ⁺	1,2600	SO ₄ ²⁻	1,2190	(KxRb1-x)2SO4	[KAL/RUM1996]	nein
Rb ⁺	1,4140	K ⁺	1,2620	SO ₄ ²⁻	1,3380	(KxRb1-x)2SO4	[KAL/RUM1996]	nein
Rb ⁺	1,4760	K ⁺	1,2440	SO ₄ ²⁻	1,3600	(KxRb1-x)2SO4	[KAL/RUM1996]	nein

Komp. 1	Konz. [mol/kg]	Komp. 2	Konz. [mol/kg]	Komp. 3	Konz. [mol/kg]	BK	Quelle	berücksichtigt
Rb ⁺	1,7000	K ⁺	1,1980	SO ₄ ²⁻	1,4490	(KxRb1-x)2SO4	[KAL/RUM1996]	nein
Rb ⁺	1,8600	K ⁺	1,1300	SO ₄ ²⁻	1,4950	(KxRb1-x)2SO4	[KAL/RUM1996]	nein
Rb ⁺	2,1980	K ⁺	1,1060	SO ₄ ²⁻	1,6520	(KxRb1-x)2SO4	[KAL/RUM1996]	nein
Rb ⁺	2,2800	K ⁺	1,1100	SO ₄ ²⁻	1,6950	(KxRb1-x)2SO4	[KAL/RUM1996]	nein
Rb ⁺	2,6060	K ⁺	0,9900	SO ₄ ²⁻	1,7980	(KxRb1-x)2SO4	[KAL/RUM1996]	nein
Rb ⁺	2,7260	K ⁺	0,9420	SO ₄ ²⁻	1,8340	(KxRb1-x)2SO4	[KAL/RUM1996]	nein
Rb ⁺	2,8860	K ⁺	0,8620	SO ₄ ²⁻	1,8740	(KxRb1-x)2SO4	[KAL/RUM1996]	nein
Rb ⁺	3,0000	K ⁺	0,8160	SO ₄ ²⁻	1,9080	(KxRb1-x)2SO4	[KAL/RUM1996]	nein
Rb ⁺	3,1860	K ⁺	0,6620	SO ₄ ²⁻	1,9240	(KxRb1-x)2SO4	[KAL/RUM1996]	nein
Rb ⁺	3,3920	K ⁺	0,4960	SO ₄ ²⁻	1,9440	(KxRb1-x)2SO4	[KAL/RUM1996]	nein
Rb ⁺	3,5500	K ⁺	0,3100	SO ₄ ²⁻	1,9300	(KxRb1-x)2SO4	[KAL/RUM1996]	nein
Rb ⁺	3,6980	K ⁺	0,4270	SO ₄ ²⁻	2,0625	(KxRb1-x)2SO4	[STE/ALL1976]	nein
Rb ⁺	3,4880	K ⁺	0,4774	SO ₄ ²⁻	1,9827	(KxRb1-x)2SO4	[STE/ALL1976]	nein
Rb ⁺	3,2660	K ⁺	0,6046	SO ₄ ²⁻	1,9353	(KxRb1-x)2SO4	[STE/ALL1976]	nein
Rb ⁺	3,3140	K ⁺	0,6916	SO ₄ ²⁻	2,0028	(KxRb1-x)2SO4	[STE/ALL1976]	nein
Rb ⁺	3,3660	K ⁺	0,7292	SO ₄ ²⁻	2,0476	(KxRb1-x)2SO4	[STE/ALL1976]	nein
Rb ⁺	3,2140	K ⁺	0,7836	SO ₄ ²⁻	1,9988	(KxRb1-x)2SO4	[STE/ALL1976]	nein
Rb ⁺	3,0980	K ⁺	1,0852	SO ₄ ²⁻	2,0916	(KxRb1-x)2SO4	[STE/ALL1976]	nein
Rb ⁺	3,0640	K ⁺	1,0872	SO ₄ ²⁻	2,0756	(KxRb1-x)2SO4	[STE/ALL1976]	nein
Rb ⁺	3,0500	K ⁺	1,0528	SO ₄ ²⁻	2,0514	(KxRb1-x)2SO4	[STE/ALL1976]	nein
Rb ⁺	3,0240	K ⁺	1,0722	SO ₄ ²⁻	2,0481	(KxRb1-x)2SO4	[STE/ALL1976]	nein
Rb ⁺	2,6860	K ⁺	1,0412	SO ₄ ²⁻	1,8636	(KxRb1-x)2SO4	[STE/ALL1976]	nein
Rb ⁺	2,6220	K ⁺	1,0418	SO ₄ ²⁻	1,8319	(KxRb1-x)2SO4	[STE/ALL1976]	nein
Rb ⁺	2,3220	K ⁺	1,0022	SO ₄ ²⁻	1,6621	(KxRb1-x)2SO4	[STE/ALL1976]	nein
Rb ⁺	2,2760	K ⁺	1,1022	SO ₄ ²⁻	1,6891	(KxRb1-x)2SO4	[STE/ALL1976]	nein
Rb ⁺	2,1100	K ⁺	1,1618	SO ₄ ²⁻	1,6359	(KxRb1-x)2SO4	[STE/ALL1976]	nein
Rb ⁺	2,0040	K ⁺	1,0782	SO ₄ ²⁻	1,5411	(KxRb1-x)2SO4	[STE/ALL1976]	nein
Rb ⁺	1,8480	K ⁺	0,9636	SO ₄ ²⁻	1,4058	(KxRb1-x)2SO4	[STE/ALL1976]	nein
Rb ⁺	1,6780	K ⁺	1,1554	SO ₄ ²⁻	1,4167	(KxRb1-x)2SO4	[STE/ALL1976]	nein
Rb ⁺	1,4902	K ⁺	1,1238	SO ₄ ²⁻	1,3070	(KxRb1-x)2SO4	[STE/ALL1976]	nein
Rb ⁺	1,3416	K ⁺	1,0972	SO ₄ ²⁻	1,2194	(KxRb1-x)2SO4	[STE/ALL1976]	nein
Rb ⁺	1,0724	K ⁺	1,0946	SO ₄ ²⁻	1,0835	(KxRb1-x)2SO4	[STE/ALL1976]	nein
Rb ⁺	0,9420	K ⁺	1,1342	SO ₄ ²⁻	1,0381	(KxRb1-x)2SO4	[STE/ALL1976]	nein
Rb ⁺	0,9304	K ⁺	1,1022	SO ₄ ²⁻	1,0163	(KxRb1-x)2SO4	[STE/ALL1976]	nein
Rb ⁺	0,7374	K ⁺	1,2408	SO ₄ ²⁻	0,9891	(KxRb1-x)2SO4	[STE/ALL1976]	nein
Rb ⁺	0,4424	K ⁺	1,2700	SO ₄ ²⁻	0,8562	(KxRb1-x)2SO4	[STE/ALL1976]	nein
Rb ⁺	0,4026	K ⁺	1,2888	SO ₄ ²⁻	0,8457	(KxRb1-x)2SO4	[STE/ALL1976]	nein
Rb ⁺	0,2062	K ⁺	1,3132	SO ₄ ²⁻	0,7597	(KxRb1-x)2SO4	[STE/ALL1976]	nein
Rb ⁺	0,0858	K ⁺	1,3924	SO ₄ ²⁻	0,7391	(KxRb1-x)2SO4	[STE/ALL1976]	nein
Rb ⁺	4,0260	Mg ²⁺	0,0913	SO ₄ ²⁻	2,1044	Rb2SO4(cr)	[SHE/KOS1967]	ja

Komp. 1	Konz. [mol/kg]	Komp. 2	Konz. [mol/kg]	Komp. 3	Konz. [mol/kg]	BK	Quelle	berücksichtigt
Rb ⁺	4,0260	Mg ²⁺	0,0913	SO ₄ ²⁻	2,1044	Rb ₂ SO ₄ ·MgSO ₄ ·6H ₂ O	[SHE/KOS1967]	nein
Rb ⁺	0,4102	Mg ²⁺	3,0836	SO ₄ ²⁻	3,2887	Rb ₂ SO ₄ ·MgSO ₄ ·6H ₂ O	[SHE/KOS1967]	nein
Rb ⁺	0,4102	Mg ²⁺	3,0836	SO ₄ ²⁻	3,2887	Epsomit	[SHE/KOS1967]	ja

8.3.3 Thermodynamisches Modell für Strontium

8.3.3.1 Das System $\text{SrCl}_2\text{-H}_2\text{O}$

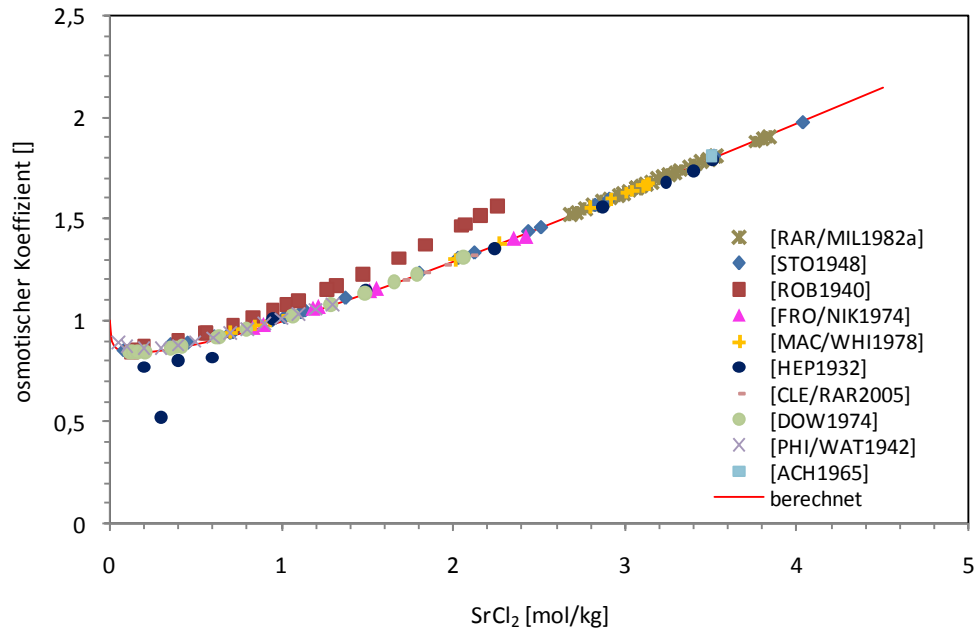


Abb. 8.76 Experimentelle und berechnete osmotische Koeffizienten von SrCl_2 -Lösungen bei 25 °C

Zu dem System $\text{SrCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ liegen isopiestic Daten von [STO1948], [ROB1940], [FRO/NIK1974], [MAC/WHI1978], [RAR/MIL1982a], [CLE/RAR2005], [DOW1974] und [PHI/WAT1942] vor. Desweiteren wurde der Dampfdruck über der gesättigten Lösung von [ACH1965], [POL/KIT1996] und [STO/ROB1949] bestimmt. Von [HEP1932] wurde der relative Dampfdruck über Lösungen mit verschiedenen Konzentrationen an SrCl_2 gemessen. Eine potentiometrische Messreihe existiert von [LUC1925]. Insgesamt decken die Daten einen Bereich von 0,03 mol/kg SrCl_2 bis zur Sättigung ab. Bei einem Vergleich der ermittelten osmotischen Koeffizienten (Abb. 8.76) wird offensichtlich, dass die Messungen von [ROB1940] und die Messwerte von [HEP1932] mit Konzentrationen von weniger als 0,9 mol/kg SrCl_2 nicht mit den anderen Veröffentlichungen übereinstimmen. Diese Daten werden daher nicht bei der Entwicklung des Parametersatzes berücksichtigt.

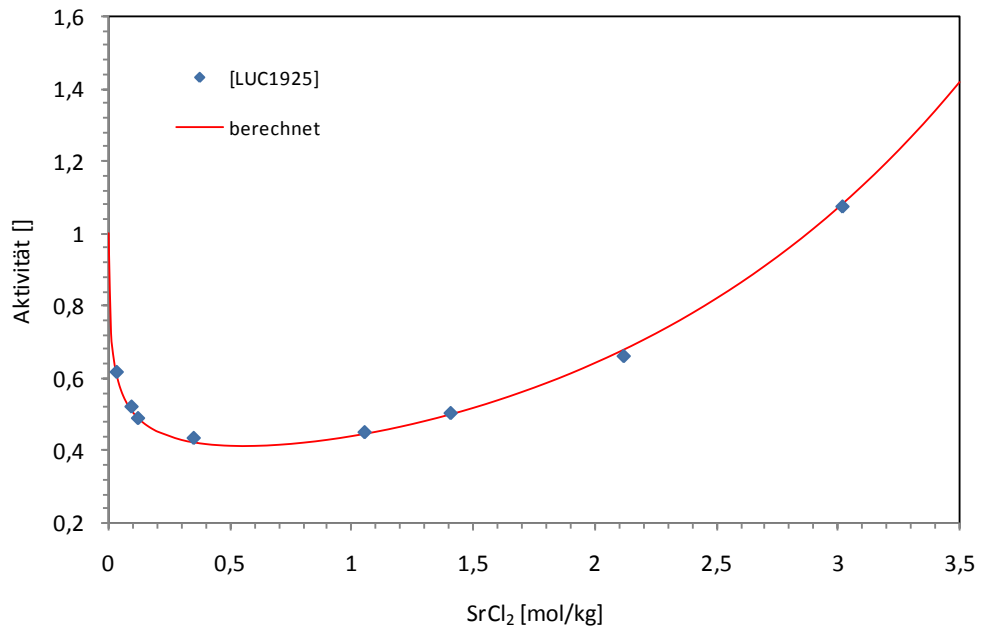


Abb. 8.77 Experimentelle und berechnete Aktivitäten von SrCl₂-Lösungen bei 25 °C

Die so bestimmten Pitzerparameter für das System SrCl₂-H₂O sind in Tab. 8.44 zusammengefasst. Mit diesem Parametersatz lassen sich die experimentellen Messwerte, sowohl die osmotischen Koeffizienten als auch die Aktivitätsmessung aus [LUC1925] (Abb. 8.77), gut nachvollziehen.

Tab. 8.44 Binäre Pitzerparameter im System SrCl₂-H₂O

Sr ²⁺ - Cl ⁻		IP class	Data quality
$\beta^{(0)}$	0,282054	1	1
$\beta^{(1)}$	1,44967		
$\beta^{(2)}$	-		
$C\phi$	-0,000552		
$\alpha^{(1)}$	2		
$\alpha^{(2)}$	-		

Um die Löslichkeit von SrCl₂ in Wasser bei 25 °C zu ermitteln wurden insgesamt 14 Veröffentlichungen ausgewertet. Übereinstimmend wird als Bodenkörper SrCl₂·6H₂O angegeben. Nach Ausschluss zweier Werte, die außerhalb der vierfachen Standardabweichung liegen, wird ein Mittelwert von 3,503 mol/kg SrCl₂ bestimmt. Bei dieser Konzentration wird mit dem in dieser Arbeit entwickelten Parametersatz ein mittlere Aktivitätskoeffizient von $\gamma_{\pm} = 1,4200$ und eine Wasseraktivität von $a_w = 0,7119$ berechnet.

Damit ergibt sich für die Reaktion $\text{Sr}^{2+} + 2\text{Cl}^- + 6\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ eine Bildungskonstante von $\log k = -1,8066$.

Tab. 8.45 Löslichkeit von $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ in Wasser bei 25 °C

Quelle	SrCl_2 Gew.-%	SrCl_2 mol/kg
[BLI1954]	36,79	3,671
[KYD/LOM1969]	36,79	3,671
[BAS/BAR1933]	35,84	3,524
[EHR1932]	35,82	3,521
[FIL/FED1990]	35,82	3,520
[CHU/BAR1991]	35,82	3,520
[RAR/MIL1982a]	35,81	3,520
[HAR/PAI1916]	35,80	3,517
[BEN1927]	35,70	3,502
[MIL/MEN1937]	35,68	3,500
[MIL1917]	35,60	3,487
[STO/ZLA1991]	35,50	3,472
[CLY/POT1979]	35,36	3,451
[BAS/GOR1937]	35,07	3,407
Mittelwert	35,70±0,09	3,503±0,014

Die kursiven Werte wurden nicht berücksichtigt

Weitere thermodynamische Größen wurden zu $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ nicht gefunden. Es können über Tab. 8.46 hinaus keine weiteren Größen bestimmt werden.

Tab. 8.46 Thermodynamische Größen bei Standardbedingungen (25 °C, 1 bar)

$\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$		Calc Mode	Data Class	Data Quality	Data Source	
log k	-1,8066	Entered	1R	1		Diese Arbeit
$\Delta_f G^0$ (kJ·mol ⁻¹)	10,312	CRLOGK	-1R	-1	-1	Int.Calc.
$\Delta_f G^0$ (kJ·mol ⁻¹)	-1674,966	CRLOGK	-1R	-1	-1	Int.Calc.

8.3.3.2 Das System SrCl₂-NaCl-H₂O

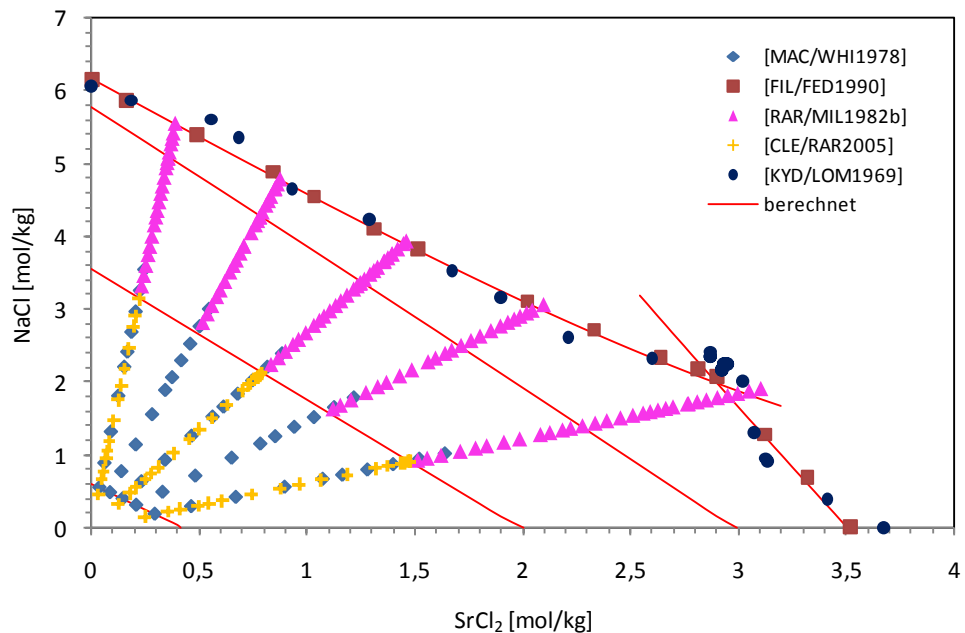


Abb. 8.78 Phasengleichgewicht im System SrCl₂-NaCl-H₂O bei 25 °C

Das Phasengleichgewicht im System SrCl₂-NaCl-H₂O wurde mittels Löslichkeitsversuchen von [FIL/FED1990] und [KYD/LOM1969] sowie mit isopiesischen Versuchen von [MAC/WHI1978], [RAR/MIL1982b] und [CLE/RAR2005] und potentiometrischen Messungen von [LAN1965] untersucht. Nach [FIL/FED1990] lassen sich in dem System zwei Bodenkörper unterscheiden: Halit und SrCl₂·6H₂O. Der invariante Punkt liegt bei 2,90 mol/kg SrCl₂ und 2,07 mol/kg NaCl. In [KYD/LOM1969] wird das Auftreten eines dritten Bodenkörpers, SrCl₂·2H₂O in dem Übergangsbereich zwischen den anderen beiden beschrieben. Dieses wird jedoch in Hinblick auf die neuere Veröffentlichung von [FIL/FED1990] für nicht glaubhaft gehalten. Bei der Entwicklung des Parametersatzes werden daher die Messdaten von [KYD/LOM1969], bei denen SrCl₂·2H₂O als Bodenkörper auftritt, nicht berücksichtigt. Bis auf diese Ausnahme werden alle vorhandenen Daten verwendet. Der so ermittelte Parametersatz ist in Tab. 8.47 zusammengefasst. Mit diesen Pitzerparametern lassen sich die experimentellen Daten gut simulieren. Auch die Lage des invarianten Punktes (2,90 mol/kg SrCl₂; 1,99 mol/kg NaCl) stimmt mit den Angaben von [FIL/FED1990] sehr gut überein.

Tab. 8.47 Ternäre Pitzerparameter im System SrCl₂-NaCl-H₂O

Pitzerparameter		IP class	Data quality
$\theta_{\text{Sr}^{2+}\text{-Na}^+}$	0,101684	1	1
$\Psi_{\text{Sr}^{2+}\text{-Na}^+\text{-Cl}^-}$	-0,014575	1	1

8.3.3.3 Das System SrCl₂-KCl-H₂O

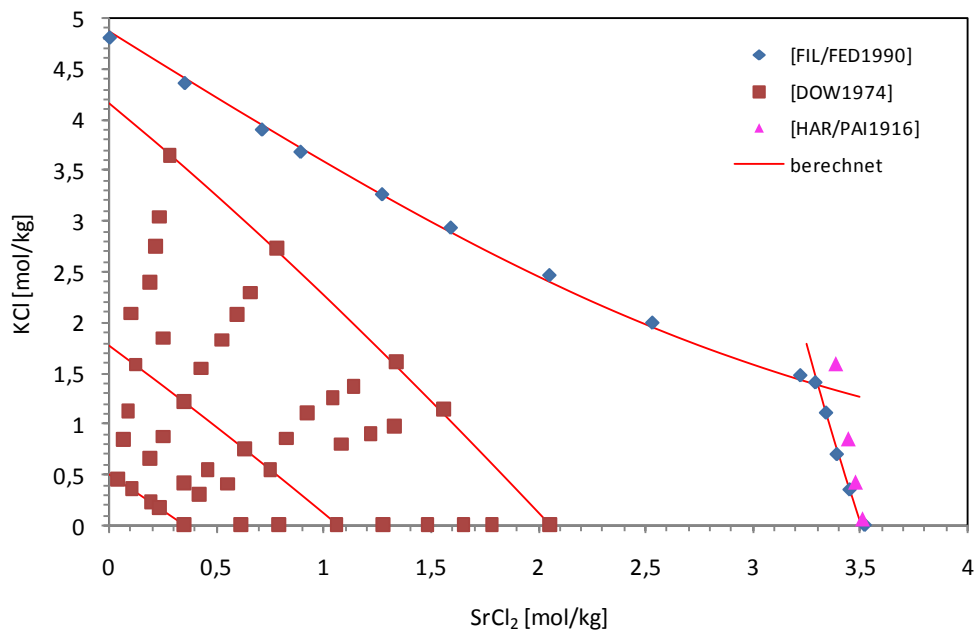


Abb. 8.79 Phasengleichgewicht im System SrCl₂-KCl-H₂O bei 25 °C

Zu dem System SrCl₂-KCl-H₂O liegen isopiestic Daten von [DOW1974] sowie potentiometrische Messungen von [RED/ANA1990] vor. Außerdem wurden Löslichkeitsversuche von [HAR/PAI1916] und [FIL/FED1990] durchgeführt. Während letztere Veröffentlichung Daten über den gesamten Konzentrationsbereich beinhaltet, wurde von [HAR/PAI1916] nur der Phasenübergang zum SrCl₂·6H₂O untersucht. Diese Daten sind nicht in Übereinstimmung mit den Messungen von [FIL/FED1990]. Hier wird die neuere Veröffentlichung bevorzugt. Demzufolge gibt es in dem System zwei Bodenkörper: Sylvit und SrCl₂·6H₂O. Der Koexistenzpunkt liegt bei 3,29 mol/kg SrCl₂ und 1,41 mol/kg KCl. Für die Parameterentwicklung werden alle vorhandenen Daten bis auf die von [HAR/PAI1916] verwendet. Der Parametersatz ist in Tab. 8.48 aufgeführt. Mit diesen Pitzerparametern lassen sich die experimentellen Daten gut nachvollziehen. Als

Koexistenzpunkt wird 3,30 mol/kg SrCl₂ und 1,40 mol/kg KCl bestimmt. Dieses ist in guter Übereinstimmung mit dem Wert von [FIL/FED1990].

Tab. 8.48 Ternäre Pitzerparameter im System SrCl₂-KCl-H₂O

Pitzerparameter		IP class	Data quality
$\theta_{\text{Sr}^{2+}\text{-K}^+}$	0,041523	1	1
$\Psi_{\text{Sr}^{2+}\text{-K}^+\text{-Cl}^-}$	-0,021440	1	1

8.3.3.4 Die Systeme SrSO₄-H₂O und SrSO₄-Na₂SO₄-H₂O

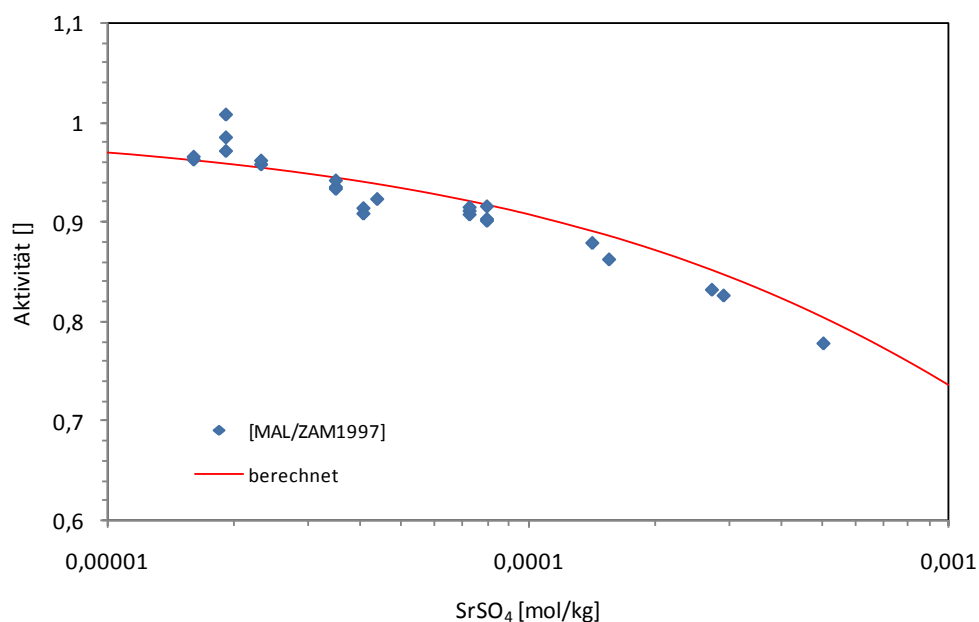


Abb. 8.80 Experimentelle und berechnete Aktivitäten von SrSO₄-Lösungen bei 25 °C

Die Löslichkeit von SrSO₄ in Wasser ist, wie aus Tab. 8.49 zu ersehen, sehr gering. Nach Auswertung von sieben Quellen wird ein Mittelwert von 6,808 · 10⁻⁴ mol/kg SrSO₄ erhalten. Aufgrund dieser geringen Löslichkeit können keine isopiestic Messungen durchgeführt werden. Die einzigen Daten, mit denen binäre Pitzerparameter entwickelt werden könnten, stammen von [MAL/ZAM1997]. In dieser Arbeit werden potentiometrische Daten, die einen Konzentrationsbereich von 1,6 · 10⁻⁵ bis 5,1 · 10⁻⁴ mol/kg SrSO₄ abdecken, angeführt. Mit diesen Daten lässt sich jedoch kein realistischer Parametersatz entwickeln. Daher werden die binären Parameter zusammen mit den ternären be-

stimmt. Als Voraussetzung dafür muss die Bildungskonstante bekannt sein. In [DYR/IVA1969] wird für die Reaktion $\text{Sr}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} \rightarrow \text{SrSO}_4(\text{cr})$ Der Bereich $\log k = 6,22 - 6,55$ verwendet. Für die Modellierung des ternären Systems werden mit $\log k = 6,55$ die besten Ergebnisse erzielt. Daher wird dieser Wert in die Datenbasis übernommen.

Tab. 8.49 Löslichkeit von $\text{SrSO}_4(\text{cr})$ in Wasser bei 25 °C

Quelle	SrSO_4 [Gew.-%]	SrSO_4 [mol/kg]
[SEL/ZUB1956]	$1,40 \cdot 10^{-2}$	$7,6200 \cdot 10^{-4}$
[BON1967]	$1,40 \cdot 10^{-2}$	$7,6011 \cdot 10^{-4}$
[MÜL1960]	$1,27 \cdot 10^{-2}$	$6,9141 \cdot 10^{-4}$
[CUL/LAT1978]	$1,18 \cdot 10^{-2}$	$6,4430 \cdot 10^{-4}$
[REA/ARM1987]	$1,18 \cdot 10^{-2}$	$6,4300 \cdot 10^{-4}$
[HOW/KRI1992]	$1,18 \cdot 10^{-2}$	$6,4000 \cdot 10^{-4}$
[DAV/COL1971]	$1,15 \cdot 10^{-2}$	$6,2500 \cdot 10^{-4}$
Mittelwert	$(1,25 \pm 0,08) \cdot 10^{-2}$	$(6,808 \pm 0,442) \cdot 10^{-4}$

Das einzige ternäre sulfatische System, zu dem Daten vorliegen, ist $\text{SrSO}_4\text{-Na}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$. Hierzu wurden zwei Veröffentlichungen gefunden, die die Löslichkeit von SrSO_4 in Na_2SO_4 -Lösungen beschreiben ([LUC/WHI1963] und [FEL/DHA1990]). Die Messdaten der beiden Quellen stimmen nicht gut überein. Es werden die Daten der jüngeren Veröffentlichung als vertrauenswürdig angesehen.

Bei der Entwicklung der binären und der ternären Pitzerparameter werden die potentiometrischen Daten von [MAL/ZAM1997] sowie die Löslichkeitsdaten von [FEL/DHA1990] zusammen verwendet. Für die Kation-Kation Wechselwirkung wird der mit dem chloridischen System entwickelte Parameter $\theta_{\text{Sr-Na}}$ übernommen. Weiterhin wird für den binären Parameter $\beta^{(0)}$ der Wert aus dem System $\text{CaSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ übernommen. Dieses Vorgehen ist schon aus der Arbeit von [PIT1991] bekannt. $C\phi$ sowie $\psi_{\text{Sr-Na-SO}_4}$ werden Null gesetzt wie es auch in [MAL/ZAM1997] beschrieben wird. Mit diesen Annahmen wird der in Tab. 8.50 zusammengefasste Parametersatz entwickelt. Hiermit lassen sich sowohl das binäre als auch das ternäre System zufriedenstellend nachvollziehen.

Tab. 8.50 Binäre sowie ternäre Pitzerparameter der sulfatischen Systeme

Pitzerparameter		IP class	Data quality
$\beta^{(0)}$	0,2	1	3
$\beta^{(1)}$	1,30949		
$\beta^{(2)}$	-24,31		
$C\phi$	0		
$\alpha^{(1)}$	1,4		
$\alpha^{(2)}$	12		
$\theta_{\text{Sr}^{2+}\text{-Na}^+}$	0,101684	1	1
$\psi_{\text{Sr}^{2+}\text{-Na}^+\text{-SO}_4^{2-}}$	0	3	3

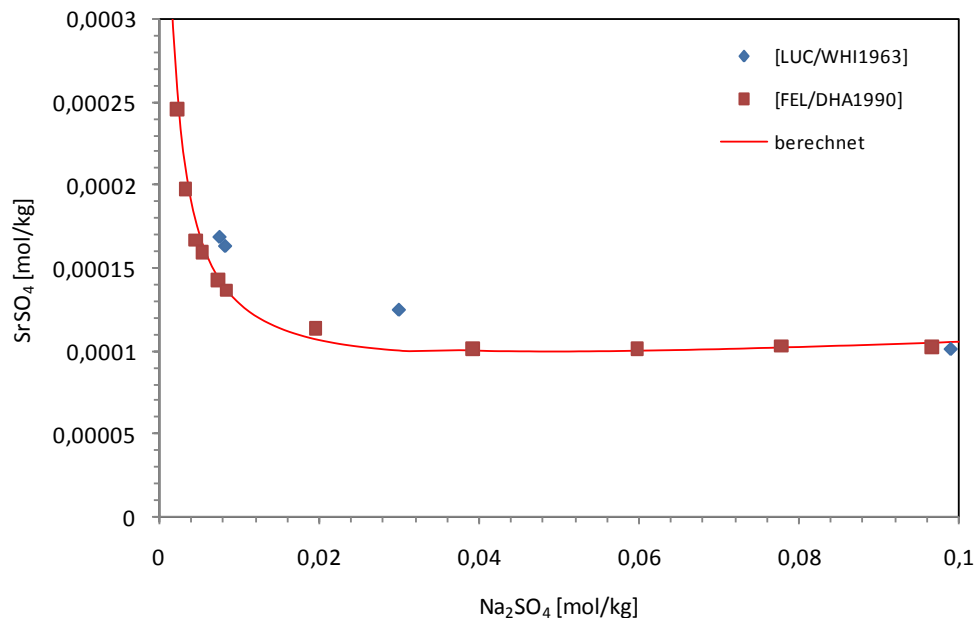


Abb. 8.81 Phasengleichgewicht im System $\text{SrSO}_4\text{-NaSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ bei 25 °C

Thermodynamische Größen neben der Bildungskonstante wurden zu SrSO_4 nicht gefunden. Es können über Tab. 8.51 hinaus keine weiteren Größen bestimmt werden.

Der entwickelte Parametersatz wurde weiterhin anhand des quaternären Systems $\text{NaCl-SrSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ überprüft. Löslichkeitsdaten liegen von [MÜL1960], [CUL/LAT1978], [DAV/COL1971], [LUC/WHI1963], [REA/ARM1987] und [STR1966] vor. Bis zu einer Konzentration von 1 mol/kg NaCl stimmen die Daten gut überein. Mit dem ermitteltem Parametersatz lässt sich die Löslichkeit von SrSO_4 gut nachvollziehen. Bei Konzentrationen über 1 mol/kg NaCl lässt sich das Modell aufgrund der stark streuenden experi-

mentellen Daten nicht weiter überprüfen. Es wird festgestellt, dass die berechnete Löslichkeit im Bereich der experimentellen Werte liegt.

Tab. 8.51 Thermodynamische Größen bei Standardbedingungen (25 °C, 1 bar)

SrSO ₄ (cr)		Calc Mode	Data Class	Data Quality	Data Source	
log k	6,55	Entered	1R	3	4	[DYR/IVA1969]
$\Delta_f G^0$ (kJ·mol ⁻¹)	-37,388	CRLOGK	-1R	-1	-1	Int.Calc.
$\Delta_f G^0$ (kJ·mol ⁻¹)	-1345,256	CRLOGK	-1R	-1	-1	Int.Calc.

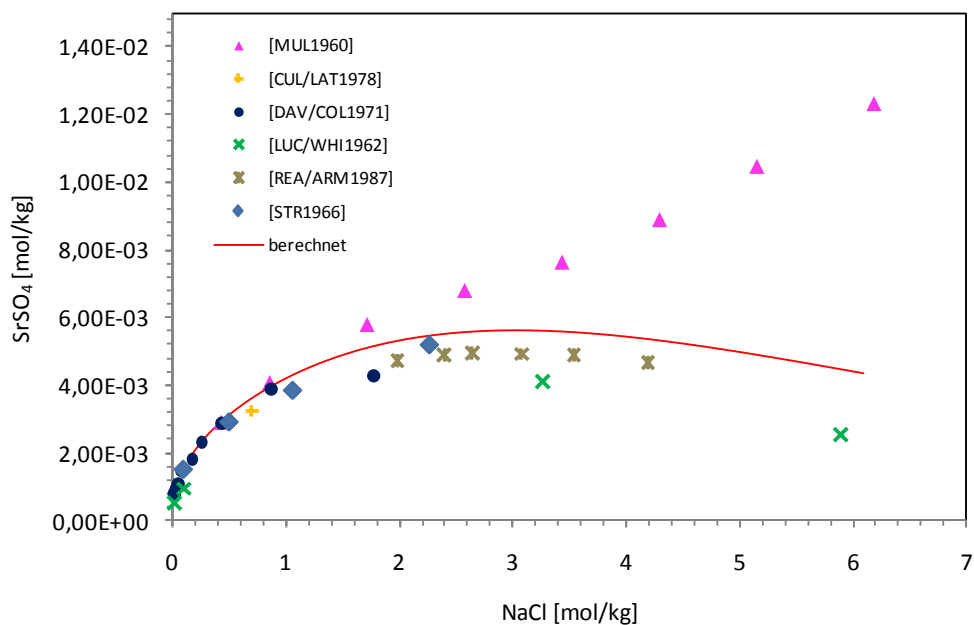


Abb. 8.82 Phasengleichgewicht im System NaCl-SrSO₄-H₂O bei 25 °C

8.3.3.5 Weitere Systeme

Für alle weiteren Systeme konnten keine Pitzerparameter entwickelt werden. Zu den sulfatischen Systemen wurden aufgrund der geringen Löslichkeit des SrSO₄ keine verwendbaren Daten gefunden. Zu den beiden fehlenden chloridischen Systemen SrCl₂-MgCl₂-H₂O und SrCl₂-CaCl₂-H₂O gibt es zwar Löslichkeitsdaten von [ASS/BAL1954] und [ASS/BAL1953]. Diese gelten jedoch nicht bei 25 °C.

8.3.3.6 Anhang

Tab. 8.52 Isopiestic bzw. Dampfdruckmessungen der binären Systeme

Komp. 1	Konz. [mol/kg]	Komp. 2	Konz. [mol/kg]	ϕ	Quelle	berücksichtigt
Sr ²⁺	0,0784	Cl ⁻	0,1568	0,8520	[STO1948]	ja
Sr ²⁺	0,3518	Cl ⁻	0,7036	0,8817	[STO1948]	ja
Sr ²⁺	0,4508	Cl ⁻	0,9016	0,8890	[STO1948]	ja
Sr ²⁺	0,6067	Cl ⁻	1,2134	0,9201	[STO1948]	ja
Sr ²⁺	0,6986	Cl ⁻	1,3972	0,9379	[STO1948]	ja
Sr ²⁺	0,7136	Cl ⁻	1,4272	0,9416	[STO1948]	ja
Sr ²⁺	0,7985	Cl ⁻	1,5970	0,9628	[STO1948]	ja
Sr ²⁺	0,9427	Cl ⁻	1,8854	0,9996	[STO1948]	ja
Sr ²⁺	1,0150	Cl ⁻	2,0300	1,0153	[STO1948]	ja
Sr ²⁺	1,1120	Cl ⁻	2,2240	1,0398	[STO1948]	ja
Sr ²⁺	1,1350	Cl ⁻	2,2700	1,0485	[STO1948]	ja
Sr ²⁺	1,3710	Cl ⁻	2,7420	1,1106	[STO1948]	ja
Sr ²⁺	1,8020	Cl ⁻	3,6040	1,2332	[STO1948]	ja
Sr ²⁺	2,0280	Cl ⁻	4,0560	1,3067	[STO1948]	ja
Sr ²⁺	2,1230	Cl ⁻	4,2460	1,3333	[STO1948]	ja
Sr ²⁺	2,4370	Cl ⁻	4,8740	1,4382	[STO1948]	ja
Sr ²⁺	2,5110	Cl ⁻	5,0220	1,4578	[STO1948]	ja
Sr ²⁺	2,8270	Cl ⁻	5,6540	1,5673	[STO1948]	ja
Sr ²⁺	2,9090	Cl ⁻	5,8180	1,5975	[STO1948]	ja
Sr ²⁺	3,5200	Cl ⁻	7,0400	1,8094	[STO1948]	ja
Sr ²⁺	4,0380	Cl ⁻	8,0760	1,9745	[STO1948]	ja
Sr ²⁺	0,1195	Cl ⁻	0,2390	0,8405	[ROB1940]	nein
Sr ²⁺	0,5501	Cl ⁻	1,1002	0,9353	[ROB1940]	nein
Sr ²⁺	0,9452	Cl ⁻	1,8904	1,0491	[ROB1940]	nein
Sr ²⁺	1,3170	Cl ⁻	2,6340	1,1737	[ROB1940]	nein
Sr ²⁺	2,0430	Cl ⁻	4,0860	1,4686	[ROB1940]	nein
Sr ²⁺	0,1574	Cl ⁻	0,3148	0,8578	[ROB1940]	nein
Sr ²⁺	0,5601	Cl ⁻	1,1202	0,9351	[ROB1940]	nein
Sr ²⁺	1,0280	Cl ⁻	2,0560	1,0791	[ROB1940]	nein
Sr ²⁺	1,4720	Cl ⁻	2,9440	1,2306	[ROB1940]	nein
Sr ²⁺	2,0680	Cl ⁻	4,1360	1,4791	[ROB1940]	nein
Sr ²⁺	0,1935	Cl ⁻	0,3870	0,8729	[ROB1940]	nein
Sr ²⁺	0,7120	Cl ⁻	1,4240	0,9760	[ROB1940]	nein
Sr ²⁺	1,0940	Cl ⁻	2,1880	1,0982	[ROB1940]	nein
Sr ²⁺	1,6820	Cl ⁻	3,3640	1,3105	[ROB1940]	nein
Sr ²⁺	2,1570	Cl ⁻	4,3140	1,5207	[ROB1940]	nein
Sr ²⁺	0,3942	Cl ⁻	0,7884	0,8993	[ROB1940]	nein
Sr ²⁺	0,8320	Cl ⁻	1,6640	1,0125	[ROB1940]	nein
Sr ²⁺	1,2590	Cl ⁻	2,5180	1,1545	[ROB1940]	nein

Komp. 1	Konz. [mol/kg]	Komp. 2	Konz. [mol/kg]	ϕ	Quelle	berücksichtigt
Sr ²⁺	1,8370	Cl ⁻	3,6740	1,3753	[ROB1940]	nein
Sr ²⁺	2,2580	Cl ⁻	4,5160	1,5701	[ROB1940]	nein
Sr ²⁺	2,3500	Cl ⁻	4,7000	1,4066	[FRO/NIK1974]	ja
Sr ²⁺	1,5100	Cl ⁻	3,0200	1,1489	[FRO/NIK1974]	ja
Sr ²⁺	1,1800	Cl ⁻	2,3600	1,0622	[FRO/NIK1974]	ja
Sr ²⁺	0,8300	Cl ⁻	1,6600	0,9682	[FRO/NIK1974]	ja
Sr ²⁺	2,4210	Cl ⁻	4,8420	1,4158	[FRO/NIK1974]	ja
Sr ²⁺	1,5500	Cl ⁻	3,1000	1,1600	[FRO/NIK1974]	ja
Sr ²⁺	1,2110	Cl ⁻	2,4220	1,0711	[FRO/NIK1974]	ja
Sr ²⁺	0,8910	Cl ⁻	1,7820	0,9823	[FRO/NIK1974]	ja
Sr ²⁺	0,7007	Cl ⁻	1,4014	0,9370	[MAC/WHI1978]	ja
Sr ²⁺	0,7701	Cl ⁻	1,5402	0,9536	[MAC/WHI1978]	ja
Sr ²⁺	0,8437	Cl ⁻	1,6874	0,9710	[MAC/WHI1978]	ja
Sr ²⁺	0,9288	Cl ⁻	1,8576	0,9901	[MAC/WHI1978]	ja
Sr ²⁺	1,0349	Cl ⁻	2,0698	1,0170	[MAC/WHI1978]	ja
Sr ²⁺	2,0045	Cl ⁻	4,0090	1,2971	[MAC/WHI1978]	ja
Sr ²⁺	2,2657	Cl ⁻	4,5314	1,3793	[MAC/WHI1978]	ja
Sr ²⁺	2,7980	Cl ⁻	5,5960	1,5581	[MAC/WHI1978]	ja
Sr ²⁺	2,9124	Cl ⁻	5,8248	1,5975	[MAC/WHI1978]	ja
Sr ²⁺	3,0020	Cl ⁻	6,0040	1,6293	[MAC/WHI1978]	ja
Sr ²⁺	3,0383	Cl ⁻	6,0766	1,6410	[MAC/WHI1978]	ja
Sr ²⁺	3,0989	Cl ⁻	6,1978	1,6633	[MAC/WHI1978]	ja
Sr ²⁺	3,1202	Cl ⁻	6,2404	1,6709	[MAC/WHI1978]	ja
Sr ²⁺	3,1308	Cl ⁻	6,2616	1,6744	[MAC/WHI1978]	ja
Sr ²⁺	0,2000	Cl ⁻	0,4000	0,7711	[HEP1932]	nein
Sr ²⁺	0,3010	Cl ⁻	0,6020	0,5247	[HEP1932]	nein
Sr ²⁺	0,4000	Cl ⁻	0,8000	0,8025	[HEP1932]	nein
Sr ²⁺	0,6000	Cl ⁻	1,2000	0,8187	[HEP1932]	nein
Sr ²⁺	0,9550	Cl ⁻	1,9100	1,0081	[HEP1932]	ja
Sr ²⁺	1,4950	Cl ⁻	2,9900	1,1482	[HEP1932]	ja
Sr ²⁺	2,2460	Cl ⁻	4,4920	1,3524	[HEP1932]	ja
Sr ²⁺	2,8720	Cl ⁻	5,7440	1,5563	[HEP1932]	ja
Sr ²⁺	3,2450	Cl ⁻	6,4900	1,6785	[HEP1932]	ja
Sr ²⁺	3,4030	Cl ⁻	6,8060	1,7343	[HEP1932]	ja
Sr ²⁺	3,5170	Cl ⁻	7,0340	1,7915	[HEP1932]	ja
Sr ²⁺	0,1289	Cl ⁻	0,2578	1,1964	[BIL1902]	nein
Sr ²⁺	0,2272	Cl ⁻	0,4544	1,2060	[BIL1902]	nein
Sr ²⁺	0,3052	Cl ⁻	0,6104	1,3424	[BIL1902]	nein
Sr ²⁺	0,3133	Cl ⁻	0,6266	1,2353	[BIL1902]	nein
Sr ²⁺	0,6445	Cl ⁻	1,2890	1,0556	[BIL1902]	nein
Sr ²⁺	3,8426	Cl ⁻	7,6852	1,9033	[RAR/MIL1982a]	ja
Sr ²⁺	3,8012	Cl ⁻	7,6024	1,8920	[RAR/MIL1982a]	ja
Sr ²⁺	3,7577	Cl ⁻	7,5154	1,8793	[RAR/MIL1982a]	ja
Sr ²⁺	3,5306	Cl ⁻	7,0612	1,8098	[RAR/MIL1982a]	ja

Komp. 1	Konz. [mol/kg]	Komp. 2	Konz. [mol/kg]	ϕ	Quelle	berücksichtigt
Sr ²⁺	3,5231	Cl ⁻	7,0462	1,8049	[RAR/MIL1982a]	ja
Sr ²⁺	3,5195	Cl ⁻	7,0390	1,8041	[RAR/MIL1982a]	ja
Sr ²⁺	3,4855	Cl ⁻	6,9710	1,7928	[RAR/MIL1982a]	ja
Sr ²⁺	3,4459	Cl ⁻	6,8918	1,7800	[RAR/MIL1982a]	ja
Sr ²⁺	3,4096	Cl ⁻	6,8192	1,7675	[RAR/MIL1982a]	ja
Sr ²⁺	3,3780	Cl ⁻	6,7560	1,7576	[RAR/MIL1982a]	ja
Sr ²⁺	3,3224	Cl ⁻	6,6448	1,7401	[RAR/MIL1982a]	ja
Sr ²⁺	3,2921	Cl ⁻	6,5842	1,7296	[RAR/MIL1982a]	ja
Sr ²⁺	3,2545	Cl ⁻	6,5090	1,7175	[RAR/MIL1982a]	ja
Sr ²⁺	3,2235	Cl ⁻	6,4470	1,7070	[RAR/MIL1982a]	ja
Sr ²⁺	3,1909	Cl ⁻	6,3818	1,6964	[RAR/MIL1982a]	ja
Sr ²⁺	3,1545	Cl ⁻	6,3090	1,6833	[RAR/MIL1982a]	ja
Sr ²⁺	3,1238	Cl ⁻	6,2476	1,6730	[RAR/MIL1982a]	ja
Sr ²⁺	3,0935	Cl ⁻	6,1870	1,6621	[RAR/MIL1982a]	ja
Sr ²⁺	3,0653	Cl ⁻	6,1306	1,6533	[RAR/MIL1982a]	ja
Sr ²⁺	3,0637	Cl ⁻	6,1274	1,6514	[RAR/MIL1982a]	ja
Sr ²⁺	3,0265	Cl ⁻	6,0530	1,6386	[RAR/MIL1982a]	ja
Sr ²⁺	2,9904	Cl ⁻	5,9808	1,6276	[RAR/MIL1982a]	ja
Sr ²⁺	2,9636	Cl ⁻	5,9272	1,6172	[RAR/MIL1982a]	ja
Sr ²⁺	2,9138	Cl ⁻	5,8276	1,6028	[RAR/MIL1982a]	ja
Sr ²⁺	2,8666	Cl ⁻	5,7332	1,5860	[RAR/MIL1982a]	ja
Sr ²⁺	2,8155	Cl ⁻	5,6310	1,5677	[RAR/MIL1982a]	ja
Sr ²⁺	2,7659	Cl ⁻	5,5318	1,5499	[RAR/MIL1982a]	ja
Sr ²⁺	2,7188	Cl ⁻	5,4376	1,5335	[RAR/MIL1982a]	ja
Sr ²⁺	2,6789	Cl ⁻	5,3578	1,5219	[RAR/MIL1982a]	ja
Sr ²⁺	1,7111	Cl ⁻	3,4222	1,2009	[CLE/RAR2005]	ja
Sr ²⁺	1,8273	Cl ⁻	3,6546	1,2366	[CLE/RAR2005]	ja
Sr ²⁺	1,9523	Cl ⁻	3,9046	1,2749	[CLE/RAR2005]	ja
Sr ²⁺	2,1034	Cl ⁻	4,2068	1,3222	[CLE/RAR2005]	ja
Sr ²⁺	0,1083	Cl ⁻	0,2166	0,8494	[DOW1974]	ja
Sr ²⁺	0,1254	Cl ⁻	0,2508	0,8472	[DOW1974]	ja
Sr ²⁺	0,1561	Cl ⁻	0,3122	0,8480	[DOW1974]	ja
Sr ²⁺	0,1963	Cl ⁻	0,3926	0,8502	[DOW1974]	ja
Sr ²⁺	0,3728	Cl ⁻	0,7456	0,8714	[DOW1974]	ja
Sr ²⁺	0,4118	Cl ⁻	0,8236	0,8792	[DOW1974]	ja
Sr ²⁺	0,6307	Cl ⁻	1,2614	0,9213	[DOW1974]	ja
Sr ²⁺	0,0500	Cl ⁻	0,1000	0,8920	[PHI/WAT1942]	ja
Sr ²⁺	0,1000	Cl ⁻	0,2000	0,8710	[PHI/WAT1942]	ja
Sr ²⁺	0,2000	Cl ⁻	0,4000	0,8610	[PHI/WAT1942]	ja
Sr ²⁺	0,3000	Cl ⁻	0,6000	0,8650	[PHI/WAT1942]	ja
Sr ²⁺	0,4000	Cl ⁻	0,8000	0,8770	[PHI/WAT1942]	ja
Sr ²⁺	0,5000	Cl ⁻	1,0000	0,8940	[PHI/WAT1942]	ja
Sr ²⁺	0,6000	Cl ⁻	1,2000	0,9140	[PHI/WAT1942]	ja
Sr ²⁺	0,7000	Cl ⁻	1,4000	0,9360	[PHI/WAT1942]	ja

Komp. 1	Konz. [mol/kg]	Komp. 2	Konz. [mol/kg]	ϕ	Quelle	berücksichtigt
Sr ²⁺	0,8000	Cl ⁻	1,6000	0,9590	[PHI/WAT1942]	ja
Sr ²⁺	0,9000	Cl ⁻	1,8000	0,9830	[PHI/WAT1942]	ja
Sr ²⁺	1,0000	Cl ⁻	2,0000	1,0070	[PHI/WAT1942]	ja
Sr ²⁺	1,1000	Cl ⁻	2,2000	1,0320	[PHI/WAT1942]	ja
Sr ²⁺	1,2000	Cl ⁻	2,4000	1,0560	[PHI/WAT1942]	ja
Sr ²⁺	1,3000	Cl ⁻	2,6000	1,0800	[PHI/WAT1942]	ja
Sr ²⁺	3,5030	Cl ⁻	7,0060	1,8127	[ACH1965]	ja
Sr ²⁺	3,5030	Cl ⁻	7,0060	1,7942	[POL/KIT1996]	ja
Sr ²⁺	3,5030	Cl ⁻	7,0060	1,8217	[STO/ROB1949]	ja
Sr ²⁺	0,3456	Cl ⁻	0,6912	0,8674	[DOW1974]	ja
Sr ²⁺	0,6113	Cl ⁻	1,2226	0,9185	[DOW1974]	ja
Sr ²⁺	0,7877	Cl ⁻	1,5754	0,9565	[DOW1974]	ja
Sr ²⁺	1,0563	Cl ⁻	2,1126	1,0215	[DOW1974]	ja
Sr ²⁺	1,2770	Cl ⁻	2,5540	1,0822	[DOW1974]	ja
Sr ²⁺	1,4806	Cl ⁻	2,9612	1,1368	[DOW1974]	ja
Sr ²⁺	1,6487	Cl ⁻	3,2974	1,1863	[DOW1974]	ja
Sr ²⁺	1,7834	Cl ⁻	3,5668	1,2273	[DOW1974]	ja
Sr ²⁺	2,0541	Cl ⁻	4,1082	1,3105	[DOW1974]	ja

Tab. 8.53 Potentiometrische Daten der binären Systeme

Komp. 1	Konz. [mol/kg]	Komp. 2	Konz. [mol/kg]	γ_{\pm}	Quelle	berücksichtigt
Sr ²⁺	0,0291	Cl ⁻	0,0582	0,6140	[LUC1925]	ja
Sr ²⁺	0,0900	Cl ⁻	0,1799	0,5180	[LUC1925]	ja
Sr ²⁺	0,1167	Cl ⁻	0,2334	0,4860	[LUC1925]	ja
Sr ²⁺	0,3458	Cl ⁻	0,6916	0,4310	[LUC1925]	ja
Sr ²⁺	1,0490	Cl ⁻	2,0980	0,4470	[LUC1925]	ja
Sr ²⁺	1,4030	Cl ⁻	2,8060	0,5000	[LUC1925]	ja
Sr ²⁺	2,1150	Cl ⁻	4,2300	0,6580	[LUC1925]	ja
Sr ²⁺	3,0150	Cl ⁻	6,0300	1,0730	[LUC1925]	ja
Sr ²⁺	2,742·10 ⁻⁴	SO ₄ ²⁻	2,742·10 ⁻⁴	0,8328	[MAL/ZAM1997]	ja
Sr ²⁺	1,424·10 ⁻⁴	SO ₄ ²⁻	1,424·10 ⁻⁴	0,8799	[MAL/ZAM1997]	ja
Sr ²⁺	7,272·10 ⁻⁵	SO ₄ ²⁻	7,272·10 ⁻⁵	0,9085	[MAL/ZAM1997]	ja
Sr ²⁺	7,272·10 ⁻⁵	SO ₄ ²⁻	7,272·10 ⁻⁵	0,9121	[MAL/ZAM1997]	ja
Sr ²⁺	7,272·10 ⁻⁵	SO ₄ ²⁻	7,272·10 ⁻⁵	0,9158	[MAL/ZAM1997]	ja
Sr ²⁺	3,495·10 ⁻⁵	SO ₄ ²⁻	3,495·10 ⁻⁵	0,9343	[MAL/ZAM1997]	ja
Sr ²⁺	3,495·10 ⁻⁵	SO ₄ ²⁻	3,495·10 ⁻⁵	0,9361	[MAL/ZAM1997]	ja
Sr ²⁺	3,495·10 ⁻⁵	SO ₄ ²⁻	3,495·10 ⁻⁵	0,9427	[MAL/ZAM1997]	ja
Sr ²⁺	1,914·10 ⁻⁵	SO ₄ ²⁻	1,914·10 ⁻⁵	0,9861	[MAL/ZAM1997]	ja
Sr ²⁺	1,914·10 ⁻⁵	SO ₄ ²⁻	1,914·10 ⁻⁵	1,0090	[MAL/ZAM1997]	nein
Sr ²⁺	1,914·10 ⁻⁵	SO ₄ ²⁻	1,914·10 ⁻⁵	0,9724	[MAL/ZAM1997]	ja
Sr ²⁺	2,924·10 ⁻⁴	SO ₄ ²⁻	2,924·10 ⁻⁴	0,8270	[MAL/ZAM1997]	ja
Sr ²⁺	1,561·10 ⁻⁴	SO ₄ ²⁻	1,561·10 ⁻⁴	0,8633	[MAL/ZAM1997]	ja
Sr ²⁺	7,997·10 ⁻⁵	SO ₄ ²⁻	7,997·10 ⁻⁵	0,9021	[MAL/ZAM1997]	ja
Sr ²⁺	7,997·10 ⁻⁵	SO ₄ ²⁻	7,997·10 ⁻⁵	0,9039	[MAL/ZAM1997]	ja
Sr ²⁺	4,383·10 ⁻⁵	SO ₄ ²⁻	4,383·10 ⁻⁵	0,9240	[MAL/ZAM1997]	ja
Sr ²⁺	2,321·10 ⁻⁵	SO ₄ ²⁻	2,321·10 ⁻⁵	0,9589	[MAL/ZAM1997]	ja
Sr ²⁺	2,321·10 ⁻⁵	SO ₄ ²⁻	2,321·10 ⁻⁵	0,9627	[MAL/ZAM1997]	ja
Sr ²⁺	7,997·10 ⁻⁵	SO ₄ ²⁻	7,997·10 ⁻⁵	0,9167	[MAL/ZAM1997]	ja
Sr ²⁺	4,065·10 ⁻⁵	SO ₄ ²⁻	4,065·10 ⁻⁵	0,9148	[MAL/ZAM1997]	ja
Sr ²⁺	4,065·10 ⁻⁵	SO ₄ ²⁻	4,065·10 ⁻⁵	0,9094	[MAL/ZAM1997]	ja
Sr ²⁺	1,604·10 ⁻⁵	SO ₄ ²⁻	1,604·10 ⁻⁵	0,9637	[MAL/ZAM1997]	ja
Sr ²⁺	1,604·10 ⁻⁵	SO ₄ ²⁻	1,604·10 ⁻⁵	0,9666	[MAL/ZAM1997]	ja
Sr ²⁺	5,051·10 ⁻⁴	SO ₄ ²⁻	5,051·10 ⁻⁴	0,7788	[MAL/ZAM1997]	ja

Tab. 8.54 Isopiestic bzw. Dampfdruckmessungen der ternären Systemen

Komp. 1	Konz. [mol/kg]	Komp. 2	Konz. [mol/kg]	Komp. 3	Konz. [mol/kg]	ϕ	Quelle	berücksichtigt
Sr ²⁺	0,0381	Na ⁺	0,5491	Cl ⁻	0,6252	0,9203	[MAC/WHI1978]	ja
Sr ²⁺	0,0614	Na ⁺	0,8856	Cl ⁻	1,0084	0,9344	[MAC/WHI1978]	ja
Sr ²⁺	0,0914	Na ⁺	1,3174	Cl ⁻	1,5001	0,9599	[MAC/WHI1978]	ja
Sr ²⁺	0,1256	Na ⁺	1,8114	Cl ⁻	2,0626	0,9947	[MAC/WHI1978]	ja
Sr ²⁺	0,1533	Na ⁺	2,2116	Cl ⁻	2,5183	1,0249	[MAC/WHI1978]	ja
Sr ²⁺	0,1678	Na ⁺	2,4197	Cl ⁻	2,7553	1,0425	[MAC/WHI1978]	ja
Sr ²⁺	0,1867	Na ⁺	2,6923	Cl ⁻	3,0657	1,0645	[MAC/WHI1978]	ja
Sr ²⁺	0,2063	Na ⁺	2,9746	Cl ⁻	3,3871	1,0891	[MAC/WHI1978]	ja
Sr ²⁺	0,2265	Na ⁺	3,2659	Cl ⁻	3,7188	1,1142	[MAC/WHI1978]	ja
Sr ²⁺	0,2465	Na ⁺	3,5551	Cl ⁻	4,0481	1,1397	[MAC/WHI1978]	ja
Sr ²⁺	0,0872	Na ⁺	0,4802	Cl ⁻	0,6547	0,9130	[MAC/WHI1978]	ja
Sr ²⁺	0,1398	Na ⁺	0,7695	Cl ⁻	1,0492	0,9329	[MAC/WHI1978]	ja
Sr ²⁺	0,2068	Na ⁺	1,1382	Cl ⁻	1,5518	0,9639	[MAC/WHI1978]	ja
Sr ²⁺	0,2827	Na ⁺	1,5557	Cl ⁻	2,1210	1,0048	[MAC/WHI1978]	ja
Sr ²⁺	0,3436	Na ⁺	1,8909	Cl ⁻	2,5781	1,0399	[MAC/WHI1978]	ja
Sr ²⁺	0,3756	Na ⁺	2,0670	Cl ⁻	2,8182	1,0588	[MAC/WHI1978]	ja
Sr ²⁺	0,4180	Na ⁺	2,3003	Cl ⁻	3,1362	1,0809	[MAC/WHI1978]	ja
Sr ²⁺	0,4595	Na ⁺	2,5290	Cl ⁻	3,4481	1,1113	[MAC/WHI1978]	ja
Sr ²⁺	0,5036	Na ⁺	2,7713	Cl ⁻	3,7784	1,1392	[MAC/WHI1978]	ja
Sr ²⁺	0,5470	Na ⁺	3,0106	Cl ⁻	4,1047	1,1675	[MAC/WHI1978]	ja
Sr ²⁺	0,1461	Na ⁺	0,3952	Cl ⁻	0,6875	0,9079	[MAC/WHI1978]	ja
Sr ²⁺	0,2331	Na ⁺	0,6305	Cl ⁻	1,0968	0,9320	[MAC/WHI1978]	ja
Sr ²⁺	0,3426	Na ⁺	0,9265	Cl ⁻	1,6117	0,9693	[MAC/WHI1978]	ja
Sr ²⁺	0,4656	Na ⁺	1,2594	Cl ⁻	2,1907	1,0160	[MAC/WHI1978]	ja
Sr ²⁺	0,5632	Na ⁺	1,5231	Cl ⁻	2,6495	1,0568	[MAC/WHI1978]	ja
Sr ²⁺	0,6141	Na ⁺	1,6609	Cl ⁻	2,8892	1,0786	[MAC/WHI1978]	ja
Sr ²⁺	0,6797	Na ⁺	1,8383	Cl ⁻	3,1977	1,1072	[MAC/WHI1978]	ja
Sr ²⁺	0,7476	Na ⁺	2,0218	Cl ⁻	3,5170	1,1379	[MAC/WHI1978]	ja
Sr ²⁺	0,8174	Na ⁺	2,2107	Cl ⁻	3,8456	1,1689	[MAC/WHI1978]	ja
Sr ²⁺	0,8858	Na ⁺	2,3958	Cl ⁻	4,1675	1,2009	[MAC/WHI1978]	ja
Sr ²⁺	0,2087	Na ⁺	0,3060	Cl ⁻	0,7233	0,9012	[MAC/WHI1978]	ja
Sr ²⁺	0,3310	Na ⁺	0,4854	Cl ⁻	1,1474	0,9305	[MAC/WHI1978]	ja
Sr ²⁺	0,4831	Na ⁺	0,7084	Cl ⁻	1,6746	0,9743	[MAC/WHI1978]	ja
Sr ²⁺	0,6519	Na ⁺	0,9558	Cl ⁻	2,2596	1,0287	[MAC/WHI1978]	ja
Sr ²⁺	0,7848	Na ⁺	1,1508	Cl ⁻	2,7204	1,0749	[MAC/WHI1978]	ja
Sr ²⁺	0,8540	Na ⁺	1,2522	Cl ⁻	2,9601	1,0995	[MAC/WHI1978]	ja
Sr ²⁺	0,9424	Na ⁺	1,3819	Cl ⁻	3,2668	1,1319	[MAC/WHI1978]	ja
Sr ²⁺	1,0338	Na ⁺	1,5159	Cl ⁻	3,5836	1,1663	[MAC/WHI1978]	ja
Sr ²⁺	1,1274	Na ⁺	1,6532	Cl ⁻	3,9081	1,2013	[MAC/WHI1978]	ja
Sr ²⁺	1,2191	Na ⁺	1,7875	Cl ⁻	4,2256	1,2370	[MAC/WHI1978]	ja
Sr ²⁺	0,2949	Na ⁺	0,1824	Cl ⁻	0,7722	0,8929	[MAC/WHI1978]	ja
Sr ²⁺	0,4640	Na ⁺	0,2869	Cl ⁻	1,2148	0,9295	[MAC/WHI1978]	ja
Sr ²⁺	0,6711	Na ⁺	0,4150	Cl ⁻	1,7572	0,9821	[MAC/WHI1978]	ja
Sr ²⁺	0,8975	Na ⁺	0,5550	Cl ⁻	2,3501	1,0462	[MAC/WHI1978]	ja
Sr ²⁺	1,0743	Na ⁺	0,6643	Cl ⁻	2,8129	1,0996	[MAC/WHI1978]	ja
Sr ²⁺	1,1654	Na ⁺	0,7207	Cl ⁻	3,0516	1,1281	[MAC/WHI1978]	ja
Sr ²⁺	1,2818	Na ⁺	0,7927	Cl ⁻	3,3564	1,1653	[MAC/WHI1978]	ja
Sr ²⁺	1,4012	Na ⁺	0,8664	Cl ⁻	3,6687	1,2050	[MAC/WHI1978]	ja
Sr ²⁺	1,5227	Na ⁺	0,9416	Cl ⁻	3,9870	1,2455	[MAC/WHI1978]	ja

Komp. 1	Konz. [mol/kg]	Komp. 2	Konz. [mol/kg]	Komp. 3	Konz. [mol/kg]	ϕ	Quelle	berücksichtigt
Sr ²⁺	1,6415	Na ⁺	1,0151	Cl ⁻	4,2981	1,2863	[MAC/WHI1978]	ja
Sr ²⁺	0,3877	Na ⁺	5,5600	Cl ⁻	6,3354	1,3281	[RAR/MIL1982b]	ja
Sr ²⁺	0,3784	Na ⁺	5,4274	Cl ⁻	6,1842	1,3158	[RAR/MIL1982b]	ja
Sr ²⁺	0,3733	Na ⁺	5,3540	Cl ⁻	6,1006	1,3094	[RAR/MIL1982b]	ja
Sr ²⁺	0,3680	Na ⁺	5,2785	Cl ⁻	6,0145	1,3012	[RAR/MIL1982b]	ja
Sr ²⁺	0,3602	Na ⁺	5,1662	Cl ⁻	5,8866	1,2916	[RAR/MIL1982b]	ja
Sr ²⁺	0,3548	Na ⁺	5,0888	Cl ⁻	5,7984	1,2848	[RAR/MIL1982b]	ja
Sr ²⁺	0,3542	Na ⁺	5,0792	Cl ⁻	5,7876	1,2837	[RAR/MIL1982b]	ja
Sr ²⁺	0,3501	Na ⁺	5,0209	Cl ⁻	5,7211	1,2780	[RAR/MIL1982b]	ja
Sr ²⁺	0,3452	Na ⁺	4,9507	Cl ⁻	5,6411	1,2720	[RAR/MIL1982b]	ja
Sr ²⁺	0,3360	Na ⁺	4,8195	Cl ⁻	5,4915	1,2590	[RAR/MIL1982b]	ja
Sr ²⁺	0,3276	Na ⁺	4,6986	Cl ⁻	5,3538	1,2474	[RAR/MIL1982b]	ja
Sr ²⁺	0,3206	Na ⁺	4,5986	Cl ⁻	5,2398	1,2378	[RAR/MIL1982b]	ja
Sr ²⁺	0,3126	Na ⁺	4,4826	Cl ⁻	5,1078	1,2273	[RAR/MIL1982b]	ja
Sr ²⁺	0,3043	Na ⁺	4,3640	Cl ⁻	4,9726	1,2164	[RAR/MIL1982b]	ja
Sr ²⁺	0,2980	Na ⁺	4,2742	Cl ⁻	4,8702	1,2083	[RAR/MIL1982b]	ja
Sr ²⁺	0,2905	Na ⁺	4,1664	Cl ⁻	4,7474	1,1973	[RAR/MIL1982b]	ja
Sr ²⁺	0,2796	Na ⁺	4,0106	Cl ⁻	4,5698	1,1825	[RAR/MIL1982b]	ja
Sr ²⁺	0,2699	Na ⁺	3,8710	Cl ⁻	4,4108	1,1686	[RAR/MIL1982b]	ja
Sr ²⁺	0,2621	Na ⁺	3,7586	Cl ⁻	4,2828	1,1586	[RAR/MIL1982b]	ja
Sr ²⁺	0,2517	Na ⁺	3,6100	Cl ⁻	4,1134	1,1453	[RAR/MIL1982b]	ja
Sr ²⁺	0,2421	Na ⁺	3,4717	Cl ⁻	3,9559	1,1328	[RAR/MIL1982b]	ja
Sr ²⁺	0,2320	Na ⁺	3,3280	Cl ⁻	3,7920	1,1199	[RAR/MIL1982b]	ja
Sr ²⁺	0,8741	Na ⁺	4,7964	Cl ⁻	6,5446	1,3868	[RAR/MIL1982b]	ja
Sr ²⁺	0,8616	Na ⁺	4,7281	Cl ⁻	6,4513	1,3775	[RAR/MIL1982b]	ja
Sr ²⁺	0,8508	Na ⁺	4,6688	Cl ⁻	6,3704	1,3720	[RAR/MIL1982b]	ja
Sr ²⁺	0,8490	Na ⁺	4,6590	Cl ⁻	6,3570	1,3707	[RAR/MIL1982b]	ja
Sr ²⁺	0,8307	Na ⁺	4,5580	Cl ⁻	6,2194	1,3591	[RAR/MIL1982b]	ja
Sr ²⁺	0,8199	Na ⁺	4,4991	Cl ⁻	6,1389	1,3517	[RAR/MIL1982b]	ja
Sr ²⁺	0,8085	Na ⁺	4,4367	Cl ⁻	6,0537	1,3429	[RAR/MIL1982b]	ja
Sr ²⁺	0,7913	Na ⁺	4,3421	Cl ⁻	5,9247	1,3331	[RAR/MIL1982b]	ja
Sr ²⁺	0,7799	Na ⁺	4,2796	Cl ⁻	5,8394	1,3253	[RAR/MIL1982b]	ja
Sr ²⁺	0,7783	Na ⁺	4,2710	Cl ⁻	5,8276	1,3243	[RAR/MIL1982b]	ja
Sr ²⁺	0,7700	Na ⁺	4,2250	Cl ⁻	5,7650	1,3174	[RAR/MIL1982b]	ja
Sr ²⁺	0,7593	Na ⁺	4,1665	Cl ⁻	5,6851	1,3111	[RAR/MIL1982b]	ja
Sr ²⁺	0,7396	Na ⁺	4,0586	Cl ⁻	5,5378	1,2968	[RAR/MIL1982b]	ja
Sr ²⁺	0,7060	Na ⁺	3,8743	Cl ⁻	5,2863	1,3123	[RAR/MIL1982b]	ja
Sr ²⁺	0,7062	Na ⁺	3,8751	Cl ⁻	5,2875	1,2742	[RAR/MIL1982b]	ja
Sr ²⁺	0,6886	Na ⁺	3,7787	Cl ⁻	5,1559	1,2630	[RAR/MIL1982b]	ja
Sr ²⁺	0,6712	Na ⁺	3,6832	Cl ⁻	5,0256	1,2502	[RAR/MIL1982b]	ja
Sr ²⁺	0,6578	Na ⁺	3,6093	Cl ⁻	4,9249	1,2412	[RAR/MIL1982b]	ja
Sr ²⁺	0,6413	Na ⁺	3,5190	Cl ⁻	4,8016	1,2297	[RAR/MIL1982b]	ja
Sr ²⁺	0,6176	Na ⁺	3,3892	Cl ⁻	4,6244	1,2138	[RAR/MIL1982b]	ja
Sr ²⁺	0,5963	Na ⁺	3,2719	Cl ⁻	4,4645	1,1993	[RAR/MIL1982b]	ja
Sr ²⁺	0,5798	Na ⁺	3,1813	Cl ⁻	4,3409	1,1874	[RAR/MIL1982b]	ja
Sr ²⁺	0,5574	Na ⁺	3,0586	Cl ⁻	4,1734	1,1726	[RAR/MIL1982b]	ja
Sr ²⁺	0,5366	Na ⁺	2,9444	Cl ⁻	4,0176	1,1586	[RAR/MIL1982b]	ja
Sr ²⁺	0,5149	Na ⁺	2,8254	Cl ⁻	3,8552	1,1443	[RAR/MIL1982b]	ja
Sr ²⁺	1,4592	Na ⁺	3,9442	Cl ⁻	6,8626	1,4743	[RAR/MIL1982b]	ja
Sr ²⁺	1,4462	Na ⁺	3,9092	Cl ⁻	6,8016	1,4703	[RAR/MIL1982b]	ja
Sr ²⁺	1,4191	Na ⁺	3,8359	Cl ⁻	6,6741	1,4574	[RAR/MIL1982b]	ja
Sr ²⁺	1,3936	Na ⁺	3,7671	Cl ⁻	6,5543	1,4460	[RAR/MIL1982b]	ja

Komp. 1	Konz. [mol/kg]	Komp. 2	Konz. [mol/kg]	Komp. 3	Konz. [mol/kg]	ϕ	Quelle	berücksichtigt
Sr ²⁺	1,3931	Na ⁺	3,7658	Cl ⁻	6,5520	1,4458	[RAR/MIL1982b]	ja
Sr ²⁺	1,3740	Na ⁺	3,7140	Cl ⁻	6,4620	1,4361	[RAR/MIL1982b]	ja
Sr ²⁺	1,3577	Na ⁺	3,6700	Cl ⁻	6,3854	1,4293	[RAR/MIL1982b]	ja
Sr ²⁺	1,3545	Na ⁺	3,6613	Cl ⁻	6,3703	1,4284	[RAR/MIL1982b]	ja
Sr ²⁺	1,3258	Na ⁺	3,5838	Cl ⁻	6,2354	1,4155	[RAR/MIL1982b]	ja
Sr ²⁺	1,3090	Na ⁺	3,5385	Cl ⁻	6,1565	1,4074	[RAR/MIL1982b]	ja
Sr ²⁺	1,2906	Na ⁺	3,4886	Cl ⁻	6,0698	1,3986	[RAR/MIL1982b]	ja
Sr ²⁺	1,2649	Na ⁺	3,4191	Cl ⁻	5,9489	1,3864	[RAR/MIL1982b]	ja
Sr ²⁺	1,2474	Na ⁺	3,3719	Cl ⁻	5,8667	1,3774	[RAR/MIL1982b]	ja
Sr ²⁺	1,2443	Na ⁺	3,3635	Cl ⁻	5,8521	1,3771	[RAR/MIL1982b]	ja
Sr ²⁺	1,2318	Na ⁺	3,3298	Cl ⁻	5,7934	1,3690	[RAR/MIL1982b]	ja
Sr ²⁺	1,2152	Na ⁺	3,2847	Cl ⁻	5,7151	1,3619	[RAR/MIL1982b]	ja
Sr ²⁺	1,1841	Na ⁺	3,2007	Cl ⁻	5,5689	1,3467	[RAR/MIL1982b]	ja
Sr ²⁺	1,1556	Na ⁺	3,1236	Cl ⁻	5,4348	1,3329	[RAR/MIL1982b]	ja
Sr ²⁺	1,1316	Na ⁺	3,0588	Cl ⁻	5,3220	1,3219	[RAR/MIL1982b]	ja
Sr ²⁺	1,1047	Na ⁺	2,9861	Cl ⁻	5,1955	1,3088	[RAR/MIL1982b]	ja
Sr ²⁺	1,0777	Na ⁺	2,9133	Cl ⁻	5,0687	1,2944	[RAR/MIL1982b]	ja
Sr ²⁺	1,0564	Na ⁺	2,8554	Cl ⁻	4,9682	1,2848	[RAR/MIL1982b]	ja
Sr ²⁺	1,0307	Na ⁺	2,7860	Cl ⁻	4,8474	1,2720	[RAR/MIL1982b]	ja
Sr ²⁺	0,9930	Na ⁺	2,6843	Cl ⁻	4,6703	1,2551	[RAR/MIL1982b]	ja
Sr ²⁺	0,9596	Na ⁺	2,5940	Cl ⁻	4,5132	1,2389	[RAR/MIL1982b]	ja
Sr ²⁺	0,9339	Na ⁺	2,5243	Cl ⁻	4,3921	1,2255	[RAR/MIL1982b]	ja
Sr ²⁺	0,8989	Na ⁺	2,4298	Cl ⁻	4,2276	1,2088	[RAR/MIL1982b]	ja
Sr ²⁺	0,8665	Na ⁺	2,3421	Cl ⁻	4,0751	1,1928	[RAR/MIL1982b]	ja
Sr ²⁺	0,8318	Na ⁺	2,2485	Cl ⁻	3,9121	1,1775	[RAR/MIL1982b]	ja
Sr ²⁺	2,0959	Na ⁺	3,0707	Cl ⁻	7,2625	1,5761	[RAR/MIL1982b]	ja
Sr ²⁺	2,0432	Na ⁺	2,9937	Cl ⁻	7,0801	1,5586	[RAR/MIL1982b]	ja
Sr ²⁺	2,0176	Na ⁺	2,9561	Cl ⁻	6,9913	1,5481	[RAR/MIL1982b]	ja
Sr ²⁺	1,9869	Na ⁺	2,9111	Cl ⁻	6,8849	1,5394	[RAR/MIL1982b]	ja
Sr ²⁺	1,9598	Na ⁺	2,8713	Cl ⁻	6,7909	1,5275	[RAR/MIL1982b]	ja
Sr ²⁺	1,9303	Na ⁺	2,8281	Cl ⁻	6,6887	1,5196	[RAR/MIL1982b]	ja
Sr ²⁺	1,8957	Na ⁺	2,7775	Cl ⁻	6,5689	1,5054	[RAR/MIL1982b]	ja
Sr ²⁺	1,8517	Na ⁺	2,7130	Cl ⁻	6,4164	1,4863	[RAR/MIL1982b]	ja
Sr ²⁺	1,8013	Na ⁺	2,6391	Cl ⁻	6,2417	1,4691	[RAR/MIL1982b]	ja
Sr ²⁺	1,7593	Na ⁺	2,5776	Cl ⁻	6,0962	1,4525	[RAR/MIL1982b]	ja
Sr ²⁺	1,7134	Na ⁺	2,5104	Cl ⁻	5,9372	1,4346	[RAR/MIL1982b]	ja
Sr ²⁺	1,6697	Na ⁺	2,4464	Cl ⁻	5,7858	1,4167	[RAR/MIL1982b]	ja
Sr ²⁺	1,6392	Na ⁺	2,4017	Cl ⁻	5,6801	1,4039	[RAR/MIL1982b]	ja
Sr ²⁺	1,5948	Na ⁺	2,3366	Cl ⁻	5,5262	1,3871	[RAR/MIL1982b]	ja
Sr ²⁺	1,5603	Na ⁺	2,2861	Cl ⁻	5,4067	1,3731	[RAR/MIL1982b]	ja
Sr ²⁺	1,4848	Na ⁺	2,1755	Cl ⁻	5,1451	1,3440	[RAR/MIL1982b]	ja
Sr ²⁺	1,4286	Na ⁺	2,0932	Cl ⁻	4,9504	1,3196	[RAR/MIL1982b]	ja
Sr ²⁺	1,3673	Na ⁺	2,0032	Cl ⁻	4,7378	1,2952	[RAR/MIL1982b]	ja
Sr ²⁺	1,3268	Na ⁺	1,9440	Cl ⁻	4,5976	1,2792	[RAR/MIL1982b]	ja
Sr ²⁺	1,2722	Na ⁺	1,8640	Cl ⁻	4,4084	1,2565	[RAR/MIL1982b]	ja
Sr ²⁺	1,2031	Na ⁺	1,7627	Cl ⁻	4,1689	1,2314	[RAR/MIL1982b]	ja
Sr ²⁺	1,1533	Na ⁺	1,6898	Cl ⁻	3,9964	1,2108	[RAR/MIL1982b]	ja
Sr ²⁺	1,1196	Na ⁺	1,6403	Cl ⁻	3,8795	1,1988	[RAR/MIL1982b]	ja
Sr ²⁺	3,1031	Na ⁺	1,9183	Cl ⁻	8,1245	1,7695	[RAR/MIL1982b]	ja
Sr ²⁺	3,0489	Na ⁺	1,8847	Cl ⁻	7,9825	1,7558	[RAR/MIL1982b]	ja
Sr ²⁺	2,9960	Na ⁺	1,8520	Cl ⁻	7,8440	1,7419	[RAR/MIL1982b]	ja
Sr ²⁺	2,9495	Na ⁺	1,8233	Cl ⁻	7,7223	1,7294	[RAR/MIL1982b]	ja

Komp. 1	Konz. [mol/kg]	Komp. 2	Konz. [mol/kg]	Komp. 3	Konz. [mol/kg]	ϕ	Quelle	berücksichtigt
Sr ²⁺	2,9018	Na ⁺	1,7938	Cl ⁻	7,5974	1,7140	[RAR/MIL1982b]	ja
Sr ²⁺	2,8511	Na ⁺	1,7624	Cl ⁻	7,4646	1,7007	[RAR/MIL1982b]	ja
Sr ²⁺	2,8086	Na ⁺	1,7361	Cl ⁻	7,3533	1,6873	[RAR/MIL1982b]	ja
Sr ²⁺	2,7675	Na ⁺	1,7108	Cl ⁻	7,2458	1,6756	[RAR/MIL1982b]	ja
Sr ²⁺	2,7630	Na ⁺	1,7080	Cl ⁻	7,2340	1,6737	[RAR/MIL1982b]	ja
Sr ²⁺	2,6962	Na ⁺	1,6667	Cl ⁻	7,0591	1,6534	[RAR/MIL1982b]	ja
Sr ²⁺	2,6625	Na ⁺	1,6458	Cl ⁻	6,9708	1,6423	[RAR/MIL1982b]	ja
Sr ²⁺	2,6263	Na ⁺	1,6235	Cl ⁻	6,8761	1,6304	[RAR/MIL1982b]	ja
Sr ²⁺	2,5905	Na ⁺	1,6013	Cl ⁻	6,7823	1,6177	[RAR/MIL1982b]	ja
Sr ²⁺	2,5577	Na ⁺	1,5810	Cl ⁻	6,6964	1,6054	[RAR/MIL1982b]	ja
Sr ²⁺	2,5099	Na ⁺	1,5516	Cl ⁻	6,5714	1,5916	[RAR/MIL1982b]	ja
Sr ²⁺	2,4523	Na ⁺	1,5160	Cl ⁻	6,4206	1,5709	[RAR/MIL1982b]	ja
Sr ²⁺	2,3891	Na ⁺	1,4769	Cl ⁻	6,2551	1,5505	[RAR/MIL1982b]	ja
Sr ²⁺	2,3351	Na ⁺	1,4435	Cl ⁻	6,1137	1,5319	[RAR/MIL1982b]	ja
Sr ²⁺	2,2762	Na ⁺	1,4071	Cl ⁻	5,9595	1,5117	[RAR/MIL1982b]	ja
Sr ²⁺	2,2211	Na ⁺	1,3730	Cl ⁻	5,8152	1,4909	[RAR/MIL1982b]	ja
Sr ²⁺	2,1836	Na ⁺	1,3498	Cl ⁻	5,7170	1,4753	[RAR/MIL1982b]	ja
Sr ²⁺	2,1250	Na ⁺	1,3136	Cl ⁻	5,5636	1,4573	[RAR/MIL1982b]	ja
Sr ²⁺	2,0812	Na ⁺	1,2866	Cl ⁻	5,4490	1,4410	[RAR/MIL1982b]	ja
Sr ²⁺	1,9851	Na ⁺	1,2271	Cl ⁻	5,1973	1,4073	[RAR/MIL1982b]	ja
Sr ²⁺	1,9119	Na ⁺	1,1819	Cl ⁻	5,0057	1,3803	[RAR/MIL1982b]	ja
Sr ²⁺	1,8321	Na ⁺	1,1325	Cl ⁻	4,7967	1,3531	[RAR/MIL1982b]	ja
Sr ²⁺	1,7805	Na ⁺	1,1007	Cl ⁻	4,6617	1,3344	[RAR/MIL1982b]	ja
Sr ²⁺	1,7096	Na ⁺	1,0568	Cl ⁻	4,4760	1,3090	[RAR/MIL1982b]	ja
Sr ²⁺	1,6205	Na ⁺	1,0017	Cl ⁻	4,2427	1,2798	[RAR/MIL1982b]	ja
Sr ²⁺	1,5563	Na ⁺	0,9620	Cl ⁻	4,0746	1,2561	[RAR/MIL1982b]	ja
Sr ²⁺	1,5123	Na ⁺	0,9349	Cl ⁻	3,9595	1,2423	[RAR/MIL1982b]	ja
Sr ²⁺	1,4353	Na ⁺	0,8861	Cl ⁻	3,7567	1,2137	[CLE/RAR2005]	ja
Sr ²⁺	1,4516	Na ⁺	0,8962	Cl ⁻	3,7994	1,2186	[CLE/RAR2005]	ja
Sr ²⁺	1,4716	Na ⁺	0,9084	Cl ⁻	3,8516	1,2254	[CLE/RAR2005]	ja
Sr ²⁺	1,4755	Na ⁺	0,9108	Cl ⁻	3,8618	1,2264	[CLE/RAR2005]	ja
Sr ²⁺	1,3749	Na ⁺	0,8487	Cl ⁻	3,5985	1,1930	[CLE/RAR2005]	ja
Sr ²⁺	1,3173	Na ⁺	0,8132	Cl ⁻	3,4478	1,1744	[CLE/RAR2005]	ja
Sr ²⁺	1,1862	Na ⁺	0,7323	Cl ⁻	3,1047	1,1337	[CLE/RAR2005]	ja
Sr ²⁺	1,0656	Na ⁺	0,6578	Cl ⁻	2,7890	1,0955	[CLE/RAR2005]	ja
Sr ²⁺	0,9633	Na ⁺	0,5946	Cl ⁻	2,5212	1,0636	[CLE/RAR2005]	ja
Sr ²⁺	0,8741	Na ⁺	0,5396	Cl ⁻	2,2878	1,0376	[CLE/RAR2005]	ja
Sr ²⁺	0,7417	Na ⁺	0,4579	Cl ⁻	1,9413	1,0001	[CLE/RAR2005]	ja
Sr ²⁺	0,6066	Na ⁺	0,3745	Cl ⁻	1,5876	0,9642	[CLE/RAR2005]	ja
Sr ²⁺	0,5457	Na ⁺	0,3369	Cl ⁻	1,4284	0,9491	[CLE/RAR2005]	ja
Sr ²⁺	0,4941	Na ⁺	0,3050	Cl ⁻	1,2931	0,9360	[CLE/RAR2005]	ja
Sr ²⁺	0,4126	Na ⁺	0,2547	Cl ⁻	1,0799	0,9174	[CLE/RAR2005]	ja
Sr ²⁺	0,3544	Na ⁺	0,2188	Cl ⁻	0,9276	0,9042	[CLE/RAR2005]	ja
Sr ²⁺	0,2468	Na ⁺	0,1524	Cl ⁻	0,6460	0,8848	[CLE/RAR2005]	ja
Sr ²⁺	0,7305	Na ⁺	1,9723	Cl ⁻	3,4333	1,1285	[CLE/RAR2005]	ja
Sr ²⁺	0,7673	Na ⁺	2,0716	Cl ⁻	3,6062	1,1445	[CLE/RAR2005]	ja
Sr ²⁺	0,7762	Na ⁺	2,0957	Cl ⁻	3,6481	1,1490	[CLE/RAR2005]	ja
Sr ²⁺	0,7876	Na ⁺	2,1262	Cl ⁻	3,7014	1,1544	[CLE/RAR2005]	ja
Sr ²⁺	0,7625	Na ⁺	2,0586	Cl ⁻	3,5836	1,1964	[CLE/RAR2005]	ja
Sr ²⁺	0,7323	Na ⁺	1,9769	Cl ⁻	3,4415	1,1293	[CLE/RAR2005]	ja
Sr ²⁺	0,6998	Na ⁺	1,8894	Cl ⁻	3,2890	1,1145	[CLE/RAR2005]	ja
Sr ²⁺	0,6262	Na ⁺	1,6905	Cl ⁻	2,9429	1,0827	[CLE/RAR2005]	ja

Komp. 1	Konz. [mol/kg]	Komp. 2	Konz. [mol/kg]	Komp. 3	Konz. [mol/kg]	ϕ	Quelle	berücksichtigt
Sr ²⁺	0,5586	Na ⁺	1,5082	Cl ⁻	2,6254	1,0535	[CLE/RAR2005]	ja
Sr ²⁺	0,5015	Na ⁺	1,3541	Cl ⁻	2,3571	1,0299	[CLE/RAR2005]	ja
Sr ²⁺	0,4525	Na ⁺	1,2215	Cl ⁻	2,1265	1,0106	[CLE/RAR2005]	ja
Sr ²⁺	0,3805	Na ⁺	1,0274	Cl ⁻	1,7884	0,9828	[CLE/RAR2005]	ja
Sr ²⁺	0,3081	Na ⁺	0,8318	Cl ⁻	1,4480	0,9571	[CLE/RAR2005]	ja
Sr ²⁺	0,2760	Na ⁺	0,7450	Cl ⁻	1,2970	0,9463	[CLE/RAR2005]	ja
Sr ²⁺	0,2488	Na ⁺	0,6717	Cl ⁻	1,1693	0,9371	[CLE/RAR2005]	ja
Sr ²⁺	0,2064	Na ⁺	0,5572	Cl ⁻	0,9699	0,9247	[CLE/RAR2005]	ja
Sr ²⁺	0,1764	Na ⁺	0,4762	Cl ⁻	0,8290	0,9159	[CLE/RAR2005]	ja
Sr ²⁺	0,1219	Na ⁺	0,3290	Cl ⁻	0,5727	0,9035	[CLE/RAR2005]	ja
Sr ²⁺	0,2197	Na ⁺	3,1469	Cl ⁻	3,5863	1,1021	[CLE/RAR2005]	ja
Sr ²⁺	0,2030	Na ⁺	2,9074	Cl ⁻	3,3134	1,0812	[CLE/RAR2005]	ja
Sr ²⁺	0,1936	Na ⁺	2,7730	Cl ⁻	3,1602	1,0693	[CLE/RAR2005]	ja
Sr ²⁺	0,1723	Na ⁺	2,4672	Cl ⁻	2,8118	1,0446	[CLE/RAR2005]	ja
Sr ²⁺	0,1529	Na ⁺	2,1898	Cl ⁻	2,4956	1,0217	[CLE/RAR2005]	ja
Sr ²⁺	0,1365	Na ⁺	1,9554	Cl ⁻	2,2284	1,0042	[CLE/RAR2005]	ja
Sr ²⁺	0,1226	Na ⁺	1,7564	Cl ⁻	2,0016	0,9897	[CLE/RAR2005]	ja
Sr ²⁺	0,1024	Na ⁺	1,4669	Cl ⁻	1,6717	0,9692	[CLE/RAR2005]	ja
Sr ²⁺	0,0823	Na ⁺	1,1790	Cl ⁻	1,3436	0,9508	[CLE/RAR2005]	ja
Sr ²⁺	0,0734	Na ⁺	1,0520	Cl ⁻	1,1988	0,9437	[CLE/RAR2005]	ja
Sr ²⁺	0,0660	Na ⁺	0,9447	Cl ⁻	1,0767	0,9381	[CLE/RAR2005]	ja
Sr ²⁺	0,0545	Na ⁺	0,7801	Cl ⁻	0,8890	0,9299	[CLE/RAR2005]	ja
Sr ²⁺	0,0464	Na ⁺	0,6643	Cl ⁻	0,7571	0,9246	[CLE/RAR2005]	ja
Sr ²⁺	0,0319	Na ⁺	0,4564	Cl ⁻	0,5201	0,9171	[CLE/RAR2005]	ja
Sr ²⁺	0,0344	K ⁺	0,4512	Cl ⁻	0,5200	0,8943	[DOW1974]	ja
Sr ²⁺	0,1012	K ⁺	0,3556	Cl ⁻	0,5580	0,8862	[DOW1974]	ja
Sr ²⁺	0,1896	K ⁺	0,2285	Cl ⁻	0,6077	0,8767	[DOW1974]	ja
Sr ²⁺	0,2301	K ⁺	0,1697	Cl ⁻	0,6299	0,8734	[DOW1974]	ja
Sr ²⁺	0,0643	K ⁺	0,8423	Cl ⁻	0,9709	0,8971	[DOW1974]	ja
Sr ²⁺	0,1875	K ⁺	0,6592	Cl ⁻	1,0342	0,8955	[DOW1974]	ja
Sr ²⁺	0,3462	K ⁺	0,4172	Cl ⁻	1,1096	0,8993	[DOW1974]	ja
Sr ²⁺	0,4171	K ⁺	0,3076	Cl ⁻	1,1418	0,9024	[DOW1974]	ja
Sr ²⁺	0,0858	K ⁺	1,1238	Cl ⁻	1,2954	0,9023	[DOW1974]	ja
Sr ²⁺	0,2490	K ⁺	0,8750	Cl ⁻	1,3730	0,9052	[DOW1974]	ja
Sr ²⁺	0,4558	K ⁺	0,5492	Cl ⁻	1,4608	0,9167	[DOW1974]	ja
Sr ²⁺	0,5461	K ⁺	0,4028	Cl ⁻	1,4950	0,9249	[DOW1974]	ja
Sr ²⁺	0,1210	K ⁺	1,5857	Cl ⁻	1,8277	0,9158	[DOW1974]	ja
Sr ²⁺	0,3484	K ⁺	1,2246	Cl ⁻	1,9214	0,9263	[DOW1974]	ja
Sr ²⁺	0,6287	K ⁺	0,7575	Cl ⁻	2,0149	0,9517	[DOW1974]	ja
Sr ²⁺	0,7476	K ⁺	0,5514	Cl ⁻	2,0466	0,9675	[DOW1974]	ja
Sr ²⁺	0,0983	K ⁺	2,0905	Cl ⁻	2,2871	0,9263	[DOW1974]	ja
Sr ²⁺	0,2479	K ⁺	1,8478	Cl ⁻	2,3436	0,9339	[DOW1974]	ja
Sr ²⁺	0,4250	K ⁺	1,5493	Cl ⁻	2,3993	0,9480	[DOW1974]	ja
Sr ²⁺	0,8224	K ⁺	0,8559	Cl ⁻	2,5007	0,9921	[DOW1974]	ja
Sr ²⁺	0,1835	K ⁺	2,4043	Cl ⁻	2,7713	0,9422	[DOW1974]	ja
Sr ²⁺	0,5196	K ⁺	1,8264	Cl ⁻	2,8656	0,9689	[DOW1974]	ja
Sr ²⁺	0,9192	K ⁺	1,1075	Cl ⁻	2,9459	1,0155	[DOW1974]	ja
Sr ²⁺	1,0821	K ⁺	0,7982	Cl ⁻	2,9624	1,0427	[DOW1974]	ja
Sr ²⁺	0,2102	K ⁺	2,7546	Cl ⁻	3,1750	0,9556	[DOW1974]	ja
Sr ²⁺	0,5926	K ⁺	2,0829	Cl ⁻	3,2681	0,9872	[DOW1974]	ja
Sr ²⁺	1,0397	K ⁺	1,2527	Cl ⁻	3,3321	1,0432	[DOW1974]	ja
Sr ²⁺	1,2181	K ⁺	0,8985	Cl ⁻	3,3347	1,0763	[DOW1974]	ja

Komp. 1	Konz. [mol/kg]	Komp. 2	Konz. [mol/kg]	Komp. 3	Konz. [mol/kg]	ϕ	Quelle	berücksichtigt
Sr ²⁺	0,2326	K ⁺	3,0477	Cl ⁻	3,5129	0,9666	[DOW1974]	ja
Sr ²⁺	0,6533	K ⁺	2,2962	Cl ⁻	3,6028	1,0021	[DOW1974]	ja
Sr ²⁺	1,1375	K ⁺	1,3705	Cl ⁻	3,6455	1,0671	[DOW1974]	ja
Sr ²⁺	1,3286	K ⁺	0,9799	Cl ⁻	3,6371	1,1044	[DOW1974]	ja
Sr ²⁺	0,2791	K ⁺	3,6572	Cl ⁻	4,2154	0,9907	[DOW1974]	ja
Sr ²⁺	0,7780	K ⁺	2,7345	Cl ⁻	4,2905	1,0349	[DOW1974]	ja
Sr ²⁺	1,3386	K ⁺	1,6128	Cl ⁻	4,2900	1,1152	[DOW1974]	ja
Sr ²⁺	1,5544	K ⁺	1,1465	Cl ⁻	4,2553	1,1609	[DOW1974]	ja

Tab. 8.55 Potentiometrische Daten zur Bestimmung der ternären Systeme

Komp. 1	Konz. mol/kg]	Komp. 2	Konz. [mol/kg]	Komp. 3	Konz. [mol/kg]	$\gamma_{\text{NaCl/KCl}}$	Quelle	berücksichtigt
Sr ²⁺	0,3278	Na ⁺	0,0167	Cl ⁻	0,6722	0,6592	[LAN1965]	ja
Sr ²⁺	0,2778	Na ⁺	0,1665	Cl ⁻	0,7222	0,6577	[LAN1965]	ja
Sr ²⁺	0,2216	Na ⁺	0,3353	Cl ⁻	0,7784	0,6561	[LAN1965]	ja
Sr ²⁺	0,1647	Na ⁺	0,5059	Cl ⁻	0,8353	0,6577	[LAN1965]	ja
Sr ²⁺	0,1113	Na ⁺	0,6660	Cl ⁻	0,8887	0,6577	[LAN1965]	ja
Sr ²⁺	0,0559	Na ⁺	0,8323	Cl ⁻	0,9441	0,6607	[LAN1965]	ja
Sr ²⁺	0,9833	Na ⁺	0,0502	Cl ⁻	2,0167	0,7145	[LAN1965]	ja
Sr ²⁺	0,8335	Na ⁺	0,4995	Cl ⁻	2,1665	0,7063	[LAN1965]	ja
Sr ²⁺	0,6647	Na ⁺	1,0059	Cl ⁻	2,3353	0,7063	[LAN1965]	ja
Sr ²⁺	0,4941	Na ⁺	1,5177	Cl ⁻	2,5059	0,7079	[LAN1965]	ja
Sr ²⁺	0,3340	Na ⁺	1,9980	Cl ⁻	2,6660	0,7096	[LAN1965]	ja
Sr ²⁺	0,1677	Na ⁺	2,4969	Cl ⁻	2,8323	0,7096	[LAN1965]	ja
Sr ²⁺	1,9665	Na ⁺	0,1004	Cl ⁻	4,0335	0,9226	[LAN1965]	ja
Sr ²⁺	1,9665	Na ⁺	0,1004	Cl ⁻	4,0335	0,9204	[LAN1965]	ja
Sr ²⁺	1,6670	Na ⁺	0,9990	Cl ⁻	4,3330	0,9247	[LAN1965]	ja
Sr ²⁺	1,6684	Na ⁺	0,9948	Cl ⁻	4,3316	0,9268	[LAN1965]	ja
Sr ²⁺	1,3294	Na ⁺	2,0118	Cl ⁻	4,6706	0,9333	[LAN1965]	ja
Sr ²⁺	1,3316	Na ⁺	2,0052	Cl ⁻	4,6684	0,9333	[LAN1965]	ja
Sr ²⁺	0,9882	Na ⁺	3,0354	Cl ⁻	5,0118	0,9506	[LAN1965]	ja
Sr ²⁺	0,9966	Na ⁺	3,0102	Cl ⁻	5,0034	0,9419	[LAN1965]	ja
Sr ²⁺	0,6680	Na ⁺	3,9960	Cl ⁻	5,3320	0,9572	[LAN1965]	ja
Sr ²⁺	0,6674	Na ⁺	3,9978	Cl ⁻	5,3326	0,9594	[LAN1965]	ja
Sr ²⁺	0,3354	Na ⁺	4,9938	Cl ⁻	5,6646	0,9750	[LAN1965]	ja
Sr ²⁺	0,3338	Na ⁺	4,9986	Cl ⁻	5,6662	0,9727	[LAN1965]	ja
Sr ²⁺	0,0161	K ⁺	0,4516	Cl ⁻	0,4839	0,6518	[RED/ANA1990]	ja
Sr ²⁺	0,0294	K ⁺	0,4117	Cl ⁻	0,4706	0,6533	[RED/ANA1990]	ja
Sr ²⁺	0,0406	K ⁺	0,3783	Cl ⁻	0,4594	0,6545	[RED/ANA1990]	ja
Sr ²⁺	0,0500	K ⁺	0,3500	Cl ⁻	0,4500	0,6555	[RED/ANA1990]	ja
Sr ²⁺	0,0582	K ⁺	0,3255	Cl ⁻	0,4418	0,6564	[RED/ANA1990]	ja
Sr ²⁺	0,0652	K ⁺	0,3043	Cl ⁻	0,4348	0,6572	[RED/ANA1990]	ja
Sr ²⁺	0,0715	K ⁺	0,2857	Cl ⁻	0,4286	0,6578	[RED/ANA1990]	ja
Sr ²⁺	0,0770	K ⁺	0,2692	Cl ⁻	0,4231	0,6584	[RED/ANA1990]	ja
Sr ²⁺	0,0819	K ⁺	0,2545	Cl ⁻	0,4182	0,7060	[RED/ANA1990]	ja
Sr ²⁺	0,0862	K ⁺	0,2413	Cl ⁻	0,4138	0,6593	[RED/ANA1990]	ja
Sr ²⁺	0,0978	K ⁺	0,2067	Cl ⁻	0,4022	0,6605	[RED/ANA1990]	ja
Sr ²⁺	0,1039	K ⁺	0,1883	Cl ⁻	0,3961	0,6611	[RED/ANA1990]	ja
Sr ²⁺	0,1109	K ⁺	0,1674	Cl ⁻	0,3891	0,6618	[RED/ANA1990]	ja
Sr ²⁺	0,1188	K ⁺	0,14355	Cl ⁻	0,3812	0,6625	[RED/ANA1990]	ja
Sr ²⁺	0,1280	K ⁺	0,116	Cl ⁻	0,3720	0,6633	[RED/ANA1990]	ja
Sr ²⁺	0,1387	K ⁺	0,0838	Cl ⁻	0,3613	0,6642	[RED/ANA1990]	ja
Sr ²⁺	0,1514	K ⁺	0,04575	Cl ⁻	0,3486	0,6654	[RED/ANA1990]	ja
Sr ²⁺	0,0326	K ⁺	0,9023	Cl ⁻	0,9674	0,6073	[RED/ANA1990]	ja
Sr ²⁺	0,0593	K ⁺	0,822	Cl ⁻	0,9407	0,6093	[RED/ANA1990]	ja
Sr ²⁺	0,0817	K ⁺	0,7549	Cl ⁻	0,9183	0,6109	[RED/ANA1990]	ja
Sr ²⁺	0,1007	K ⁺	0,6978	Cl ⁻	0,8993	0,6124	[RED/ANA1990]	ja
Sr ²⁺	0,1171	K ⁺	0,6488	Cl ⁻	0,8829	0,6136	[RED/ANA1990]	ja
Sr ²⁺	0,1312	K ⁺	0,6063	Cl ⁻	0,8688	0,6148	[RED/ANA1990]	ja
Sr ²⁺	0,1437	K ⁺	0,5689	Cl ⁻	0,8563	0,6156	[RED/ANA1990]	ja
Sr ²⁺	0,0547	K ⁺	0,8359	Cl ⁻	0,9453	0,6165	[RED/ANA1990]	ja

Komp. 1	Konz. mol/kg]	Komp. 2	Konz. [mol/kg]	Komp. 3	Konz. [mol/kg]	$\gamma_{\text{NaCl/KCl}}$	Quelle	berücksichtigt
Sr ²⁺	0,1645	K ⁺	0,5065	Cl ⁻	0,8355	0,6172	[RED/ANA1990]	ja
Sr ²⁺	0,1733	K ⁺	0,4802	Cl ⁻	0,8267	0,6179	[RED/ANA1990]	ja
Sr ²⁺	0,1926	K ⁺	0,4221	Cl ⁻	0,8074	0,6193	[RED/ANA1990]	ja
Sr ²⁺	0,2050	K ⁺	0,385	Cl ⁻	0,7950	0,6203	[RED/ANA1990]	ja
Sr ²⁺	0,2191	K ⁺	0,3428	Cl ⁻	0,7809	0,6213	[RED/ANA1990]	ja
Sr ²⁺	0,2352	K ⁺	0,2945	Cl ⁻	0,7648	0,6226	[RED/ANA1990]	ja
Sr ²⁺	0,2539	K ⁺	0,2384	Cl ⁻	0,7461	0,6240	[RED/ANA1990]	ja
Sr ²⁺	0,2758	K ⁺	0,1727	Cl ⁻	0,7242	0,6257	[RED/ANA1990]	ja
Sr ²⁺	0,3018	K ⁺	0,0945	Cl ⁻	0,6982	0,6278	[RED/ANA1990]	ja
Sr ²⁺	0,0670	K ⁺	1,799	Cl ⁻	1,9330	0,5770	[RED/ANA1990]	ja
Sr ²⁺	0,1217	K ⁺	1,6348	Cl ⁻	1,8783	0,5794	[RED/ANA1990]	ja
Sr ²⁺	0,1673	K ⁺	1,498	Cl ⁻	1,8327	0,5814	[RED/ANA1990]	ja
Sr ²⁺	0,2059	K ⁺	1,3824	Cl ⁻	1,7941	0,5833	[RED/ANA1990]	ja
Sr ²⁺	0,2389	K ⁺	1,2834	Cl ⁻	1,7611	0,5849	[RED/ANA1990]	ja
Sr ²⁺	0,2675	K ⁺	1,1976	Cl ⁻	1,7325	0,5864	[RED/ANA1990]	ja
Sr ²⁺	0,2925	K ⁺	1,1224	Cl ⁻	1,7075	0,5876	[RED/ANA1990]	ja
Sr ²⁺	0,3279	K ⁺	1,0162	Cl ⁻	1,6721	0,5888	[RED/ANA1990]	ja
Sr ²⁺	0,3342	K ⁺	0,9974	Cl ⁻	1,6658	0,5899	[RED/ANA1990]	ja
Sr ²⁺	0,3517	K ⁺	0,9448	Cl ⁻	1,6483	0,5909	[RED/ANA1990]	ja
Sr ²⁺	0,3820	K ⁺	0,854	Cl ⁻	1,6180	0,5925	[RED/ANA1990]	ja
Sr ²⁺	0,4069	K ⁺	0,7794	Cl ⁻	1,5931	0,5940	[RED/ANA1990]	ja
Sr ²⁺	0,4351	K ⁺	0,6946	Cl ⁻	1,5649	0,5957	[RED/ANA1990]	ja
Sr ²⁺	0,4676	K ⁺	0,5972	Cl ⁻	1,5324	0,5976	[RED/ANA1990]	ja
Sr ²⁺	0,5053	K ⁺	0,484	Cl ⁻	1,4947	0,5999	[RED/ANA1990]	ja
Sr ²⁺	0,5497	K ⁺	0,351	Cl ⁻	1,4503	0,6028	[RED/ANA1990]	ja
Sr ²⁺	0,6025	K ⁺	0,1924	Cl ⁻	1,3975	0,6063	[RED/ANA1990]	ja
Sr ²⁺	0,1109	K ⁺	2,6673	Cl ⁻	2,8891	0,5729	[RED/ANA1990]	ja
Sr ²⁺	0,1997	K ⁺	2,4009	Cl ⁻	2,8003	0,5753	[RED/ANA1990]	ja
Sr ²⁺	0,2724	K ⁺	2,1828	Cl ⁻	2,7276	0,5776	[RED/ANA1990]	ja
Sr ²⁺	0,3329	K ⁺	2,0013	Cl ⁻	2,6671	0,5797	[RED/ANA1990]	ja
Sr ²⁺	0,3875	K ⁺	1,8375	Cl ⁻	2,6125	0,5816	[RED/ANA1990]	ja
Sr ²⁺	0,4281	K ⁺	1,7157	Cl ⁻	2,5719	0,5833	[RED/ANA1990]	ja
Sr ²⁺	0,4662	K ⁺	1,6014	Cl ⁻	2,5338	0,5849	[RED/ANA1990]	ja
Sr ²⁺	0,4995	K ⁺	1,5015	Cl ⁻	2,5005	0,5864	[RED/ANA1990]	ja
Sr ²⁺	0,5289	K ⁺	1,4133	Cl ⁻	2,4711	0,5878	[RED/ANA1990]	ja
Sr ²⁺	0,5551	K ⁺	1,3347	Cl ⁻	2,4449	0,5890	[RED/ANA1990]	ja
Sr ²⁺	0,5541	K ⁺	1,3377	Cl ⁻	2,4459	0,5890	[RED/ANA1990]	ja
Sr ²⁺	0,5918	K ⁺	1,2246	Cl ⁻	2,4082	0,5909	[RED/ANA1990]	ja
Sr ²⁺	0,6350	K ⁺	1,095	Cl ⁻	2,3650	0,5931	[RED/ANA1990]	ja
Sr ²⁺	0,6850	K ⁺	0,945	Cl ⁻	2,3150	0,5957	[RED/ANA1990]	ja
Sr ²⁺	0,7436	K ⁺	0,7692	Cl ⁻	2,2564	0,5991	[RED/ANA1990]	ja
Sr ²⁺	0,8131	K ⁺	0,5607	Cl ⁻	2,1869	0,6033	[RED/ANA1990]	ja
Sr ²⁺	0,8969	K ⁺	0,3093	Cl ⁻	2,1031	0,6087	[RED/ANA1990]	ja

Tab. 8.56 Löslichkeitsdaten zur Bestimmung der ternären Systeme

Komp. 1	Konz. [mol/kg]	Komp. 2	Konz. [mol/kg]	Komp. 3	Konz. [mol/kg]	BK	Quelle	berücksichtigt
Sr ²⁺	0,1600	Na ⁺	5,8600	Cl ⁻	6,1800	Halit	[FIL/FED1990]	ja
Sr ²⁺	0,4900	Na ⁺	5,3900	Cl ⁻	6,3700	Halit	[FIL/FED1990]	ja
Sr ²⁺	0,8400	Na ⁺	4,8900	Cl ⁻	6,5700	Halit	[FIL/FED1990]	ja
Sr ²⁺	1,0300	Na ⁺	4,5500	Cl ⁻	6,6100	Halit	[FIL/FED1990]	ja
Sr ²⁺	1,3100	Na ⁺	4,1000	Cl ⁻	6,7200	Halit	[FIL/FED1990]	ja
Sr ²⁺	1,5100	Na ⁺	3,8200	Cl ⁻	6,8400	Halit	[FIL/FED1990]	ja
Sr ²⁺	2,0200	Na ⁺	3,1100	Cl ⁻	7,1500	Halit	[FIL/FED1990]	ja
Sr ²⁺	2,3300	Na ⁺	2,7100	Cl ⁻	7,3700	Halit	[FIL/FED1990]	ja
Sr ²⁺	2,6400	Na ⁺	2,3400	Cl ⁻	7,6200	Halit	[FIL/FED1990]	ja
Sr ²⁺	2,8100	Na ⁺	2,1700	Cl ⁻	7,7900	Halit	[FIL/FED1990]	ja
Sr ²⁺	2,9000	Na ⁺	2,0700	Cl ⁻	7,8700	Halit	[FIL/FED1990]	ja
Sr ²⁺	2,9000	Na ⁺	2,0700	Cl ⁻	7,8700	SrCl ₂ ·6H ₂ O	[FIL/FED1990]	ja
Sr ²⁺	3,1200	Na ⁺	1,2700	Cl ⁻	7,5100	SrCl ₂ ·6H ₂ O	[FIL/FED1990]	ja
Sr ²⁺	3,3200	Na ⁺	0,6800	Cl ⁻	7,3200	SrCl ₂ ·6H ₂ O	[FIL/FED1990]	ja
Sr ²⁺	0,1878	Na ⁺	5,8609	Cl ⁻	6,2366	Halit	[KYD/LOM1969]	ja
Sr ²⁺	0,5591	Na ⁺	5,5986	Cl ⁻	6,7168	Halit	[KYD/LOM1969]	ja
Sr ²⁺	0,6850	Na ⁺	5,3502	Cl ⁻	6,7201	Halit	[KYD/LOM1969]	ja
Sr ²⁺	0,9321	Na ⁺	4,6487	Cl ⁻	6,5129	Halit	[KYD/LOM1969]	ja
Sr ²⁺	1,2895	Na ⁺	4,2330	Cl ⁻	6,8119	Halit	[KYD/LOM1969]	ja
Sr ²⁺	1,6736	Na ⁺	3,5274	Cl ⁻	6,8745	Halit	[KYD/LOM1969]	ja
Sr ²⁺	1,8959	Na ⁺	3,1674	Cl ⁻	6,9592	Halit	[KYD/LOM1969]	ja
Sr ²⁺	2,2108	Na ⁺	2,6075	Cl ⁻	7,0291	Halit	[KYD/LOM1969]	ja
Sr ²⁺	2,5998	Na ⁺	2,3286	Cl ⁻	7,5282	Halit	[KYD/LOM1969]	ja
Sr ²⁺	2,8677	Na ⁺	2,4136	Cl ⁻	8,1490	Halit	[KYD/LOM1969]	nein
Sr ²⁺	2,8703	Na ⁺	2,3455	Cl ⁻	8,0862	Halit	[KYD/LOM1969]	nein
Sr ²⁺	2,9271	Na ⁺	2,2436	Cl ⁻	8,0979	Halit	[KYD/LOM1969]	nein
Sr ²⁺	2,9449	Na ⁺	2,2390	Cl ⁻	8,1288	Halit	[KYD/LOM1969]	nein
Sr ²⁺	2,9160	Na ⁺	2,1698	Cl ⁻	8,0017	Halit	[KYD/LOM1969]	nein
Sr ²⁺	2,9239	Na ⁺	2,1569	Cl ⁻	8,0047	Halit	[KYD/LOM1969]	nein
Sr ²⁺	2,8703	Na ⁺	2,3455	Cl ⁻	8,0862	SrCl ₂ ·6H ₂ O	[KYD/LOM1969]	nein
Sr ²⁺	2,9271	Na ⁺	2,2436	Cl ⁻	8,0979	SrCl ₂ ·6H ₂ O	[KYD/LOM1969]	nein
Sr ²⁺	2,9449	Na ⁺	2,2390	Cl ⁻	8,1288	SrCl ₂ ·6H ₂ O	[KYD/LOM1969]	nein
Sr ²⁺	2,9160	Na ⁺	2,1698	Cl ⁻	8,0017	SrCl ₂ ·6H ₂ O	[KYD/LOM1969]	nein
Sr ²⁺	2,9239	Na ⁺	2,1569	Cl ⁻	8,0047	SrCl ₂ ·6H ₂ O	[KYD/LOM1969]	nein
Sr ²⁺	3,0186	Na ⁺	2,0129	Cl ⁻	8,0501	SrCl ₂ ·6H ₂ O	[KYD/LOM1969]	nein
Sr ²⁺	3,0703	Na ⁺	1,3051	Cl ⁻	7,4456	SrCl ₂ ·6H ₂ O	[KYD/LOM1969]	nein
Sr ²⁺	3,1208	Na ⁺	0,9524	Cl ⁻	7,1940	SrCl ₂ ·6H ₂ O	[KYD/LOM1969]	nein
Sr ²⁺	3,1301	Na ⁺	0,9148	Cl ⁻	7,1750	SrCl ₂ ·6H ₂ O	[KYD/LOM1969]	ja
Sr ²⁺	3,4085	Na ⁺	0,3959	Cl ⁻	7,2130	SrCl ₂ ·6H ₂ O	[KYD/LOM1969]	ja
Sr ²⁺	3,5080	K ⁺	0,0719	Cl ⁻	7,0879	SrCl ₂ ·6H ₂ O	[HAR/PAI1916]	nein
Sr ²⁺	3,4750	K ⁺	0,4330	Cl ⁻	7,3830	SrCl ₂ ·6H ₂ O	[HAR/PAI1916]	nein
Sr ²⁺	3,4410	K ⁺	0,8576	Cl ⁻	7,7396	SrCl ₂ ·6H ₂ O	[HAR/PAI1916]	nein
Sr ²⁺	3,3820	K ⁺	1,5940	Cl ⁻	8,3580	SrCl ₂ ·6H ₂ O	[HAR/PAI1916]	nein
Sr ²⁺	0,3500	K ⁺	4,3700	Cl ⁻	5,0700	Sylvin	[FIL/FED1990]	ja
Sr ²⁺	0,7100	K ⁺	3,9100	Cl ⁻	5,3300	Sylvin	[FIL/FED1990]	ja
Sr ²⁺	0,8900	K ⁺	3,6900	Cl ⁻	5,4700	Sylvin	[FIL/FED1990]	ja
Sr ²⁺	1,2700	K ⁺	3,2700	Cl ⁻	5,8100	Sylvin	[FIL/FED1990]	ja
Sr ²⁺	1,5900	K ⁺	2,9400	Cl ⁻	6,1200	Sylvin	[FIL/FED1990]	ja
Sr ²⁺	2,0500	K ⁺	2,4700	Cl ⁻	6,5700	Sylvin	[FIL/FED1990]	ja

Komp. 1	Konz. [mol/kg]	Komp. 2	Konz. [mol/kg]	Komp. 3	Konz. [mol/kg]	BK	Quelle	berücksichtigt
Sr ²⁺	2,5300	K ⁺	2,0000	Cl ⁻	7,0600	Sylvin	[FIL/FED1990]	ja
Sr ²⁺	3,2200	K ⁺	1,4800	Cl ⁻	7,9200	Sylvin	[FIL/FED1990]	ja
Sr ²⁺	3,2900	K ⁺	1,4100	Cl ⁻	7,9900	Sylvin	[FIL/FED1990]	ja
Sr ²⁺	3,2900	K ⁺	1,4100	Cl ⁻	7,9900	SrCl ₂ ·6H ₂ O	[FIL/FED1990]	ja
Sr ²⁺	3,3400	K ⁺	1,1100	Cl ⁻	7,7900	SrCl ₂ ·6H ₂ O	[FIL/FED1990]	ja
Sr ²⁺	3,3900	K ⁺	0,7000	Cl ⁻	7,4800	SrCl ₂ ·6H ₂ O	[FIL/FED1990]	ja
Sr ²⁺	3,4500	K ⁺	0,3500	Cl ⁻	7,2500	SrCl ₂ ·6H ₂ O	[FIL/FED1990]	ja
Sr ²⁺	1,690·10 ⁻⁰⁴	Na ⁺	0,0150	SO ₄ ²⁻	0,0077	SrSO ₄ (cr)	[LUC/WHI1963]	nein
Sr ²⁺	1,636·10 ⁻⁰⁴	Na ⁺	0,0164	SO ₄ ²⁻	0,0084	SrSO ₄ (cr)	[LUC/WHI1963]	nein
Sr ²⁺	1,251·10 ⁻⁰⁴	Na ⁺	0,0599	SO ₄ ²⁻	0,0301	SrSO ₄ (cr)	[LUC/WHI1963]	nein
Sr ²⁺	1,014·10 ⁻⁰⁴	Na ⁺	0,1981	SO ₄ ²⁻	0,0992	SrSO ₄ (cr)	[LUC/WHI1963]	nein
Sr ²⁺	2,466·10 ⁻⁰⁴	Na ⁺	0,0043	SO ₄ ²⁻	0,0024	SrSO ₄ (cr)	[FEL/DHA1990]	ja
Sr ²⁺	1,984·10 ⁻⁰⁴	Na ⁺	0,0064	SO ₄ ²⁻	0,0034	SrSO ₄ (cr)	[FEL/DHA1990]	ja
Sr ²⁺	1,673·10 ⁻⁰⁴	Na ⁺	0,0091	SO ₄ ²⁻	0,0047	SrSO ₄ (cr)	[FEL/DHA1990]	ja
Sr ²⁺	1,603·10 ⁻⁰⁴	Na ⁺	0,0107	SO ₄ ²⁻	0,0055	SrSO ₄ (cr)	[FEL/DHA1990]	ja
Sr ²⁺	1,432·10 ⁻⁰⁴	Na ⁺	0,0145	SO ₄ ²⁻	0,0074	SrSO ₄ (cr)	[FEL/DHA1990]	ja
Sr ²⁺	1,372·10 ⁻⁰⁴	Na ⁺	0,0168	SO ₄ ²⁻	0,0085	SrSO ₄ (cr)	[FEL/DHA1990]	ja
Sr ²⁺	1,140·10 ⁻⁰⁴	Na ⁺	0,0390	SO ₄ ²⁻	0,0196	SrSO ₄ (cr)	[FEL/DHA1990]	ja
Sr ²⁺	1,018·10 ⁻⁰⁴	Na ⁺	0,0784	SO ₄ ²⁻	0,0393	SrSO ₄ (cr)	[FEL/DHA1990]	ja
Sr ²⁺	1,015·10 ⁻⁰⁴	Na ⁺	0,1194	SO ₄ ²⁻	0,0598	SrSO ₄ (cr)	[FEL/DHA1990]	ja
Sr ²⁺	1,033·10 ⁻⁰⁴	Na ⁺	0,1555	SO ₄ ²⁻	0,0779	SrSO ₄ (cr)	[FEL/DHA1990]	ja
Sr ²⁺	1,031·10 ⁻⁰⁴	Na ⁺	0,1932	SO ₄ ²⁻	0,0967	SrSO ₄ (cr)	[FEL/DHA1990]	ja

8.4 Silizium und Aluminium

8.4.1 Einleitung

Oxidische Verbindungen der Elemente Aluminium und Silizium sind Grundbestandteile zahlreicher Gesteine und Minerale, insbesondere aller Tonminerale. Daher spielen Spezies dieser sogenannten matrixbildenden Elemente sowohl bei Verwitterungs- als auch bei Bildungsvorgängen von Mineralen in natürlichen Systemen, wie z. B. Böden und Gewässern, eine wichtige Rolle. In Endlagern kommen als mögliche weitere Komponenten, die diese Elemente enthalten, der zum Teil als Verfestigungsmatrix genutzte Zement, sowie z. B. chemotoxische Abfälle hinzu. Die Abschätzung des Langzeitverhaltens der Abfälle in Endlagern wie auch des Zements über geologische Zeiträume ([BER1987], [BER1989]) kann bei Einbeziehung aller relevanten Spezies mittels geochemischer Modellierung erfolgen. Dabei sind genaue Kenntnisse der thermodynamischen Eigenschaften der systemrelevanten Spezies dieser Elemente unerlässlich. Insbesondere die ionischen Wechselwirkungsparameter von Aluminat- und Silikat-Spezies, die beim Zementabbau auftreten, sind jedoch in der Literatur auf experimenteller Basis nicht verfügbar. Von Reardon [REA1990] werden daher die Pitzerparameter der Wechselwirkungen Null gesetzt oder die Wechselwirkungsparameter der entsprechenden Ionen mit Analoga wie dem Sulfation für das Dihydrogenorthosilikat-Ion und dem Hydrogensulfation für einfach geladene Ionen (Aluminat, Ferrat und Trihydrogensilikat) als Basis verwendet, um die Wechselwirkungsparameter der Silikationen mit anderen Spezies abzuschätzen. Obwohl diese Annahmen zum Teil plausibel sind und das Modell von Reardon [REA1990] ermöglicht, Prozesse, wie z. B. die Zementkorrosion durch Schwefelsäure zu modellieren, weist es jedoch auch Grenzen auf. So weist bereits Reardon [REA1990] darauf hin, dass z. B. für pH-Werte über 13 das angegebene Löslichkeitsmodell für CSH-Phasen nicht mehr gültig und es unklar ist, inwieweit weitere Silikatspezies (HSiO_4^{3-}) eine Rolle spielen.

In dieser Studie soll ein Überblick über die in der Literatur für Silizium- und Aluminium-Spezies existierenden, unter Standardbedingungen (298,15 K und 1,01325 bar Druck) gültigen thermodynamischen Daten und Speziations-Modelle gegeben werden. Ziel wird es dabei sein, zum einen Modelle für salinare Lösungen, zum anderen für das basische Milieu des Zements zu ermitteln. Dabei bedarf das von Reardon [REA1990] für Zement angegebene Modell aufgrund des im Prinzip spekulativen Charakters einer experimentellen Überprüfung bzw. gegebenenfalls einer Erweiterung. Es soll daher über-

prüft werden, ob mittlerweile bessere Modelle als das Modell von Reardon ([REA1990], [REA1992]²) verfügbar sind.

Vorhandene Modelle

Ältere Modelle beruhen auf den Daten von Baes und Mesmer [BAE/MES1976]. Ein Übersichtsartikel von Parks [PAR1972] zeigt jedoch auf, dass die meisten der bis dahin veröffentlichten thermodynamischen Werte von Aluminiumspezies und -hydroxidphasen aufgrund mangelnder Charakterisierung des Untersuchungsmaterials wenig vertrauenswürdig sind. Desweiteren wird von Bloom und Weaver [BLO/WEA1982] angegeben, dass die Ergebnisse zahlreicher Autoren nicht brauchbar seien, da die entsprechenden Löslichkeitsversuche, die gewöhnlich mit Gibbsit oder Böhmit erfolgten, entscheidende experimentelle Mängel aufwiesen (siehe Kapitel 8.4.2.4). Viele weitere Berechnungen und Schätzungen anderer Autoren erfolgen demnach somit auf der Basis mangelhafter Ausgangswerte. Dies ist auch der Hauptgrund für die teilweise deutlich variierenden Literaturwerte. Zu den allgemein als vertrauenswürdig eingestuft Untersuchungen, die vor allem die Löslichkeitseigenschaften von Gibbsit und Böhmit beinhalten, gehören insbesondere die Studien der Arbeitsgruppen Wesolowski et al. ([WES1992], [PAL/WES1992] etc.) und Pokrowski et al. ([SHO/SAS1997], [POK/HEL1995], [POK/HEL1994]), die vor allem Königsberger et al.³ unter Anwendung des Pitzeransatzes auch als Basis der Erstellung von Modellen zur Löslichkeit, Dichte und Viskosität der Eigenschaften der beim Bayer-Prozess entstehenden Lösungen für die Aluminiumindustrie dienen. Ein weiteres Pitzer-Modell wurde von Parks und Englezos [PAR/ENG1999] erstellt. Li et al. [LI/LU2005] zeigen dagegen auf, dass der Pitzeransatz zur Modellierung von Löslichkeiten von Aluminiumverbindungen in den sogenannten "Bayer-Flüssigkeiten" nicht notwendig ist, da bei den in der Aluminium-Industrie eingesetzten höheren Temperaturen der Debye-Hückel-Ansatz zu deren Beschreibung bereits ausreicht. Aufgrund der Variabilität der Verunreinigungen wählen Bennet et al. [BEN/CRE2004] noch einen anderen Weg und erstellen ein selbstlernendes neuronales Netzwerk.

Daneben finden sich in der Literatur Arbeiten zur Modellierung von Alumosilikaten bzw. deren chemischen Umwandlungen [AJA/ROS1991], zur Speziation von Aluminium in

² Die Daten in [REA1992] wurden bezüglich der log(K)-Werte der Phasen aktualisiert: insbesondere für $\text{SiO}_{2(\text{aq})}$ und H_3SiO_4^- .

³ Dichte: [KÖN/BEV2005], Aluminat/ Gibbsit: [KÖN/MAY2006], Allgemein: [KÖN/ERI2005]

Böden [BER1989] [BRE1973] [ARP/OUI1986] oder in Gewässern [WEN/TEM2002], [LIU/BI2000] und in Tonen (bei 150 °C: [VIE/SAM2004]). Moller et al. [MOL/CHR2006] erstellten ein umfangreiches thermodynamisches Modell der Aluminosilikat-Löslichkeit auf der Basis der Ergebnisse der Arbeiten von Wesolowski et al. [WES1992], es werden jedoch nicht die verwendeten Modellparameter angegeben. Die Gültigkeit ist beschränkt auf kleine Al^+ ($< 1E-5$ mol/kg) und Si^- ($< 1E-4$ mol/kg) Konzentrationen. Polynukleare Spezies, die sowohl bei Aluminiumkationen als auch bei Aluminat- und Silikat-Anionen auftreten, sind in diesen geringen Konzentrationen vernachlässigbar⁴ und werden daher von Moller [MOL/CHR2006] nicht berücksichtigt. Weitere Modellierungen liegen nur für höhere Temperaturen vor, so von Caiani et al. [CAI/CON1989] bei 50 - 150 °C, von Park und Englezos [PAR/ENG1999a]⁵ bei 70 °C, von Gasteiger et al. [GAS/FRE1992] bei 95°C und Pokrovskii und Helgeson [POK/HEL1995]⁶ bei 40 – 450 °C. Von Alai et al. [ALA/SUT2005] wird eine Modellierung der bei der Verdunstung von Tonlaugen auftretenden Minerale bei 95 °C durchgeführt, es wird jedoch Aluminium nicht berücksichtigt.

Anmerkungen zu den Daten und verwendeten Kürzeln

Log(K)-Werte bzw. pK-Werte beziehen sich auf die einstufige Dissoziations- oder Hydrolysereaktion zur angegebenen Produktspezies. Log(K)- bzw. $\log(\beta_n)$ -Werte (mit n als der Anzahl der Reaktionsstufen) geben, soweit nicht anders angegeben, den dekadischen Logarithmus der Gleichgewichtskonstanten für die Summe aller Bildungsreaktionen an, die ausgehend von der Basisspezies zur Produktspezies führen. Um den Vergleich zwischen selbst ermittelten log(K)-Werten und Literaturwerten zu ermöglichen, werden teilweise in der Literatur gefundene $\ln(K_{sp})$ -Werte angegeben, in denen der natürliche Logarithmus des Löslichkeitsproduktes⁷ benutzt wird. In den die Daten zu den Gleichgewichtskonstanten zusammenfassenden Tabellen wird der Einfachheit halber $\log(\beta)$ angegeben, auch wenn einzelne Reaktionen nicht mehrstufig sind. Für alle Modellrechnungen oder bei Umrechnungen von log(K)-Werten wurden grundsätzlich die in der THEREDA-Datenbank angegebenen log(K)-Werte, Pitzer-Parameter und Atommassen verwendet. Soweit nicht anderweitig angegeben, sind die Basisspezies

⁴ Die Anzahl verfügbarer Daten zu polynuklearen Aluminiumkationen ist gering.

⁵ Das mit den verwendeten, selbst ermittelten, Pitzer-Parametern erhaltene Gesamtergebnis von Park und Englezos [PAR/ENG1999a] erscheint insgesamt stimmig, einige Modellkurven liefern jedoch schlechte Korrelationen.

⁶ Sehr umfangreiche Literaturrecherche, auch für 25 °C

⁷ SP: „Solubility product“

beim Siliziumdioxid das gelöste $\text{SiO}_2(\text{aq})$ und beim Aluminium die Spezies Al^{3+} . Es wird versucht, zunächst einen möglichst umfangreichen Überblick zum Kenntnisstand bezüglich der thermodynamischen Daten und Speziationsarten des jeweiligen Elementes zu geben. Dann erst werden im Rahmen einer Übersicht und Modellierung Auswahlen getroffen bzw. eine entsprechende Modellierung versucht. Zur Modellierung wurde das geochemische Rechenprogramm EQ3/6 von T. Woolery der National Lawrence Laboratories verwendet [WOO1995]. Die SIT-Parameter werden soweit angegeben, wie sie verfügbar sind. Sie dienen zur Berechnung der Aktivitätskoeffizienten mittels der SIT-Gleichung,

$$\text{Log}(\gamma_j) = -z_j^2 * D + \sum \varepsilon(j,k,l) * m_k \quad (8.6)$$

mit γ_j : Aktivitätskoeffizient der Spezies, $\varepsilon(j,k,l)$: SIT-Parameter der Spezies, m_k : Molalität der Komponente k, D: Debye-Hückel-Konstante

Die für die Pitzer-Koeffizienten der wässrigen Spezies und die $\log(K)$ -Werte der Phasen des hexären Systems verwendeten Werte beruhen auf der THEREDA-Datenbank (Tab. 8.57).

Neben den in Tab. 8.58 angegebenen Phasen, waren darüber hinaus weitere Pitzer-Parameter für basische Systeme notwendig, die aus Harvie et al. [HAR/MOL1984] entnommen wurden, da sie zum Zeitpunkt der Berichtserstellung noch nicht zur Verfügung standen (Tab. 8.59).

Tab. 8.57 In THEREDA verwendete Pitzerkoeffizienten des hexären Systems

Pitzerkoeffizient	Wert	Pitzerparameter	Wert
$\beta_0(\text{Na}^+-\text{Cl}^-)$	0,07528	$\Psi(\text{Mg}^{2+}-\text{Cl}^--\text{SO}_4^{2-})$	-0,004
$\beta_1(\text{Na}^+-\text{Cl}^-)$	0,27693	$\Psi(\text{Mg}^{2+}-\text{Ca}^{2+}-\text{Cl}^-)$	-0,012
$\beta_2(\text{Na}^+-\text{Cl}^-)$	0	$\beta_0(\text{Mg}^{2+}-\text{SO}_4^{2-})$	0,221
$C_\gamma(\text{Na}^+-\text{Cl}^-)$	0,000704	$\beta_1(\text{Mg}^{2+}-\text{SO}_4^{2-})$	3,343
$\Psi(\text{Na}^+-\text{Cl}^--\text{SO}_4^{2-})$	0,0014	$\beta_2(\text{Mg}^{2+}-\text{SO}_4^{2-})$	-37,25
$\Psi(\text{Na}^+-\text{K}^+-\text{Cl}^-)$	-0,0018	$C_\gamma(\text{Mg}^{2+}-\text{SO}_4^{2-})$	0,00625
$\Psi(\text{Na}^+-\text{Mg}^{2+}-\text{Cl}^-)$	-0,012	$\Psi(\text{Mg}^{2+}-\text{Ca}^{2+}-\text{SO}_4^{2-})$	-0,012
$\Psi(\text{Na}^+-\text{Ca}^{2+}-\text{Cl}^-)$	-0,0054	$\Theta(\text{Mg}^{2+}-\text{Ca}^{2+})$	-0,018
$\beta_0(\text{Na}^+-\text{SO}_4^{2-})$	0,01958	$\beta_0(\text{Ca}^{2+}-\text{Cl}^-)$	0,30657
$\beta_1(\text{Na}^+-\text{SO}_4^{2-})$	1,113	$\beta_1(\text{Ca}^{2+}-\text{Cl}^-)$	1,70813
$\beta_2(\text{Na}^+-\text{SO}_4^{2-})$	0	$\beta_2(\text{Ca}^{2+}-\text{Cl}^-)$	0
$C_\gamma(\text{Na}^+-\text{SO}_4^{2-})$	0,00176	$C_\gamma(\text{Ca}^{2+}-\text{Cl}^-)$	0,000778
$\Psi(\text{Na}^+-\text{K}^+-\text{SO}_4^{2-})$	-0,01	$\Psi(\text{Ca}^{2+}-\text{Cl}^--\text{SO}_4^{2-})$	-0,018
$\Psi(\text{Na}^+-\text{Mg}^{2+}-\text{SO}_4^{2-})$	-0,015	$\beta_0(\text{Ca}^{2+}-\text{SO}_4^{2-})$	0,2
$\Psi(\text{Na}^+-\text{Ca}^{2+}-\text{SO}_4^{2-})$	-0,0195	$\beta_1(\text{Ca}^{2+}-\text{SO}_4^{2-})$	3,1974
$\Theta(\text{Na}^+-\text{K}^+)$	-0,012	$\beta_2(\text{Ca}^{2+}-\text{SO}_4^{2-})$	-54,568
$\Theta(\text{Na}^+-\text{Mg}^{2+})$	0,07	$C_\gamma(\text{Ca}^{2+}-\text{SO}_4^{2-})$	0
$\Theta(\text{Na}^+-\text{Ca}^{2+})$	0,0501	$\Theta(\text{Cl}^--\text{SO}_4^{2-})$	0,02
$\beta_0(\text{K}^+-\text{Cl}^-)$	0,04808	$\Psi(\text{K}^+-\text{Mg}^{2+}-\text{SO}_4^{2-})$	-0,048
$\beta_1(\text{K}^+-\text{Cl}^-)$	0,21808	$\Psi(\text{K}^+-\text{Ca}^{2+}-\text{SO}_4^{2-})$	0
$\beta_2(\text{K}^+-\text{Cl}^-)$	0	$\Theta(\text{K}^+-\text{Mg}^{2+})$	0
$C_\gamma(\text{K}^+-\text{Cl}^-)$	-0,000394	$\Theta(\text{K}^+-\text{Ca}^{2+})$	0,1156
$\Psi(\text{K}^+-\text{Cl}^--\text{SO}_4^{2-})$	0	$\beta_0(\text{Mg}^{2+}-\text{Cl}^-)$	0,35235
$\Psi(\text{K}^+-\text{Ca}^{2+}-\text{Cl}^-)$	-0,04319	$\beta_1(\text{Mg}^{2+}-\text{Cl}^-)$	1,6815
$\beta_0(\text{K}^+-\text{SO}_4^{2-})$	0,04999	$\beta_2(\text{Mg}^{2+}-\text{Cl}^-)$	0
$\beta_1(\text{K}^+-\text{SO}_4^{2-})$	0,7793	$C_\gamma(\text{Mg}^{2+}-\text{Cl}^-)$	0,001835
$\beta_2(\text{K}^+-\text{SO}_4^{2-})$	0	$\Psi(\text{K}^+-\text{Mg}^{2+}-\text{Cl}^-)$	-0,022
$C_\gamma(\text{K}^+-\text{SO}_4^{2-})$	0		

Tab. 8.58 Phasen und log(K)-Werte in THEREDA

Phase	Formel	Ln(K _{sp})	Log(K)
Halit	NaCl	3,6519	-1,586
Sylvin	KCl	2,1069	-0,915
Antarcticit	CaCl ₂ ·6H ₂ O	9,541	-4,1436
Bischofit	MgCl ₂ ·6H ₂ O	10,258	-4,4550
Arcanit	K ₂ SO ₄	-4,0894	1,776
Mirabilit	Na ₂ SO ₄ ·10H ₂ O	-2,8276	1,228
Epsomit	MgSO ₄ ·7H ₂ O	-4,3312	1,881
Hexahydrat	MgSO ₄ ·6H ₂ O	-3,7647	1,6350
Gips	CaSO ₄ ·2H ₂ O	-10,547	4,556
Anhydrit	CaSO ₄	-10,1773	4,42
Wasser	H ₂ O	0	0

Tab. 8.59 Pitzer-Parameter zu OH⁻-haltigen Systemen

Pitzerkoeffizient	Wert	Pitzerkoeffizient	Wert
$\Theta(\text{SO}_4^{2-} - \text{OH}^-)$	-0,013	$\beta_0(\text{Na}^+ - \text{OH}^-)$	0,0864
$\Psi(\text{SO}_4^{2-} - \text{OH}^- - \text{H}^+)$	0,000	$\beta_1(\text{Na}^+ - \text{OH}^-)$	0,253
$\Psi(\text{SO}_4^{2-} - \text{OH}^- - \text{K}^+)$	-0,050	$\beta_2(\text{Na}^+ - \text{OH}^-)$	0
$\Psi(\text{SO}_4^{2-} - \text{OH}^- - \text{Na}^+)$	-0,009	$C_\phi(\text{Na}^+ - \text{OH}^-)$	0,0044
$\Theta(\text{Cl}^- - \text{OH}^-)$	-0,050	$\beta_0(\text{K}^+ - \text{OH}^-)$	0,1298
$\Psi(\text{Cl}^- - \text{OH}^- - \text{H}^+)$	0,000	$\beta_1(\text{K}^+ - \text{OH}^-)$	0,32
$\Psi(\text{Cl}^- - \text{OH}^- - \text{K}^+)$	-0,006	$\beta_2(\text{K}^+ - \text{OH}^-)$	0
$\Psi(\text{Cl}^- - \text{OH}^- - \text{Na}^+)$	-0,006	$C_\phi(\text{K}^+ - \text{OH}^-)$	0,0041

8.4.2 Thermodynamisches Modell für Aluminium

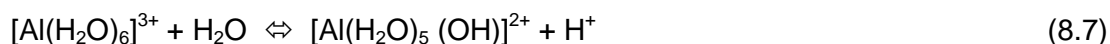
Die Speziation des Aluminiums ist deutlich von dem pH-Wert abhängig, wobei im wesentlichen die Bereiche:

1. $0 < \text{pH} < 3$: Aluminiumkationen Al^{3+} (Kapitel 8.4.2.1)
2. $3 < \text{pH} < 10$: Festphasen und Hydroxospezies (Kapitel 8.4.2.2) sowie
3. $\text{pH} > 10$: Aluminatspezies $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ (Kapitel 8.4.2.3)

zu unterscheiden sind. Während für die Spezies Al^{3+} eine Pitzerstudie durchgeführt wurde, stammen die zusammengestellten Daten der anderen Bereiche aus der Literatur.

8.4.2.1 Speziation von Aluminium bei $\text{pH} < 3$

Bei der Auflösung von wasserfreien Aluminiumsalzen in Wasser erfolgt aufgrund des Lewisäure-Charakters des Al^{3+} -Ions zunächst die Bildung des Hexaquo-Komplexes $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$. Dieser ist jedoch nur in saurer Lösung stabil und reagiert weiter. Ohne Zusatz von Base findet ([AKI/ELD1985], [BRO1952]) nur Reaktion (8.7) statt, wie durch ^{29}Al -NMR⁸ nachgewiesen wurde [AKI/ELD1985]. Die Lösung reagiert dadurch deutlich sauer.



Jedoch ist die bei der Auflösung von Aluminiumsalzen auftretende Hydrolyse, gemäß Akitt und Elders [AKI/ELD1985], vernachlässigbar, da die Gleichgewichtskonstante K_1 der Bildung der Hydroxospezies (8.8) bei einem Wert von $K_1 = 1\text{E-}5$ liegt.

$$K_1([\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})]^{2+}) = \frac{[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})]^{2+} [\text{H}_2\text{O}]}{[\text{H}^+] [\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}} \quad (8.8)$$

Bei Zusatz von Base entstehen durch weitere Hydrolyse, abhängig vom pH-Wert, vorwiegend oligomere Spezies (siehe Kapitel 8.4.2.2.2) sowie weitere monomere Hydroxospezies (siehe Kapitel 8.4.2.2.1). Unter Vernachlässigung der Hydrolyse-Reaktion (8.7) veröffentlicht eine Anzahl von Autoren (z. B. [ROB1937] [MAS1938]) die gemessenen Wasseraktivitäten von binären Aluminiumsalzsystemen, insbesondere von Aluminiumsulfat und -chlorid, und gibt osmotische Koeffizienten an. Beim Aluminiumsulfat tritt neben der Hydrolyse noch die Komplexbildung des Al^{3+} -Ions mit Sulfat-Ionen auf (siehe Kapitel 8.4.2.3.4), diese wird ebenfalls vernachlässigt, da kein verlässlicher Wert für die Bildung des Komplexes $[\text{AlSO}_4^+]$ verfügbar ist.

Zu ternären Gemischen mit Na^+ -, K^+ -, Ca^{2+} -, Mg^{2+} -Ionen konnten ausschließlich Löslichkeitsdaten ermittelt werden. Die pH-Werte, die es erlauben würden, den Speziati-

⁸ NMR = Nuclear magnetic resonance = Kernresonanzspektroskopie

onsbereich der untersuchten Lösungen zu verifizieren, werden nicht angegeben⁹. Im Rahmen einer Literaturrecherche wurden Wasseraktivitäten und Löslichkeitsdaten von Aluminiumsalzen ermittelt und die entsprechenden Daten in dieser Arbeit zur Ermittlung von Pitzer-Parametern verwendet. Von dem Versuch Gefrierpunktserniedrigungsversuche ([JON/BAS1905], [JON/GET1904], [JON/PEA1907]) auszuwerten, wurde abgesehen.

8.4.2.1.1 Das System Al-Cl-H₂O

Isopiestiche Daten zu dem System Aluminiumchlorid – Wasser unter Standardbedingungen werden von Mason [MAS1938] angegeben, der daraus auch Aktivitätskoeffizienten ableitet [MAS1941]. Neben den Wasseraktivitäten von Mason [MAS1938] wurde zusätzlich der aus der Dampfdruckmessung von Arai et al. [ARA/WAK1983] berechnete osmotische Koeffizient für die gesättigte Lösung in die Pitzer-Auswertung aufgenommen. (8.60). Die osmotischen Koeffizienten von Apel [APE/KOR2002] sowie Richter et al. [RIC/BRA2000] weichen dagegen deutlich ab. Der Wert von Arai et al. [ARA/WAK1983] entspricht der von Mikulin [MIK1968] für eine konzentrierte Aluminiumchlorid-Lösung berechneten Wasseraktivität von 0,40.

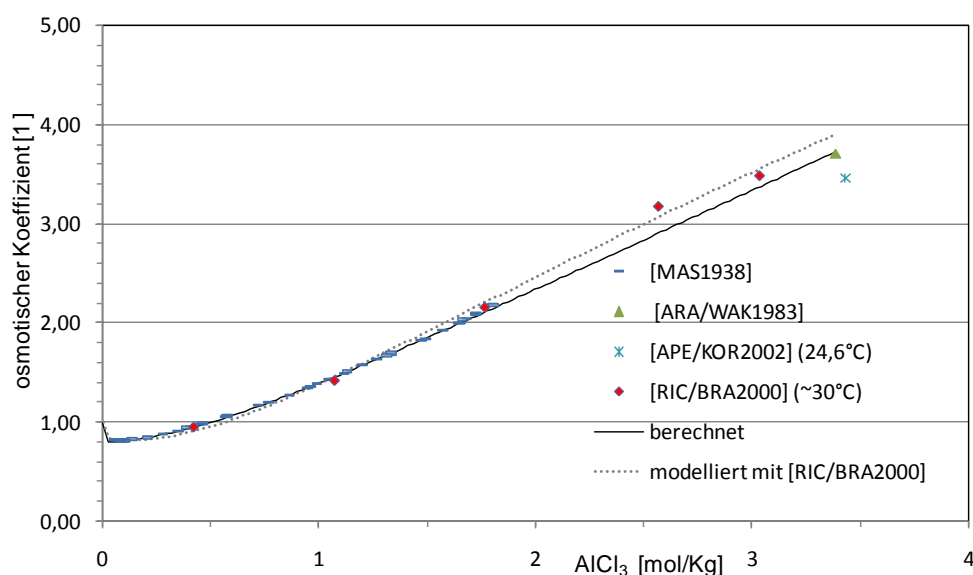


Abb. 8.83 Abhängigkeit der osmotischen Koeffizienten von der Aluminiumchlorid-Konzentration im System AlCl₃-H₂O bei 25 °C

⁹ Es wird in keinem Fall angegeben, dass die Hydrolyse durch Zusatz einer geringen Säuremenge zurückgedrängt wurde.

Für hohe Aluminiumchlorid-Konzentrationen ist der Kurvenverlauf unsicher, da, wie eine nähere Betrachtung zeigt, die berechnete Kurve nicht exakt den experimentellen Verlauf wiedergibt. Die auf der Basis der Werte von Richter und Brand [RIC/BRA2000] mit $\beta_2 \ll 0$ berechnete (gestrichelte¹⁰) Kurve [RIC/BRA2000] weicht allerdings bezüglich zahlreicher anderer Werte deutlich von der Modellkurve ab und ist daher keine Alternative zu der Modellierung auf der Basis der Daten von Mason [MAS1938], zumal der für diese Modellkurve berechnete deutlich höhere osmotische Koeffizienten ($\Phi_{\max} = 4,06$) für die konzentrierte Lösung nicht experimentell bestätigt werden kann. Die experimentellen osmotischen Koeffizienten von [ARA/WAK1983] bei der Konzentration $[\text{AlCl}_3] > 3 \text{ mol/kg}$ würden in diesem Fall zu niedrig ausfallen. Sollten die Messdaten von Richter et al. [RIC/BRA2000] korrekt sein, dann beschreiben die aus den Daten ermittelten Parameter daher nur den Bereich $[\text{Al}^{3+}] < 2 \text{ mol/kg}$ hinreichend genau¹¹.

Für verdünnte Aluminiumchlorid-Lösungen wurden von Villaseca und Herrera [VIL/HER1944] Aktivitätskoeffizienten für das Chlorid-Ion potentiometrisch über eine Kalomel-Elektrode und KCl-Brücke ermittelt. Wie Malatesta [MAL2000] jedoch aufzeigt,

lassen sich Aktivitätskoeffizienten nicht für nur eine Ionenart angeben, da Ionen stets in Beziehung mit ihrer Umgebung stehen. Auch unter der Annahme, dass die Autoren mittlere Aktivitätskoeffizienten gemeint haben, ergeben sich zu hohe Abweichungen von der Modellkurve, so dass die Werte von Villaseca und Herrera [VIL/HER1944] nicht in die Auswertung einbezogen werden konnten. Verlässliche potentiometrische Daten für den niedrigen Konzentrationsbereich liegen somit nicht vor¹².

¹⁰ $\beta_0(\text{Al}^{3+} \text{Cl}^-) = 0,854643$; $\beta_1(\text{Al}^{3+} \text{Cl}^-) = 8,78861$; $\beta_2(\text{Al}^{3+} \text{Cl}^-) = -1,66634$; $C_g(\text{Al}^{3+} \text{Cl}^-) = -0,00505857$; $\alpha_1(\text{Al}^{3+} \text{Cl}^-) = 2$; $\alpha_2(\text{Al}^{3+} \text{Cl}^-) = 1$.

¹¹ Dies würde heißen, dass das Pitzer-Modell nicht geeignet wäre, um die Lösung für alle Konzentrationen zu modellieren, was mit der Speziation in der Aluminiumchlorid-Lösung bei höheren Konzentrationen zusammenhängen könnte.

¹² Harned und Mason [HAR/MAS1931], die eine salzsaure Aluminiumchloridlösung untersuchen, geben nur Aktivitätskoeffizienten für HCl in Aluminiumchloridlösung an.

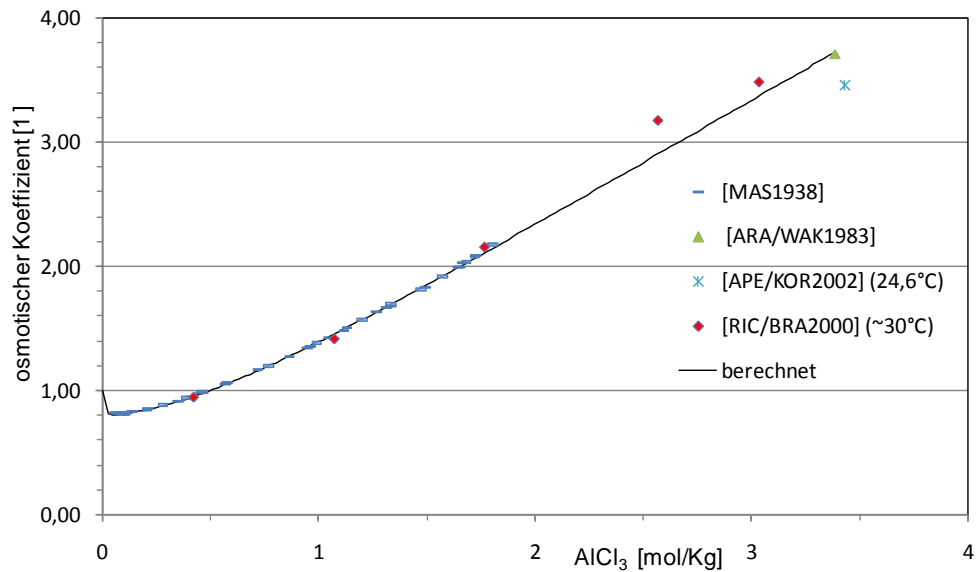


Abb. 8.84 Abhängigkeit der osmotischen Koeffizienten von der Aluminiumchlorid-Konzentration im System $\text{AlCl}_3\text{-H}_2\text{O}$ bei 25 °C

Aufgrund der wenigen Messwerten für niedrige Konzentrationen $[\text{Al}^{3+}] < 0,05 \text{ mol/kg}$ und der hohen Ladung des Al^{3+} - Ions ist der Verlauf in diesem Bereich unsicher.

Tab. 8.60 Pitzer-Parameter des Systems $\text{Al-Cl-H}_2\text{O}$ unter Standardbedingungen

Wechselwirkung	β_0	α_1	β_1	α_2	β_2	C_γ
$\text{Al}^{3+} - \text{Cl}^-$	0,714441	2	5,69295	-	-	-0,000743601

Die von Christov et al. [CHR/DIC2007] ($\beta_0 = 0,73457$, $\beta_1 = 5,69789$, $C_\gamma = -0,00153$) und Pitzer [PIT1975] ($\beta_0 = 0,6993$, $\beta_1 = 5,845$, $C_\phi = 0,00273$) angegebenen Werte für binäre Pitzerparameter ähneln denen dieser Arbeit, die Daten von Christov et al. [CHR2001] [CHR/DIC2007] werden jedoch mit redundanten Datensätzen erhalten: Christov [CHR2001] zitiert [MAS1938], Robinson [ROB/STO1949] sowie Mikulin [MIK1968]. Jedoch sind die Werte von [ROB/STO1949] aus den Daten von [MAS1938] berechnet. Mikulin [MIK1968] gibt Wasseraktivitäten für scheinbar selbst gewählte Konzentrationen an und extrapoliert auf höhere Konzentrationen, bezieht sich aber auf [[ROB/STO1959]], der auch [ROB/STO1949] zitiert.

Löslichkeit von Aluminiumchlorid

Als feste Phase kristallisiert das Aluminiumchlorid-Hexahydrat. Zur Löslichkeit von Aluminiumchlorid gibt es deutlich mehr Daten als zu osmotischen Koeffizienten in Aluminiumchlorid haltigen Lösungen (Tab. 8.61). Farello et al. [FAR/FER2005] finden bei 25,15 °C eine gegenüber anderen Autoren (Mittelwert 31,1 Gew-%) leicht erhöhte Löslichkeit. Wie bereits von Miles [MIL1947] angemerkt, ist der Löslichkeitswert von Malquori [MAL1927] deutlich zu hoch. Gegenüber den anderen veröffentlichten Werten, liegen die Löslichkeitsdaten von Sarkarov und Mironova [SAR/MIR1990] sowie Appelbat und Korin [APE/KOR2002] ebenfalls wesentlich höher und wurden daher nicht in die Auswertung einbezogen.

Tab. 8.61 Löslichkeitsdaten von Aluminiumchlorid bei 25 °C

AlCl ₃ Gehalt			Quelle
[Gew-%]	[mol/kg H ₂ O]		
31,090	3,3836		Brown et al. [BRO/DAU1979]
31,095	3,3844		Palitzsch [PAL1929]
31,096	3,3846		Arai et al. [ARA/WAK1983]
31,100	3,3852		Ehret und Frere [EHR/FRE1945]
31,100	3,3852		Patel und Seshadri [PAT/SES1968]
31,162	3,3950	*	Farello et al. [FAR/FER2005] (25,15 °C)
31,383	3,4300	*	Apelbat u. Korin [APE/KOR2002] (24,6°C)
31,600	3,4647	*	Sarkarov und Mironova [SAR/MIR1990]
34,080	3,8772	*	Malquori [MAL1927]
31,096	3,3846		Mittelwert dieser Arbeit (außer *)
0,004	0,001		± σ Standardabweichung
0,013	0,019		% relativer Fehler
log(K)	Reaktion		Quelle
-7,196	$\text{Al}^{3+} + 3 \text{Cl}^- + 6 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$		[CHR/DIC2007]
-6,790			[CHR2001]
-7,062			Diese Arbeit

mit * gekennzeichnete Werte wurden nicht in die Mittelwertbildung einbezogen

Aus dem Wert von 3,3846 mol/kg ergibt sich mit den ermittelten Pitzerparametern für Aluminiumchlorid-6-Hydrat der Wert $\ln(K_{\text{SP}}) = 16,26$, welcher zwischen dem von Christov [CHR2001] ($\ln(K_{\text{SP}}) = 16,05$) und dem von Christov et al. [CHR/DIC2007] ($\ln(K_{\text{SP}}) = 16,57$) ermittelten Wert liegt. Der ermittelte Wert für den Logarithmus der thermodyna-

mischen Löslichkeitskonstante der Bildungsreaktion des Aluminiumchlorid-6-Hydrats ist $\log(K) = -7,062$.

8.4.2.1.2 Das System Al-SO₄-H₂O

Umfangreiche Untersuchungen stammen von Robinson [ROB1937], der isopiestic Daten für 25 °C angibt sowie Burge [BUR1963], der unter Anwendung einer thermoelektrischen differentiellen Dampfdruckmethode Messungen bei 37 °C durchführte. Burge [BUR1963] ermittelte osmotische Koeffizienten, die mit denen von Robinson [ROB1937] praktisch identisch sind. Er führt dies auf eine sehr geringe Abhängigkeit der Löslichkeit und der osmotischen Koeffizienten von der Temperatur zurück, so dass die Messwerte von [BUR1963] allgemein ([CHR2001] [REA1988]) als für 25 °C gültig betrachtet werden (Abb. 8.85).

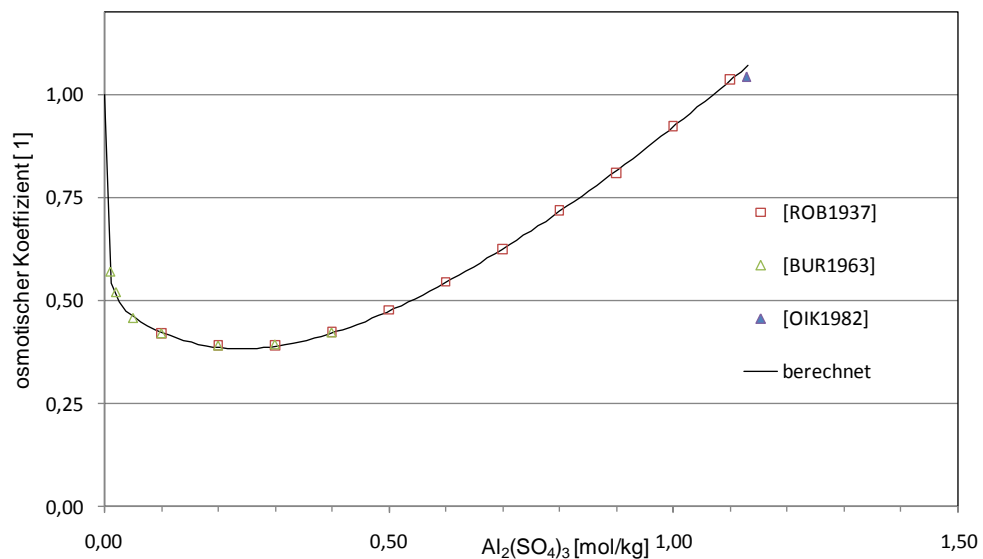


Abb. 8.85 Abhängigkeit der osmotischen Koeffizienten von der Aluminiumsulfatkonzentration im System Al₂(SO₄)₃-H₂O bei 25 °C

Von [ROB1937] und [BUR1963] werden nicht die Wasseraktivitäten sondern nur die vom Autor ermittelten osmotischen Koeffizienten angegeben. Daher ist nicht bekannt, auf welche Referenzdampfdrücke sich diese beziehen. Auch beim Aluminiumsulfat zitiert Christov [CHR2001], neben Burge [BUR1963], die Autoren Robinson und Stokes [ROB/STO1949] sowie Mikulin [MIK1968]. Mikulin [MIK1968] bezieht sich ähnlich wie beim Aluminiumchlorid (siehe Kapitel 8.4.2.1.1) indirekt auf Robinson und Stokes

[ROB/STO1949], die wie die Originalquelle von Robinson [ROB1937] nur berechnete osmotische Koeffizienten angeben.

Ojkova [OJK1982], die das System $\text{FeSO}_4\text{-Al}_2(\text{SO}_4)_3\text{-H}_2\text{O}$ bei 25 °C untersuchen, ermitteln die Wasseraktivität für eine konzentrierte Aluminiumsulfatlösung durch eine Dampfdruck-Messung. Abb. 8.85 zeigt, dass der entsprechende Wert $\Phi = 1,05$ kompatibel mit den Daten von Burge [BUR1963] und Robinson [ROB1937] ist. Der aus Dampfdruckmessungen gewonnene Wert $\Phi = 1,927$ von Apelbat und Korin [APE/KOR2002] ist nicht dargestellt, da er zu sehr von der Modellkurve abweicht. Von Villaseca und Herrera ([VIL/HER1944]) werden potentiometrisch Aktivitätskoeffizienten für das Sulfation in verdünnten Aluminiumsulfatlösungen ermittelt, die jedoch, wie beim Aluminiumchlorid erklärt (siehe 8.4.2.1.1), nicht berücksichtigt werden konnten. Analog zu Christov [CHR2001] wurden $\alpha_1 = 2$ und $\alpha_2 = 1$ gesetzt, da die berechnete Kurve ansonsten nicht mit den experimentell ermittelten Werten in Einklang zu bringen war. Dies erklärt sich durch die teilweise in Lösung vorliegenden Sulfatkomplexe des Aluminiums, die u. a. von Rudolph und Schönherr [RUD/SCH1991] durch RAMAN-Spektroskopie nachgewiesen wurden.

Tab. 8.62 Pitzerparameter des Systems $\text{Al-SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ bei 25 °C

Wechselwirkung	β_0	α_1	β_1	α_2	β_2	C_γ
$\text{Al}^{3+} - \text{SO}_4^{2-}$	0,54853	2	10,7234	1	3,3414	0,00122634

Löslichkeit von Aluminiumsulfat

Die Anzahl der als Kristallwasser oder als Hydratwasser gebundenen Wassermoleküle bei der Kristallisation von Aluminiumsulfat ist umstritten. Für die Anzahl der Wassermoleküle in kristallisierten Aluminiumsulfat-Hydraten werden von den Autoren, auch in Abhängigkeit von der Temperatur (zwischen 0 und 35 °C), 16, 17 oder 18 Wassermoleküle angegeben. Über den Wassergehalt von Aluminiumsulfat-Hydrat bei 25 °C gibt es unterschiedliche Angaben, die in Tab. 8.63 zusammengefasst sind. Barret und Thiard [BAR/THI1965] fanden bei 25 °C das 16-Hydrat, wobei die Zusammensetzung gra-

vimetrisch durch Sulfat-Bestimmung ermittelt wurde¹³. Dieses Ergebnis steht im Einklang mit den Ergebnissen von Gorbunov und Druzhinin [GOR/DRU1962].

Caven und Mitchell [CAV/MIT1925] sowie Schreinemakers und De Waal [SCH/WAA1906] geben an, dass bei 30 °C das 18-Hydrat vorliegt, dies wurde u. a. von Occleshaw [OCC1925], Wirth [WIR1913] bzw. Wirth und Bakke [WIR/BAK1914], Balarev und Ojkova [BAL/OJK1976] und Pasechnik und Sabirzyanov [PAS/SAB2005] auch bei 25 °C gefunden. Horan und Skarulis [HOR/SKA1939] geben aufgrund der gefundenen Zusammensetzung eine Anzahl „zwischen 15 und 17 Wasser“ an. Bretznajder et al. [BRE/JUZ1966] wie auch Bassett et al. (Bassett und Goodwin [BAS/GOO1949], ebenso [BAS/WAT1950] bzw. [TAY/BAS1952]) behaupten zwar, dass es sich um ein 16-Hydrat handelt, aber Bassett und Goodwin [BAS/GOO1949] präzisieren in der Publikation nur, dass der Gehalt zwischen 16 und 17 H₂O lag.

Ähnliches fanden Smith und Walsh [SMI/WAL1954], die die Argumente von Bassett und Goodwin [BAS/GOO1949] für das 16-Hydrat in Frage stellen und zeigen, dass es sich ebenso um das 17-Hydrat handeln kann, wenn man die zeolithische Bindung eines Wassers annimmt. Der Befund des 18-Hydrates von Occleshaw [OCC1925] wird von Ihnen ebenfalls angezweifelt. Dobbins und Byrd [DOB/BYR1931] fanden bei 25 °C das 17-Hydrat, ebenso Dobbins und Addlestone [DOB/ADD1935] bei 30 °C. Desweiteren wird dies auch von Ehret und Frere [EHR/FRE1945] sowie von Smith ([SMI1942], kalorimetrisch von Smith [SMI1960]) gefunden.

Einen Überblick über die Ergebnisse bei 25 °C gibt Tab. 8.63. Gorbunov und Druzhinin [GOR/DRU1962] finden ein metastabiles 27-Hydrat, dessen vermutlich wechselnder Anteil am Aluminiumsulfat-Hydrat die Diskrepanzen bezüglich der Hydratstufe z. T. erklären könnte. Desweiteren beobachten Kremann und Hüttinger [KRE/HÜT1908], dass Aluminiumhydroxid von Aluminiumsulfat-Lösungen unter Bildung definierter Verbindungen aufgelöst wird und dass der Anteil des gelösten Hydroxids die Anzahl der Kristallwassermoleküle des kristallisierten Aluminiumsulfats beeinflusst. Damit würde das Aluminiumsulfat je nach den Herstellungsbedingungen unterschiedlich kristallisieren, da es einer bei 25 °C geringen, aber mit der Temperatur, der Konzentration und dem pH zunehmenden, Hydrolyse unterworfen ist.

¹³ Durch differentielle Thermoanalyse werden zwischen 35°C und 65°C das 14-Hydrat sowie weitere Hydrate bei höheren Temperaturen identifiziert.

Von Ojkova [OJK1982] wird angemerkt, das Aluminiumsulfat aus reiner Lösung mit 18 Wassermolekülen kristallisiert, jedoch aus den Eisensulfat-Lösungen nur mit 16 Wassermolekülen, was auch für andere Systeme gelten könnte. Gemäß Lajner et al. [LAJ/JU2000] besteht Aluminiumsulfat-Hydrat aus einem Gemisch von 17- und 18-Hydrat sowie dem komplexem Hydroxysulfat $\text{Al}_4\text{SO}_4(\text{OH})_{10}\cdot 36\text{H}_2\text{O}$. In Anlehnung an Reardon [REA1988] und Christov [CHR2001] wird von einem Aluminiumsulfat-17-Hydrat ausgegangen.

Tab. 8.63 Löslichkeitsdaten von Aluminiumsulfat bei 25 °C

Al ₂ (SO ₄) ₃ Löslichkeit		Hydrat n-H ₂ O n	Quelle
[Gew.-%]	[mol/kg H ₂ O]		
26,32	1,0440	17, 18	* Lajner [LAJ/JU2000]
27,24	1,0940	?	* Apelblat und Korin [APE/KOR2002]
27,50	1,1086	15 < n < 17	Horan und Skarulis [HOR/KA1939]
27,68	1,1186	18	Khripin [KHR1960]
27,70	1,1198	18	Britton [BRI1922]
27,76	1,1233	16	Taylor und Bassett [TAY/BAS1952]
27,80	1,1254	18	Druzinin et al. [DRU/KUZ1960]
27,80	1,1254	18	Occleshaw [OCC1925]
27,80	1,1254	18	Balarev und Ojkova [BAL/OJK1976]
27,82	1,1265	18	Wirth und Bakke [WIR/BAK1914]
27,85	1,1279	17	Smith und Walsh [SMI/WAL1954]
27,85	1,1282	18	Oikova [OJK1982]
28,04	1,1389	18	Moshinsky & Chibizov [MOS/CHI1975]
28,20	1,1479	16	Bassett und Watt [BAS/WAT1950]
28,22	1,1490	17	Ehret und Frere [EHR/FRE1945]
28,22	1,1490	16 oder 18	Gorbunov & Druzhinin [GOR/DRU1962]
28,30	1,1536	?	Henry und King [HEN/KIN1949]
29,29	1,2107	17	* Dobbins und Byrd [DOB/BYR1931]
27,90	1,1309	17	Mittelwert dieser Arbeit (außer *)
0,229	0,014	± σ Standardabweichung % Relativer Fehler	
0,822	1,276		
log(K)	Reaktion		Quelle
6,128	2* Al ³⁺ + 3 SO ₄ ²⁻ + 17 H ₂ O → Al ₂ (SO ₄) ₃ ·17H ₂ O		[CHR2001]
6,204			[REA1988]
6,268			Diese Arbeit

mit * gekennzeichnete Werte wurden nicht in die Mittelwertbildung einbezogen

Unter den Löslichkeitsdaten des Aluminiumsulfats erweisen sich die von Apelblat und Korin [APE/KOR2002] als deutlich von allen anderen abweichend, desweiteren auch die von Lajner et al. [LAJ/JU2000] und Dobbins und Byrd [DOB/BYR1931]. Aus dem ermittelten Mittelwert der Löslichkeit von 1,1312 mol/kg ergibt sich als Wert für die thermodynamische Löslichkeitskonstante des Aluminiumsulfat-17-Hydrats

$\ln(K_{sp}) = -14,4327$. Christov [CHR2001] gibt $\ln(K_{sp}) = -14,11$ an. Der ermittelte Wert für die Bildungsreaktion des Aluminiumsulfat-17-Hydrats ist somit $\log(K) = 6,268$.

Soweit nicht anders angegeben, wird in dieser Arbeit angenommen, dass die Phasen der ternären Systeme mit der für das binäre Salz angegebenen Kristallwasseranzahl kristallisieren.

8.4.2.1.3 Das System $\text{Al}^{3+}\text{-Na}^+\text{-Cl}^-\text{-H}_2\text{O}$

Das System (Tab. 8.64) besteht aus einem Halit- und einem Aluminiumchloridzweig, es tritt unter Standardbedingungen kein Doppelsalz oder Komplex auf. Neben den Daten von Sarkarov und Mironova [SAR/MIR1990a] wurden auch die Daten von Farelo et al. [FAR/FER2005] berücksichtigt.

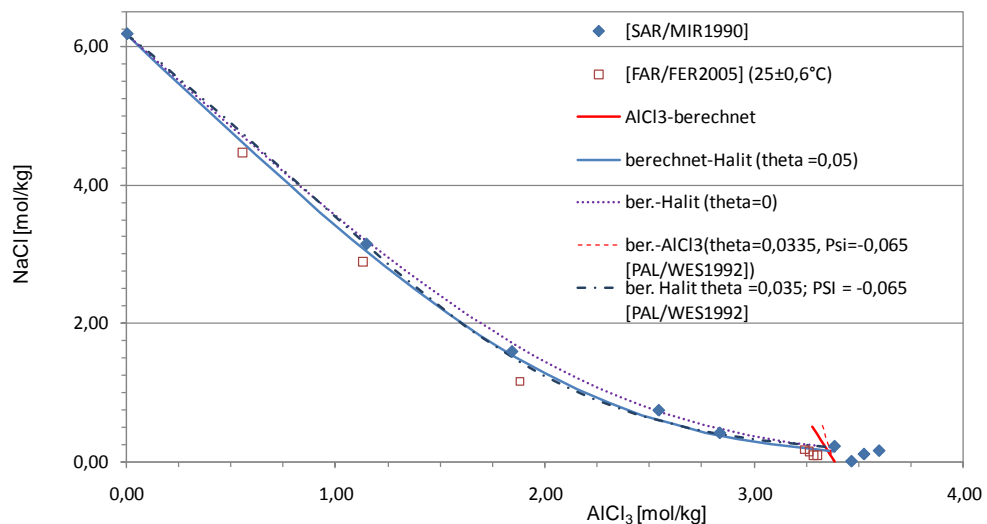


Abb. 8.86 Die Löslichkeitskurve des Systems Al-Na-Cl-H₂O

Die von [FAR/FER2005] verwendeten Löslichkeitsdaten (AlCl_3 , NaCl) = (1,13, 2,885) und (1,88, 1,158) mol/kg wurden bei 298,7 K bzw. 297,8 K gemessen. Aufgrund der geringen Temperaturabhängigkeit der Löslichkeiten von AlCl_3 [CHR/DIC2007] und NaCl (20 bis 80 °C: Zunahme $3\text{E-}3$ mol/kg/K linear) sind die Temperaturunterschiede aber unproblematisch. Die Werte liegen im Bereich der von Sarkarov und Mironova [SAR/MIR1990a] erhaltenen Löslichkeitskurve, sind jedoch etwas kleiner. Für den Zweisalzpunkt ermitteln Farelo et al. [FAR/FER2005] $[\text{AlCl}_3] = 3,24$ mol/kg und $[\text{NaCl}] = 0,17$ mol/kg, Sarkarov und Mironova [SAR/MIR1990a] ermitteln dagegen den invarian-

ten Punkt bei $[AlCl_3] = 3,587 \text{ mol/kg}$ und $[NaCl] = 0,153 \text{ mol/kg}$. Der höhere Wert der Aluminiumchloridkonzentration hängt sehr wahrscheinlich mit der von Sarkarov und Mironova [SAR/MIR1990a] beobachteten um 1,6 % größeren Löslichkeit zusammen. Die von Sarkarov und Mironova [SAR/MIR1990a] angegebenen Daten des Al-Na-Cl-H₂O-Systems werden durch die in der Literatur [PAL/WES1992] bei der Modellierung der Löslichkeit von Gibbsit in saurer Lösung (unter Verwendung der binären Pitzerparameter von Pitzer [PIT1975] (Siehe Kapitel 8.4.2.1.1) bestimmten Pitzer-Parameter $\theta(Al^{3+}-Na^+) = 0,335$ und $\Psi(Al^{3+}-Na^+-Cl) = -0,065$ bis auf einen Punkt exakt beschrieben, allerdings gilt dieses mehr oder weniger auch für die anderen Parametersätze. Sarkarov und Mironova [SAR/MIR1990] geben kein Konfidenzintervall für die Messwerte an, geht man jedoch von einem geringen Fehler aus, werden die Daten auch ohne ternäre Parameter gut beschrieben. Werden die kleineren Werte von Farelo et al. [FAR/FER2005] zur Modellierung eingesetzt, ergibt sich eine entsprechend tieferliegende Kurve für den Halit-Zweig mit den Parametern $\theta(Al^{3+}-Na^+) = 0,3433$ und $\Psi(Al^{3+}-Na^+-Cl) = -0,0455$, die den vorgenannten Parametern ähneln. Der Aluminiumchlorid-Zweig wird gleich gut beschrieben. Wird $\Psi(Al^{3+}-Na^+-Cl) = 0$ gesetzt, ergibt sich ein niedrigerer Wert $\theta(Al^{3+}-Na^+) = 0,0704$. Es zeigt sich, dass die experimentellen Daten durch mehrere leicht unterschiedlich verlaufende Kurven beschrieben werden können, die verschiedenen ternären Pitzerparametern entsprechen. Aufgrund der unbekanntenen Messgenauigkeit der Löslichkeitsdaten und deren geringer Anzahl lässt sich die genaue Lage der Kurve nicht festlegen. Da sich auf der Basis dieser Daten nicht entscheiden lässt, ob beide Parameter (Θ , Ψ) Null sind, keiner oder nur einer Null ist, wird der Wert von $\theta(Al^{3+}-Na^+)$ anhand des Systems $Al^{3+}-Na^+-SO_4^{2-}-H_2O$ ermittelt.

Tab. 8.64 Invariante Punkte im System $Na^+-Al^{3+}-Cl-H_2O$ unter Standardbedingungen

IP1: NaCl+ AlCl ₃ :6H ₂ O		Quelle
NaCl [mol/kg]	AlCl ₃ [mol/kg]	
0,170	3,240	[FAR/FER2005]
0,153	3,587	[PAT/SES1968]

Es fällt auf, dass die invarianten Punkte von Farelo et al. [FAR/FER2005] und Sarkarov und Mironova [SAR/MIR1990a] sehr unterschiedlich sind. Die invarianten Punkte wurden sowohl bei diesem System als auch bei den folgenden System nicht in die Auswertung einbezogen, da neben Messfehlern noch kinetische Effekte bei der Kristallisation hinzukommen, die diese Messdaten sehr unsicher erscheinen lassen.

8.4.2.1.4 Das System $\text{Al}^{3+}\text{-Na}^+\text{-SO}_4^{2-}\text{-H}_2\text{O}$

Eine ausführliche Untersuchung des Systems stammt von Dobbins und Byrd [DOB/BYR1931]. Daneben wurden Untersuchungen zu invarianten Punkten von Druzhinin et al. [DRU/IMA1961], Druzhinin und Gorbunov [DRU/GOR1962] sowie Shevchuk und Romanov [SHE/ROM1971] durchgeführt (Abb. 8.87).

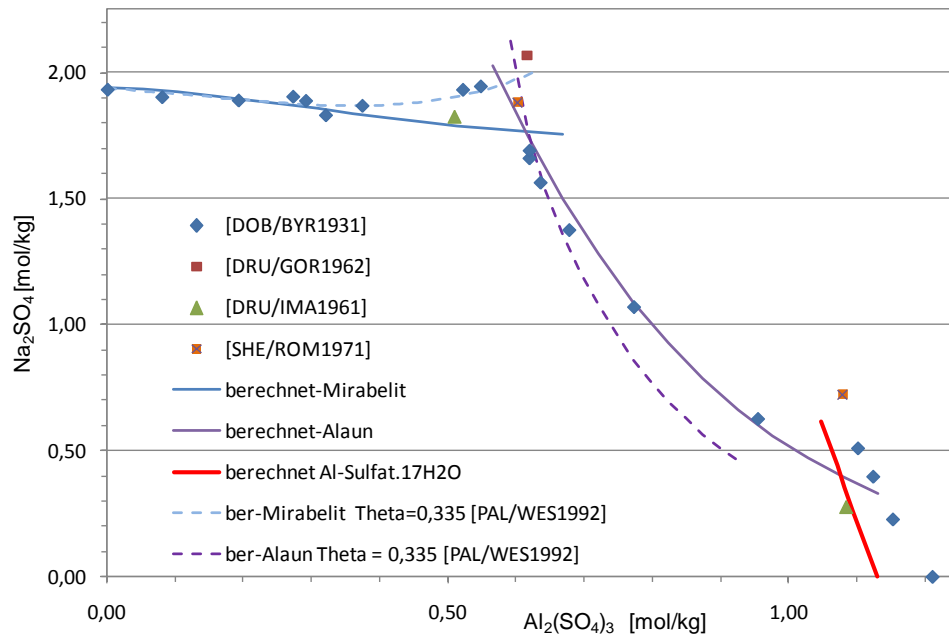


Abb. 8.87 Die Löslichkeitskurve des Systems $\text{Al-Na-SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ bei 25 °C

Außer Lithium [SAN/DOB1931] bilden alle Alkalimetalle mit Aluminiumsulfat Doppelsalze, die als Alaune bezeichnet werden. Die Kurve besteht daher aus drei Abschnitten: dem Mirabilite-, dem Natronalaun- und den Aluminiumsulfat-Zweig. Bei beiden invarianten Punkten im System $\text{Al-Na-SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ werden von den Autoren deutlich variierende Werte und zum Teil sogar unterschiedliche Hydrate gefunden: So der deutlich abweichende invariante Punkt von Druzhinin und Gorbunov [DRU/GOR1962], wobei anstelle des gewöhnlich beobachteten Dodekahydrats $\text{NaAl(SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, dem eigentlichen Natronalaun, das Hexahydrat des Natriumaluminiumsulfats ($\text{NaAl(SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) gefunden wird.

Tab. 8.65 gibt die Natriumsulfat- und Aluminiumsulfatkonzentrationen der von den verschiedenen Autoren gefundenen invarianten Punkte des Natriumsulfat-Aluminium-

sulfat-Systems wieder. Es fällt auf, dass die von Dobbins und Byrd [DOB/BYR1931] ermittelte Löslichkeit auch etwa 7 % höher ist¹⁴ als der in dieser Arbeit verwendete Wert. Entsprechend ergibt die Berechnung mit Parametern aus der gleichzeitigen Auswertung des Chlorid und Sulfat-Systems deutliche Abweichungen von den experimentellen Daten. Die Daten im Bereich kleiner Alkalikonzentrationen sind eventuell nicht verlässlich, da die Bestimmungsweise des Natrium vermutlich identisch ist mit der von Britton [BRI1922] verwendeten fehlerbehafteten Methode zur Bestimmung der Kaliumkonzentrationen im System Al-K-SO₄-H₂O (siehe 8.4.2.1.6).

Tab. 8.65 Übersicht der Daten der invarianten Punkte (IP) im System Al³⁺-Na⁺-SO₄²⁻-H₂O unter Standardbedingungen

IP1 Na ₂ SO ₄ ·10H ₂ O+ NaAl(SO ₄) ₂ ·nH ₂ O		IP2 NaAl(SO ₄) ₂ ·nH ₂ O + Al ₂ (SO ₄) ₃ ·17H ₂ O		Anzahl H ₂ O n	Quelle
Na ₂ SO ₄ [mol/kg]	Al ₂ (SO ₄) ₃ [mol/kg]	Na ₂ SO ₄ [mol/kg]	Al ₂ (SO ₄) ₃ [mol/kg]		
1,8324	0,3203	0,5102	1,1013	12	[DOB/BYR1931]
2,0675	0,6160			6	[DRU/GOR1962]
1,8252	0,5104	0,2750	1,0848	12	[DRU/IMA1961]
1,8814	0,6019	0,7213	1,0804	12	[SHE/ROM1971]

Werden die im System Al³⁺-Na⁺-Cl⁻ ermittelten, möglichen Werte (0,335, 0,06±0,03, 0) für $\theta(\text{Al}^{3+}\text{-Na}^+)$ zur Modellierung des Al³⁺-Na⁺-SO₄²⁻-Systems eingesetzt, zeigt sich, dass der Wert $\theta(\text{Al}^{3+}\text{-Na}^+) = 0$ ungeeignet ist, um die von den verschiedenen Autoren zum Mirabilit-Zweig oder den invarianten Punkten ermittelten Messpunkte zu beschreiben. Der von Palmer et al. [PAL/WES1992] veröffentlichte Parameter $\theta(\text{Al}^{3+}\text{-Na}^+) = 0,335$ ergibt eine exakte Beschreibung des Mirabilit-Zweiges, ist jedoch zur Modellierung der Alaunlöslichkeit ungeeignet (Abb. 8.87, gestrichelte Linie). Die Rechnung bricht nach dem dargestellten Teil der Kurve ab. Mit $\theta(\text{Al}^{3+}\text{-Na}^+) = 0,0511$ und $\Psi(\text{Al}^{3+}\text{-Na}^+\text{-SO}_4) = -0,02552$ ergibt sich $\log(K) = -9,59$, eine Löslichkeit von 1,7739 mol/kg sowie eine gute Anpassung der Alaunkurve sowie des größten Teils des Mirabilit-Zweiges. Im Gegensatz zu Kalialaun ist Natronalaun weniger gut untersucht, hauptsächlich aufgrund seiner durch die gute Löslichkeit (etwa 1,80 mol/kg) bedingten – ver-

¹⁴ Auch von Linke [LIN1958] wird angemerkt, dass der Wert höher ist als der anderer Autoren.

glichen mit Kalialaun (0,27 mol/kg) – schwierigeren Darstellbarkeit, seiner starken Hygroskopizität und seiner Zersetzung in Lösung ab 42 °C.

Tab. 8.66 Löslichkeit von Natronalaun $\text{NaAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ bei 25 °C

NaAl(SO ₄) ₂ Gehalt		Quelle
[Gew.%]	[mol/kg]	
28,90	1,6790	* [MOU/GRA1932] ¹⁵
30,10	1,7787	[SMI1909]
30,48	1,8106	[DRU/GOR1962] ¹⁶
30,65	1,8256	[HIL/KAP1938]
30,41	1,8049	Mittelwert (außer *)
0,281	0,024	± σ
0,924	1,326	%
log(K)	Reaktion	Quelle
4,321	$\text{Na}^+ + \text{Al}^{3+} + 2 \text{SO}_4^{2-} + 12 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NaAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	[CHR2002]
4,165		Diese Arbeit

mit * gekennzeichnete Werte wurden nicht in die Mittelwertbildung einbezogen

Studien der thermodynamischen Größen und Pitzer-Parameter zu dem System Na-Al-SO₄-H₂O wurden von Christov [CHR2002, CHR2002a] durchgeführt. Da Mousseron und Gravier [MOU/GRA1932] bzw. Linke [LIN1958] von Christov [CHR2001] als Quelle für Löslichkeitsdaten angegeben werden, ist die angegebene Löslichkeit von 1,68 mol/kg und der Wert $\ln(K_{\text{sp}}) = -9,95$ nicht repräsentativ¹⁷. Die Pitzer-Parameter ($\theta(\text{Al}^{3+}-\text{Na}^+) = -0,07$ und $\Psi(\text{Al}^{3+}-\text{Na}^+-\text{SO}_4) = -0,01$) von Christov [CHR2002a] sind den in dieser Arbeit gefundenen ähnlich. Der in dieser Arbeit ermittelte $\ln(K_{\text{sp}})$ von -9,59 entspricht dem von Smith [SMI1909] ermittelten Wert für die Löslichkeit von 1,78 mol/kg und einem log(K) von 4,165.

Wenngleich die in dieser Arbeit ermittelten Daten das System weitgehend gut beschreiben, wäre es aufgrund der Möglichkeit einer fehlerhaften Analytik von Dobbins und Byrd [DOB/BYR1931] (siehe Kapitel 8.4.2.1.6) nur durch eine experimentelle Überprüfung

¹⁵ Mousseron und Gravier [MOU/GRA1932] geben 123 Teile Na-Alaun auf 100 Teile Wasser an: gemäß [LIN1958] entspricht das 28,96%. Die Berechnung bleibt unklar.

¹⁶ Druzhinin und Gorbunov [DRU/GOR1962] geben für 20 °C eine Löslichkeit von 29,11 Gew-% und für 30 °C einen Wert von 31,84 Gew-% Natronalaun an. Der Wert wurde linear interpoliert.

¹⁷ Der Wert für $\ln(K_{\text{sp}})$ ist für das Doppelsalz $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ angegeben und wurde auf das Alaun als Dodekahydrat $\text{NaAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ umgerechnet.

fung von deren Löslichkeitsdaten mittels moderner Analytikmethoden (ICP) möglich, die angegebenen Parameter abzusichern, wie dies von Reardon und Stevens [REA/STE1991] für das entsprechende Kaliumsystem $K^+ - Al^{3+} - SO_4^{2-} - H_2O$ durchgeführt wurde.

8.4.2.1.5 Das System $Al^{3+} - K^+ - Cl^- - H_2O$

Das System besteht wie das entsprechende System mit Natrium aus einem Alkalichlorid- und einem Aluminiumchlorid-Zweig. Die Löslichkeitsdaten von Patell und Seshadri [PAT/SES1968] wurden auch bereits von Christoph [CHR2001] für die Ermittlung von Pitzer-Parametern verwendet. Es zeigt sich auch hier, dass einige der nicht bei exakt 25 °C gemessenen Daten von Farello et al. [FAR/FER2005] die vorhandenen Daten teilweise gut ergänzen (z. B. 298,9 K: $(AlCl_3, KCl) = (0,749, 3,032)$). Bis zu einer maximalen Temperaturabweichung von $\Delta T = \pm 0,6$ K von 25 °C lässt sich die Einbeziehung einiger dieser Daten in die Pitzer-Auswertung rechtfertigen, da die geringe Temperaturabhängigkeit der Löslichkeit von KCl (20 bis 80 °C: Zunahme 0,0366 mol/kg/K linear), nur einer Änderung der KCl-Löslichkeit von $\Delta C = \pm 0,03$ mol/kg entspricht. Diese Änderung wie auch die des $AlCl_3$ [CHR/DIC2007] ist so klein, dass sie im Bereich eines angenommenen Konzentrationsmessfehlers von etwa 1,2 % liegt.

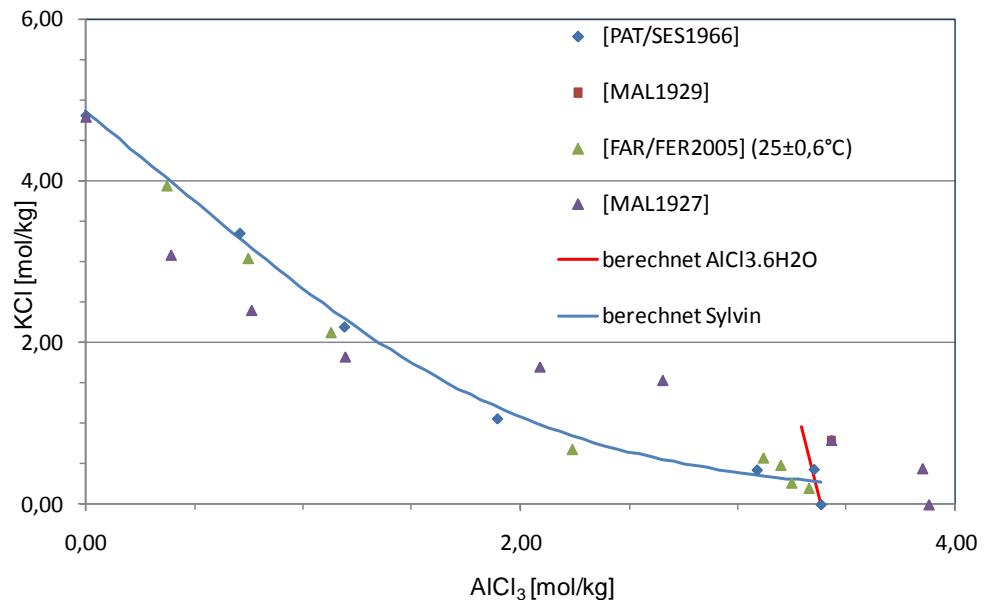


Abb. 8.88 Löslichkeitskurve des Systems $Al^{3+} - K^+ - Cl^- - H_2O$ unter Standardbedingungen.

Die Werte einer der ersten Untersuchungen zum System $\text{Al}^{3+}\text{-K}^+\text{-Cl}^-\text{-H}_2\text{O}$ von Malquori [MAL1927], die u. a. auch von Miles [MIL1947]¹⁸ als zu hoch erachtet werden, wurden nicht berücksichtigt. Die Daten der von Patell und Seshadri [PAT/SES1968] und Farelo et al. [FAR/FER2005] gefundenen invarianten Punkte sind in Tab. 8.67 angegeben.

Tab. 8.67 Übersicht der Daten der invarianten Punkte (IP) im System $\text{Al}^{3+}\text{-K}^+\text{-Cl}^-\text{-H}_2\text{O}$ unter Standardbedingungen

IP: $\text{KCl} + \text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$		Quelle
KCl [mol/kg]	AlCl_3 [mol/kg]	
0,566	3,120	[FAR/FER2005]
0,435	3,353	[PAT/SES1968]

8.4.2.1.6 Das System $\text{Al}^{3+}\text{-K}^+\text{-SO}_4^{2-}\text{-H}_2\text{O}$

Das System weist ebenso wie das $\text{Na}^+ - \text{Al}^{3+} - \text{SO}_4^{2-} - \text{H}_2\text{O}$ System eine Doppelsalzbildung auf, es enthält jedoch keinen Aluminiumsulfat-Zweig und ist deutlich besser untersucht. Es existiert ein invarianter Punkt, der den Arcanit-Zweig (K_2SO_4) und den folgenden Kalialaun-Zweig ($\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$) verbindet. Bereits von Reardon [REA1988] wurde vergeblich versucht, einen konstanten $\log(K)$ -Wert für Kalialaun $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ auf der Basis der Ergebnisse von Britton [BRI1922] zu erhalten. Wie diese, weisen auch die, ebenfalls rechnerisch von Khripin [KHR1960] ermittelten, kleineren Kaliumkonzentrationen bei hohen Aluminiumsulfat-Konzentrationen einen zu großen Fehler auf. Reardon und Stevens [REA/STE1991] führen dies auf die experimentelle Vorgehensweise zurück¹⁹ und geben durch Atomabsorptionsspektroskopie (AAS) ermittelte, genauere Kaliumkonzentrationen an. Die Mehrzahl der von Kryzhanovskii et al. [KRY/LAS1969]²⁰ sowie von Nosova [NOS1983] bei kleinen Aluminiumsulfat-Konzentrationen gemessenen Kaliumkonzentrationen fügt sich gut in die Daten der anderen Autoren ein (Abb. 8.89). Reardon und Stevens [REA/STE1991] fin-

¹⁸ Bei den von Miles [MIL1947] angegebenen Daten liegt Natriumchlorid in der Festphase in unbekannter Menge (wenngleich evtl. nur Spuren) vor. Daher können die Daten weder als ternäre noch als quaternäre Mischung ausgewertet werden.

¹⁹ Die K-Konzentration wurde rechnerisch aus einer Ladungsbilanz (Sulfat-Bestimmung) erhalten. Da aber bei der zur Al-Bestimmung durchgeführten Fällung Al-Ionen aus der Lösung adsorbiert wurden, fielen die aus der Al-Bestimmung ermittelten K-Konzentrationen zu hoch aus.

²⁰ Die Molaritäten wurden mit den Daten von Novotny und Söhnel [NOV/SÖH1988] in Molalitäten umgerechnet.

den für die Löslichkeitskonstante von Kalialaun einen deutlich niedrigeren Wert ($\ln(K_{sp}) = -14,45$) als Christoph [CHR2001] $\ln(K_{sp}) = -13,65^{21}$, der fast ausschließlich die Werte von Britton [BRI1922] anpasst. Reardon und Stevens [REA/STE1991] vermuten, dass es eine weitere bisher unbemerkte feste Phase geben könnte und schließen, dass es keinen Parametersatz gibt, der alle Löslichkeitsdaten des Alauns beschreibt. Die in dieser Arbeit berechnete Löslichkeitskonstante von Kalialaun von $\ln(K_{sp}) = -14,559$, die die Daten²² aller anderen Autoren einbezieht, liegt sehr nahe an dem von Reardon und Stevens [REA/STE1991] gefundenen Wert. Es ist möglich den Arcanit-Zweig genauer anzupassen, wenn entweder $\Psi(\text{Al}^{3+}\text{-K}^+\text{-SO}_4^{2-})$ oder $\Theta(\text{Al}^{3+}\text{-K})$ ungleich Null ist. Dann ist jedoch die Beschreibung des Alaun-Zweiges nicht mehr möglich: Die Rechnung bricht ab. Für den Alaun-Zweig erweist es sich bei der Auswertung als unerlässlich, dass sowohl $\Psi(\text{Al}^{3+}\text{-K}^+\text{-SO}_4^{2-})$ als auch auf $\Theta(\text{Al}^{3+}\text{-K}^+)$ Null gesetzt werden.

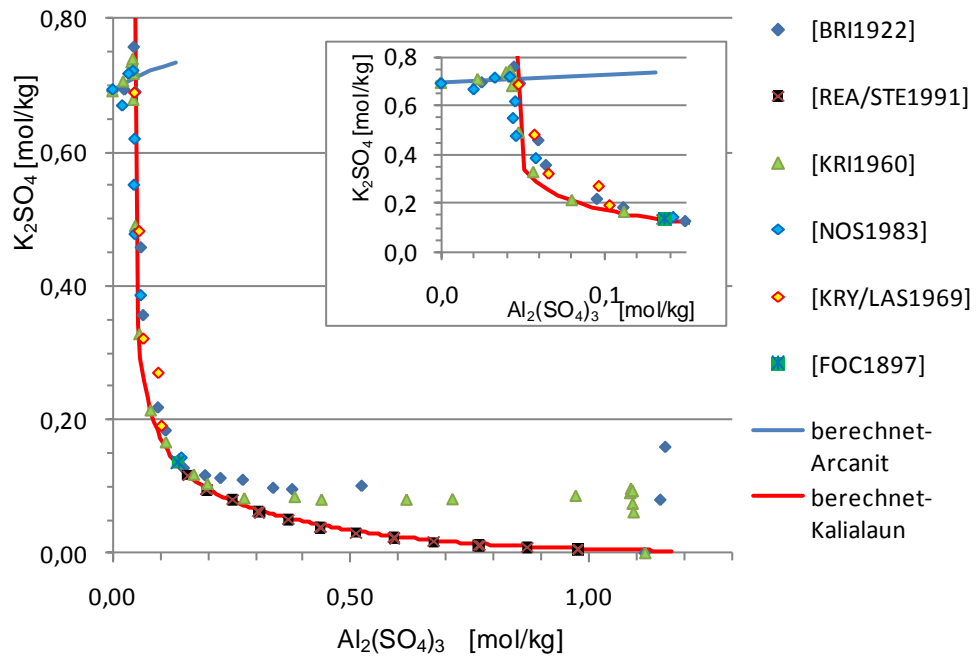
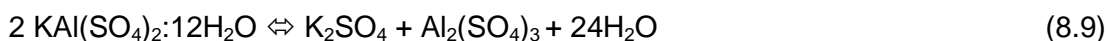


Abb. 8.89 Die Löslichkeitskurve des Systems $\text{Al}^{3+}\text{-K}^+\text{-SO}_4^{2-}\text{-H}_2\text{O}$ unter Standardbedingungen

²¹ Christov [CHR2001] hat die verlässlicheren Werte von Reardon und Stevens [REA/STE1991] nicht einbezogen. Er findet $\ln K_{sp} = -27,3$ für das Doppelsalz mit $24\text{H}_2\text{O}$. Außerdem zitiert er [LIN1958] anstelle der Originalquellen (u. a. [HIL/SMI1940], [SCH/PRA1947]).

²² Die bereits von Reardon [REA1988] als falsch identifizierten Kaliumkonzentrationen bei hohen AlCl_3 -Konzentrationen wurden nicht berücksichtigt. Desweiteren wurden einige Werte von Reardon [REA/STE1991] nicht in die Auswertung genommen, da sie deutliche $\log(K)$ -Abweichungen ergaben. In Abb. 8.89 sind aber alle Daten aufgeführt.

Die beim Arkanit-Zweig in Tab. 8.62 von der berechneten Kurve auftretenden Abweichungen, besonders bei den Messwerten von Britton [BRI1922], Kryzhanovskii et al. [KRY/LAS1969] und Nosova [NOS1983], deuten auf wesentliche Messprobleme hin. Es ist zu beachten, dass die am meisten abweichende Konzentration des invarianten Punktes von Britton [BRI1922] nur 0,0353 mol/kg über dem berechneten Maximum liegt, was aufgrund der sehr kleinen Kaliumsulfatlöslichkeit einer Konzentrationsdifferenz von 3,3 % entspricht. Dies bedeutet, dass alle Werte des Arkanit-Löslichkeitszweigs weniger als etwa 3 % von einander abweichen, was sicherlich bereits im Bereich des Messfehlers liegt. Desweiteren lässt sich nur durch experimentelle oder analytische Probleme erklären, dass der invariante Punkt von Kripin [KHR1960] im Bereich einer Aluminium-Konzentration von 0,080 mol/kg und 0,089 mol/kg gefunden wird. Die geringste Abweichung von der berechneten Kurve zeigen der von Kripin [KHR1960] ermittelte invariante Punkt mit der niedrigsten Kaliumkonzentration (0,0443 mol/kg $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, 0,07178 mol/kg K_2SO_4) sowie der von Nosova [NOS1983] ermittelte Punkt (0,0422 mol/kg $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, 0,0722 mol/kg K_2SO_4). Tab. 8.68 gibt einen Überblick über die von den angegebenen Autoren ermittelten invarianten Punkte. Aus der Löslichkeit von Kaliumaluminiumsulfat $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$ gemäß Fock (0,274 mol/kg) [FOC1897] berechnet sich ein weiteres, nicht in die Auswertung einbezogenes, experimentelles Datenpaar bei 0,137 mol/kg Aluminiumsulfat bzw. Kaliumsulfat²³, gemäß:



da der Alaun sich aus gleichen Mengen von Kaliumsulfat und Aluminiumsulfat zusammensetzt, die dann die (zweimal so hohe) Sättigungskonzentration des Alauns²⁴ ergeben.

²³ Von Christov et al. [CHR2001] werden neben [BRI1922] die der Löslichkeit von Kalialaun entsprechenden Kalium- und Aluminiumsulfat-Konzentrationen als einziges weiteres Datenpaar angegeben, allerdings wird nur [LIN1958] zitiert so dass unklar bleibt, um welchen Autor es sich handelt ([SCH/PRA1947]?).

²⁴ Dies resultiert daraus, dass Kaliumaluminiumsulfat gewöhnlich heute mit der Formel $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ angegeben wird. In älteren Publikationen wird es allerdings häufig auch als Doppelsalz angegeben: $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$

Tab. 8.68 Invarianter Punkt (IP) im System Al-K-SO₄-H₂O

IP K ₂ SO ₄ + KAl(SO ₄) ₂ ·12H ₂ O		Quelle
K ₂ SO ₄ [mol/kg]	Al ₂ (SO ₄) ₃ [mol/kg]	
0,7573	0,0448	[BRI1922]
0,7220	0,0422	[NOS1983]
0,7178	0,0443	[KHR1960]
0,7243	0,0437	
0,7289	0,0414	
0,7308	0,0431	
0,7352	0,0400	
0,7402	0,0424	

Die für das Löslichkeitsdatenpaar berechneten Konzentrationen (je 0,1368 mol/kg) stimmen gut mit der berechneten Kurve überein. Aus dem Wert $\ln(K_{sp}) = -14,559$ ergibt sich eine Löslichkeit von 0,2713 mol/kg und ein $\log(K) = 6,323$ (Tab. 8.69).

Tab. 8.69 Löslichkeit von Kalialaun bei 25 °C

KAl(SO ₄) ₂ -Gehalt (wasserfrei)		Quelle
[Gew.-%]	[mol/kg]	
5,8656	0,2640	* [SCH/PRA1947]
6,0657	0,2730	[HIL/SMI1940]
6,0804	0,2737	[FOC1897]
6,0805	0,2737	[HIL/KAP1938]
6,0877	0,2740	[DIE1935]
6,0953	0,2743	[FLÖ1928]
6,4205	0,2890	* [MOZ/NUR1984]
6,0819	0,2737	Mittelwert dieser Arbeit (außer *)
0,011	0,00049	± σ Standardabweichung
0,180	0,180	% Relativer Fehler
log(K)	Reaktion	Quelle
6,276	$K^+ + Al^{3+} + 2 SO_4^{2-} + 12 H_2O \rightarrow KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$	[REA/STE1991]
5,928		[CHR2002]
6,323		Diese Arbeit

* Daten wurden nicht in die Mittelwertbildung einbezogen

8.4.2.1.7 Das System Al-Mg-Cl-H₂O

Das System besteht aus dem Bischofit- und dem Aluminiumchloridhexahydrat-Zweig, eine Doppelsalzbildung wird nicht beobachtet. Es wurde nur von Patel und Seshadri [PAT/SES1968] untersucht. Der invariante Punkt wurde von Patel und Seshadri [PAT/SES1968] bei $[\text{MgCl}_2] = 5,0886 \text{ mol/kg}$ und $[\text{AlCl}_3] = 0,7956 \text{ mol/kg}$ angegeben. Die Löslichkeitsdaten von Patel und Seshadri [PAT/SES1968] wurden auch von Christov [CHR2001] ausgewertet. Weitere Daten zum System Al-Mg-Cl-H₂O konnten nicht ermittelt werden. Da die von Patel und Seshadri [PAT/SES1968] ermittelte Löslichkeit von Magnesiumchlorid ($[\text{MgCl}_2] = 5,86 \text{ mol/kg}$) etwas höher ist als die in dieser Arbeit berechnete, weichen die Messdaten von Patel und Seshadri [PAT/SES1968] im Bereich des Bischofit-Zweiges von der Modellkurve ab (Abb. 8.90).

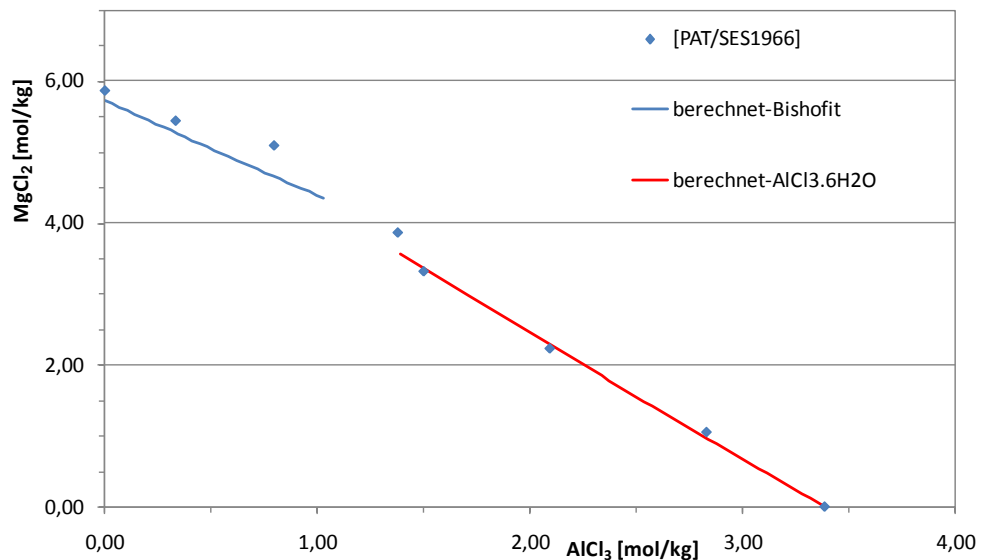


Abb. 8.90 Löslichkeitskurve des Systems Al-Mg-Cl-H₂O

Aufgrund der begrenzten Gültigkeit der Pitzerparameter im Bereich hoher Chloridkonzentrationen können Teile der Löslichkeitskurve nicht modelliert werden²⁵.

²⁵ Bei dem Versuch der Modellierung mit EQ3/6 hört das Programm an der Stelle auf zu rechnen.

8.4.2.1.8 Das System Al-Mg-SO₄-H₂O

Bassett und Watt [BAS/WAT1950] beobachten in diesem System die Bildung von Pickeringit- $\text{MgAl}_2(\text{SO}_4)_4 \cdot 22\text{H}_2\text{O}$. Moshinsky und Chibizov [MOS/CHI1975] finden dagegen ein anderes, Magnesium reicheres Doppelsalz²⁶. Dabei argumentieren Moshinsky und Chibizov [BAS/WAT1950], dass Pickeringit eher unter sauren Bedingungen und nur aus verdünnten Lösungen ausfallen. Insbesondere finden sie einen höheren Magnesiumgehalt für die erhaltene Festphase, für die sie die Formel $\text{Mg}_2\text{Al}_4(\text{SO}_4)_5 \cdot 39\text{H}_2\text{O}$ ermitteln. Dementsprechend wurde davon abgesehen, für dieses System eine Pickeringit-Bildung zu modellieren. Wie Abb. 8.91 zeigt, wird das System durch die Bildung von Epsomit, Aluminiumsulfat-17-Hydrat und dem Doppelsalz $\text{Mg}_2\text{Al}_4(\text{SO}_4)_5 \cdot 39\text{H}_2\text{O}$ gut beschrieben²⁷.

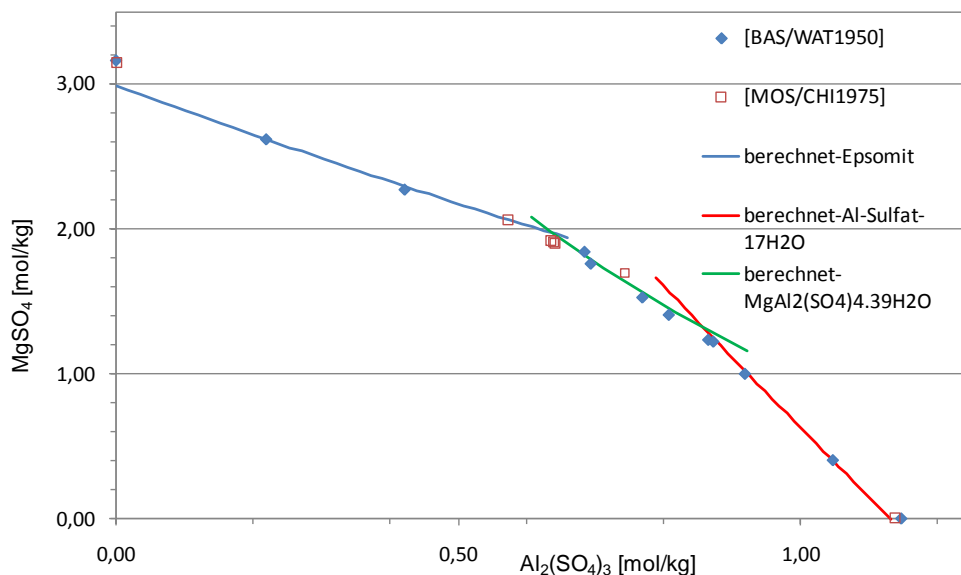


Abb. 8.91 Löslichkeitskurve des Systems Al-Mg-SO₄-H₂O unter Standardbedingungen

Die von Moshinsky und Chibizov [MOS/CHI1975] beobachtete Bildung von Hexahydrat und der resultierende, dritte invariante Punkt aus Epsomit und Hexahydrat konnten nicht nachvollzogen werden. Gemäß der in dieser Arbeit durchgeführten Modellierung

²⁶ Die Angaben von [PIT1991] zu diesem System sind falsch, da von [PIT1991] für beide Publikationen die Beobachtung von Pickeringit angegeben wird.

²⁷ [CHR2001] wertet das System auf der Basis der Ergebnisse von [BAS/WAT1950] aus wobei Theta wie hier Null gesetzt wird. Allerdings ist unklar, ob wie hier eine gemeinsame Auswertung aller Daten des Chlorid- und Sulfat-Systems vorgenommen worden ist.

besteht das System aus den Zweigen des Epsomits, des Doppelsalzes $\text{Mg}_2\text{Al}_4(\text{SO}_4)_5 \cdot 39\text{H}_2\text{O}$ und des Aluminiumsulfats.

Tab. 8.70 Die Invarianten Punkte (IP) mit den jeweiligen Salzpaaren sowie die Konzentrationspaare ($[\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3]$, $[\text{MgSO}_4]$) im System $\text{Mg}^{2+}\text{-Al}^{3+}\text{-SO}_4^{2-}\text{-H}_2\text{O}$

Quelle	IP1	IP2	IP3
	$(\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3, \text{MgSO}_4)$ [mol/kg]	$(\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3, \text{MgSO}_4)$ [mol/kg]	$(\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3, \text{MgSO}_4)$ [mol/kg]
[BAS/WAT1950]	-	$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} + \text{MgAl}_2(\text{SO}_4)_4 \cdot 22\text{H}_2\text{O}$ (0,6848, 1,8438)	$\text{MgAl}_2(\text{SO}_4)_4 \cdot 22\text{H}_2\text{O} + \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 17\text{H}_2\text{O}$ (0,8657, 1,2352)
[MOS/CHI1975]	$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} + \text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0,5727, 2,0611)	$\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{Mg}_2\text{Al}_4(\text{SO}_4)_5 \cdot 39\text{H}_2\text{O}$ (0,6348, 1,9176)	$\text{Mg}_2\text{Al}_4(\text{SO}_4)_5 \cdot 39\text{H}_2\text{O} + \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 17\text{H}_2\text{O}$ (0,7435, 1,6965)

Zur Löslichkeit des Doppelsalzes wurden keine Angaben in der Literatur gefunden, so dass kein $\log(K)$ -Wert angegeben werden kann.

8.4.2.1.9 Das System $\text{Al}^{3+}\text{-Ca}^{2+}\text{-Cl}^-\text{-H}_2\text{O}$

Auch in diesem Chlorid haltigem System tritt keine Doppelsalzbildung auf, es besteht daher aus einem Antarcticit- und einem Aluminiumchlorid-Zweig. Das System wurde nur von Sakarov und Mironova [SAR/MIR1990] untersucht (Abb. 8.92). Der invariante Punkt liegt gemäß dieser Untersuchung bei $[\text{CaCl}_2] = 5,7623 \text{ mol/kg}$ und $[\text{AlCl}_3] = 0,4938 \text{ mol/kg}$.

Die in der Literaturstelle angegebene Löslichkeit von Calciumchlorid-Hexahydrat (Antarcticit) wird mit etwa $8,04 \text{ mol/kg}$ angegeben und ist somit deutlich höher als die sich aus dem Parametersatz berechnende Löslichkeit von $7,068 \text{ mol/kg}$. Entsprechend können die Löslichkeitsdaten von Sakarov und Mironova [SAR/MIR1990] nicht angepasst werden und die berechnete Gerade läuft etwa parallel zu deren Daten. Für dieses System lassen sich beide ternären Parameter Null setzen, jedoch gilt das mit Sicherheit nicht für das System $\text{Al}^{3+}\text{-Ca}^{2+}\text{-SO}_4^{2-}\text{-H}_2\text{O}$ daher wird dort (siehe Kapitel 8.4.2.1.10) der entsprechende Parameter $\Theta(\text{Al}^{3+}\text{-Ca}^{2+})$ ermittelt. Eine Anpassung mit

freigegebenem Parameter $\Psi(\text{Al}^{3+}\text{-Ca}^{2+}\text{-Cl}^-)$ zeigt dagegen, dass dieser Null ist. Aufgrund der begrenzten Gültigkeit der Pitzerparameter im Bereich hoher Chlorid-Konzentrationen können Teile der Löslichkeitskurve nicht modelliert werden.

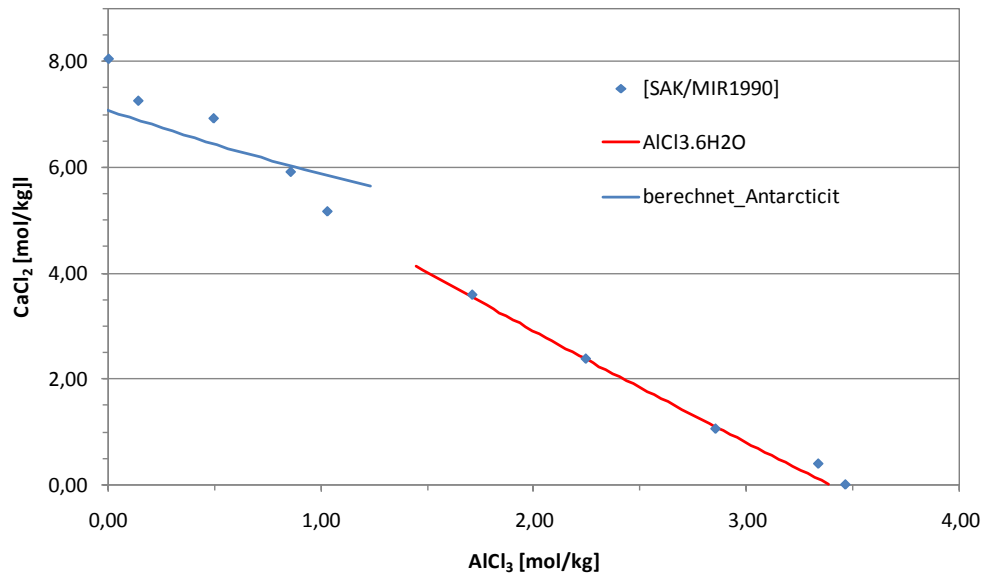


Abb. 8.92 Löslichkeitskurve des Systems $\text{Al}^{3+}\text{-Ca}^{2+}\text{-SO}_4^{2-}\text{-H}_2\text{O}$ unter Standardbedingungen

8.4.2.1.10 Das System $\text{Al}^{3+}\text{-Ca}^{2+}\text{-SO}_4^{2-}\text{-H}_2\text{O}$

Das System enthält nur einen Gipszweig und wurde von Mozgovykh et al. [MOZ/NUR1984] untersucht. Dabei wird die Löslichkeitskurve jeweils von Gips und von Anhydrit ausgehend ermittelt. Es ergeben sich deutlich unterschiedliche Kurven mit nur teilweise übereinstimmenden Festphasen: Von Anhydrit ausgehend, werden neben β - und γ -Anhydrit-Phasen auch alle Hydratisierungsprodukte, darunter α - und β -Calciumsulfat-Hemihydrat-Phasen und Gips, beobachtet. Zur Modellierung wurden die Messdaten der Löslichkeit von Gips eingesetzt. Die durch Mozgovykh et al. [MOZ/NUR1984] ermittelte Gipslöslichkeit ist mit 0,0124 mol/kg deutlich niedriger als die sich aus den in dieser Arbeit eingesetzten Löslichkeitskonstanten ($\ln(K_{\text{sp}}) = -10,490$) und Pitzer-Parametern berechnende Löslichkeit von 0,016 mol/kg. Eine Anpassung der vorliegenden Daten mit beiden ternären Pitzer-Parametern als Variablen ergibt $\theta_{\square}(\text{Al}^{3+}\text{-Ca}^{2+}) = -0,14065$ und $\Psi(\text{Al}^{3+}\text{-Ca}^{2+}\text{-SO}_4^{2-}) = 0,06541$ mit denen die Modellkurve in Abb. 8.93 berechnet wurde. Reardon [REA1988] erhält mit den eigenen binären Pitzer-Parametern und einem ternären Parameter $\Psi(\text{Ca}^{2+}\text{-Al}^{3+}\text{-SO}_4^{2-}) = 0,03$

eine ähnlich „gute“ Anpassung. Entsprechend gibt auch Reardon [REA1988] keine Empfehlung. Weitere Daten zu diesem System konnten nicht gefunden werden.

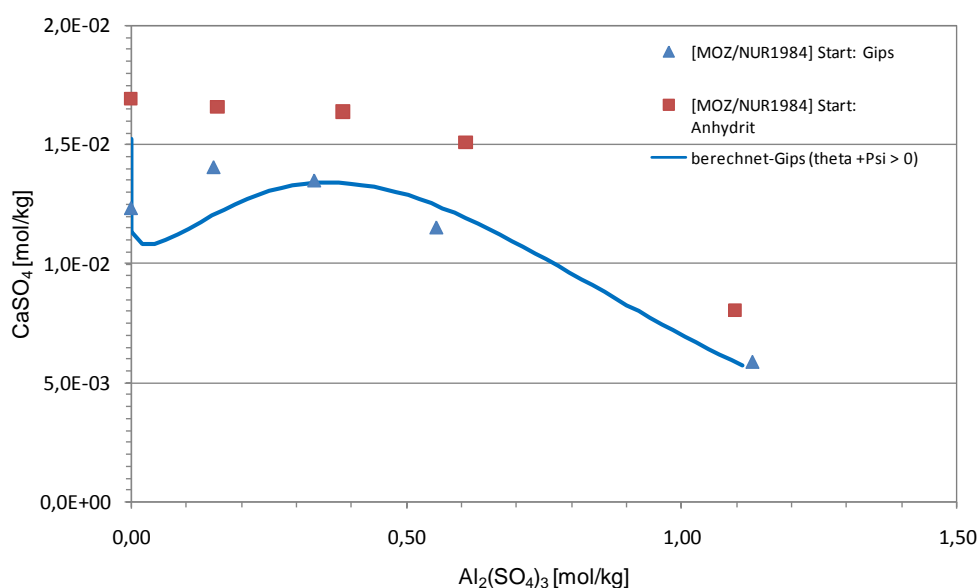


Abb. 8.93 Löslichkeitskurve des Systems Al-Ca-SO₄-H₂O unter Standardbedingungen

Die sich andeutende Erhöhung des Gipsgehaltes bei kleinen Aluminiumsulfat-Konzentrationen ist wahrscheinlich, denn sie wird auch bei 75 °C [CHI/MOS1975] beobachtet, sowie von Li und Demopoulos durch Aluminiumchlorid bei 25 °C [LI/DEM2002], [LI/DEM2006], [LI/DEM2007] gefunden. Desweiteren tritt sie auch in ganz anderen Systemen bei 25 °C auf, wie dem System Co²⁺-Ca²⁺-SO₄²⁻-H₂O [WOL/VOI2008].

Aus analytisch bedingt systematisch fehlerhaften Löslichkeitsdaten²⁸ kann kein verlässlicher Parametersatz abgeleitet werden. Die Genauigkeit der Calcium-Bestimmung bei so niedrigen Konzentrationen sowie auch die Verfügbarkeit entsprechender Daten für ähnliche Systeme ist ein bekanntes Problem, das z. B. auch beim Kobaltsulfat angetroffen wurde [WOL/VOI2008]. Auf der Basis der ermittelten Daten ist es somit nicht möglich, verlässliche Parameter für $\Psi(Al^{3+}-Ca^{2+}-SO_4^{2-})$ bzw. $\Theta(Al^{3+}-Ca^{2+})$ zu empfehlen.

²⁸ vermutlich 25 % Differenz bei allen Löslichkeitsdaten, wie dies durch die Differenz der Gipslöslichkeit in reinem Wasser angedeutet wird.

8.4.2.1.11 Übersicht zu den Pitzer-Parametern von Aluminiumsalzsystemen

8.4.2.1.11.1 Binäre Aluminiumsalz-Systeme

Die Tabelle fasst noch einmal die ermittelten Daten zusammen. Diese stellen gleichzeitig die empfohlenen Werte dar. Soweit nicht anders angegeben, kristallisieren die Phasen in den ternären Systemen mit den in Tab. 8.71 angegebenen Kristallwasserzahlen.

Tab. 8.71 Empfohlene Pitzerparameter für die binären Wechselwirkungen in den Systemen Al - Cl - H₂O und Al - SO₄ - H₂O sowie log(K)-Werte der Salze

Ionen	Anzahl n H ₂ O	log(k)	Wechsel- wirkung	β_0	α_1	β_1	α_2	β_2	C_γ
Al - Cl	6	- 7,062	Al ³⁺ - Cl ⁻	0,714441	2	5,69295	-	-	-0,0007436
Al-SO ₄	17	6,268	Al ³⁺ - SO ₄ ²⁻	0,54853	2	10,7234	1	3,3414	0,00122634

8.4.2.1.11.2 Ternäre Aluminiumsalz-Systeme

Die folgenden beiden Tabellen geben (Tab. 8.71, Tab. 8.72) eine Übersicht der durch eine Auswertung aller angegebenen Systeme ermittelten Parameter. Es wurden weitere Parametersätze, insbesondere mit Werten ungleich Null, ausprobiert. Dadurch lässt sich jedoch kein besseres Ergebnis erhalten. Setzt man z. B. $\Psi_{\square}(\text{Al}^{3+}\text{-K}^+\text{-SO}_4^{2-}) \ll 0$ gelingt die Anpassung der Arcanit-Kurve besser, jedoch die der Kalialaunkurve nicht mehr. Das Gleiche gilt im Prinzip auch für $\theta(\text{Al}^{3+}\text{-K}^+)$. Mit $\theta(\text{Al}^{3+}\text{-K}^+) > 0$ lässt sich zwar das Al³⁺-K⁺-Cl⁻-H₂O-System auch gut beschreiben, es gelingt dann jedoch nicht mehr das System Al³⁺-K⁺-SO₄²⁻-H₂O anzupassen. Die Parameter $\theta(\text{Al}^{3+}\text{-Ca}^{2+})$ und $\Psi_{\square}(\text{Al}^{3+}\text{-Ca}^{2+}\text{-SO}_4^{2-}) \ll 0$ sind unsicher, weil keine analytisch exakten Daten zum System Al³⁺-Ca²⁺-SO₄²⁻-H₂O vorliegen. Der zugehörige Wechselwirkungsparameter ist aber mit großer Wahrscheinlichkeit ungleich Null zu setzen. Zum System Al³⁺-Cl⁻-SO₄²⁻-H₂O konnten keine Daten in der Literatur ermittelt werden.

Tab. 8.72 Ternäre Pitzerparameter $\Psi(\text{Al-M-X})$ der untersuchten Al-Systeme bei 25 °C

Ionenwechselwirkung	Ψ
$\text{Al}^{3+}\text{-Na}^+\text{-SO}_4^{2-}$	0,0255232
$\text{Al}^{3+}\text{-K}^+\text{-SO}_4^{2-}$	0
$\text{Al}^{3+}\text{-Mg}^{2+}\text{-SO}_4^{2-}$	0
$\text{Al}^{3+}\text{-Ca}^{2+}\text{-SO}_4^{2-}$	0,065413
$\text{Al}^{3+}\text{-Na}^+\text{-Cl}^-$	0
$\text{Al}^{3+}\text{-K}^+\text{-Cl}^-$	-0,0278281
$\text{Al}^{3+}\text{-Mg}^{2+}\text{-Cl}^-$	0
$\text{Al}^{3+}\text{-Ca}^{2+}\text{-Cl}^-$	0

Tab. 8.73 Ternäre Pitzerparameter: $\theta(\text{Al-M})$ der untersuchten Al-Systeme bei 25 °C

Ionenwechselwirkung	θ
$\text{Al}^{3+}\text{-Na}^+$	0,0511
$\text{Al}^{3+}\text{-K}^+$	0
$\text{Al}^{3+}\text{-Mg}^{2+}$	0
$\text{Al}^{3+}\text{-Ca}^{2+}$	-0,140646

Tab. 8.74 Log(K)-Werte der Doppelsalze

System	Doppelsalz	log(k)	Reaktion
$\text{Al}^{3+}\text{-Na}^+\text{-SO}_4^{2-}$	Natronalaun	4,165	$\text{Na}^+ + \text{Al}^{3+} + 2 \text{SO}_4^{2-} + 12 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NaAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$
$\text{Al}^{3+}\text{-K}^+\text{-SO}_4^{2-}$	Kalialaun	6,323	$\text{K}^+ + \text{Al}^{3+} + 2 \text{SO}_4^{2-} + 12 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$

8.4.2.1.12 Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen einer umfassenden Literaturrecherche wurden für die binären Aluminiumsalze Aluminiumchlorid bzw. Aluminiumsulfat zwei weitere bzw. eine weitere Quelle für Daten ermittelt, die für die Erstellung des thermodynamischen Modells verwendet werden konnten. Die diese Systeme betreffenden Veröffentlichungen (u. a. [CHR2001]) wurden kritisch durchgesehen und Redundanzen aufgedeckt. Es zeigt sich, dass die Modellierung des Systems $\text{Al}^{3+}\text{-Cl}^- \text{-H}_2\text{O}$ im Bereich hoher Konzentration unsicher ist

und hier den Konzentrationsbereich besser abdeckende Messungen der Wasseraktivitäten zu empfehlen sind.

Für keines der angegebenen ternären Systeme existieren isopiestiche Daten. Für die ternären Systeme $\text{Al}^+-\text{K}^+-\text{Cl}^-$ und $\text{Al}^+-\text{Na}^+-\text{Cl}^-$ konnten verglichen mit den entsprechenden, bereits existierenden, Veröffentlichungen jeweils eine weitere Quelle für Löslichkeitsdaten ermittelt werden. Es konnte gezeigt werden, dass neben den in der Literatur existierenden Pitzer-Parametern für das System $\text{Al}^{3+}-\text{Na}^+-\text{SO}_4^{2-}-\text{H}_2\text{O}$ [PAL/WES1992] andere Parametersätze besser geeignet sein könnten. Die Pitzer-Parameter des Systems $\text{Al}^+-\text{Na}^+-\text{Cl}^- - \text{H}_2\text{O}$ wurden unter Berücksichtigung der entsprechenden Parameter des entsprechenden Sulfat-Systems $\text{Al}^+-\text{Na}^+-\text{SO}_4^{2-}-\text{H}_2\text{O}$ ermittelt und es wurden erstmals eine auf einer umfassenden Literaturrecherche basierende, repräsentative Löslichkeit sowie ein entsprechender $\log(K)$ -Wert für Natronalaun angegeben. Jedoch ist wahrscheinlich eine experimentelle Überprüfung der Löslichkeitsdaten von Dobbins und Byrd [DOB/BYR1931] erforderlich, um eine exakte Modellierung durchführen zu können (siehe Kapitel 8.4.2.1.4). Desgleichen wurde das System $\text{Al}^+-\text{K}^+-\text{SO}_4^{2-}-\text{H}_2\text{O}$ basierend auf einer umfangreichen Literaturrecherche zu Löslichkeitsdaten modelliert und ein repräsentativer $\log(K)$ -Wert ermittelt. Es zeigt sich, dass der Kalialaun-Zweig dieses System nur modellierbar ist, wenn beide ternären Parameter Null sind.

Desweiteren wurde erstmals das System $\text{Al}^{3+}-\text{Ca}^{2+}-\text{Cl}^- - \text{H}_2\text{O}$ modelliert, sowie der Parameter $\Psi(\text{Al}^{3+}-\text{Ca}^{2+}-\text{Cl}^-) = 0$ ermittelt. Für das System $\text{Al}^+-\text{Ca}^{2+}-\text{SO}_4^{2-}-\text{H}_2\text{O}$ werden ternäre Pitzer-Parameter vorgeschlagen. Jedoch sind für dieses System noch genauere experimentelle Daten notwendig. Für $\text{Al}^{3+}-\text{Cl}^- - \text{SO}_4^{2-}-\text{H}_2\text{O}$ fehlen noch jegliche experimentelle Daten.

8.4.2.2 Speziation von Aluminium bei $\text{pH} > 3,0$ und $\text{pH} < 9$

Im neutralen und schwach sauren Bereich kommt es zur Bildung von oligomeren und monomeren Hydroxyspezies sowie zur Ausfällung von amorphen Aluminiumhydroxid-Niederschlägen unterschiedlichen Wassergehaltes und unterschiedlicher Struktur, die jedoch nicht langzeitstabil sind. So bestimmen Hem und Robertson [HEM/ROB1967] für frisch gefälltes bzw. 10 Tage gealtertes Aluminiumhydroxid auf der Basis des Gleichgewichtes



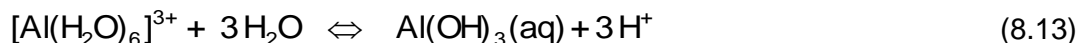
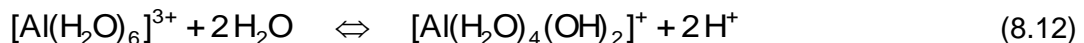
durch Erhöhung des pH-Wertes einer alkalischen Lösung von Aluminiumhydroxid $\log(K)$ -Werte von -12,69 bzw. -13,95 (dem Mineral Nordstrandit ähnlich). Durch Alterungsvorgänge bzw. höhere Temperaturen werden daraus größere Teilchen, die schließlich thermodynamisch stabile Phasen (Gibbsit bzw. Böhmit etc.) (siehe Kapitel 8.4.2.4) bilden. Das Löslichkeitsprodukt von, gemäß Hem und Robertson [HEM/ROB1967], mikrokristallinem Gibbsit (Korngröße $\varnothing = 0,1 \mu\text{m}$), $L = [\text{Al}^{3+}] [\text{OH}]_3 = -32,65$ ergibt demnach für die Reaktion



einen Wert von $\log(K) = 9,335$. Wie Kapitel 8.4.2.4.3 zeigen wird, ist dieser Wert jedoch vermutlich einer amorphen Phase zuzuordnen.

8.4.2.2.1 Monomere Spezies

Da der Hexaaquokomplex $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ nur in deutlich saurer Lösung stabil ist, entstehen in schwach sauren oder nahezu neutralen Lösungen – ab etwa pH 3 – durch Hydrolyse-Reaktionen weitere Hydroxospezies. Dabei treten, neben der Bildung der Spezies²⁹ $[\text{Al}(\text{OH})]^{2+}$ aus dem Hexaaquokomplex gemäß (8.7) folgende Reaktionen auf:



Die letztere Spezies wird zur Unterscheidung von kristallinen Phasen meist als $\text{Al}(\text{OH})_{3(\text{aq})}$ bezeichnet. Einen Überblick zu den veröffentlichten $\log(K)$ -Werten dieser Reaktionen geben Wang et al. [WAN/LUO2003]. Tab. 8.75 ergänzt und erweitert deren Angaben.

Bourcier und Knauss [BOU/KNA1993] ermitteln $\log(K)$ -Werte für höhere Temperaturen. Neben den entsprechenden Standardgrößen für Aluminiumionen sowie für Böhmit geben sie Temperaturfunktionen der Form $\log(K) = a + b \cdot \log(T) + c/T$ (mit a , b , c Kon-

²⁹ Die Anzahl der Wassermoleküle der Komplexe wird allgemein weggelassen, z. B. $[\text{Al}(\text{OH})]^{2+}$, statt $[\text{Al}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5]^+$.

stanten und T in K) an, mit deren Hilfe die angegebenen $\log(K)$ -Werte berechnet wurden.

8.4.2.2.1.1 Thermodynamische Eigenschaften monomerer Spezies

Da die Werte der thermodynamischen Standardgrößen und Gleichgewichtskonstanten ($\log(K)$ -Werte) bestimmter Spezies (z. B. $[\text{Al}(\text{OH})]^{2+}$) auf der Basis der thermodynamischen Standardgrößen anderer Spezies (z. B. Al^{3+}) berechnet werden, sollen diese für die entsprechenden Spezies jeweils diskutiert werden. Dies betrifft vor allem die Festphasen (Böhmit, Gibbsit) und die am besten untersuchten wässrigen Aluminiumspezies, dem Aluminat-Ion ($\text{Al}(\text{OH})_4^-$) und dem Aluminium-Ion (Al^{3+}). Im Gegensatz zu diesen werden die thermodynamischen Daten der anderen komplexen Spezies nicht als Ausgangspunkt der Berechnung anderer thermodynamischer Daten verwendet. Daher werden die $\log(K)$ -Werte für die komplexen Spezies $\text{Al}(\text{OH})^{2+}$, $\text{Al}(\text{OH})_2^+$ und $\text{Al}(\text{OH})_{3(\text{aq})}$ angegeben, ohne thermodynamische Standardgrößen zu diskutieren, jedoch wird eine Übersicht der ermittelten thermodynamischen Größen (Tab. 8.77, Tab. 8.79) gegeben. Zum Vergleich der von den Autoren angegebenen Werte sind in Tab. 8.77 und Tab. 8.79) jeweils auch die für das Al^{3+} Ion verwendeten thermodynamischen Standardgrößen angegeben.

8.4.2.2.1.2 Übersicht zu den Gleichgewichtskonstanten monomerer Spezies

Tab. 8.75 Log(K)-Werte der Al-Spezies $[\text{Al}(\text{OH})_n(\text{H}_2\text{O})_{n-1}]^{(3-n)+}$ mit n = 1 bis 3

Experiment	I [mol/kg]	-Log(β_n)			Quelle
		$\text{Al}(\text{OH})^{2+}$ 4 < pH < 5,5	$\text{Al}(\text{OH})_2^+$ 5,5 < pH < 8	$\text{Al}(\text{OH})_{3(\text{aq})}$ 8 < pH < 10	
Löslichkeit	0,00	4,95	10,73	15,46	[BÉN/PAL2001]
Gibbsit-Löslichkeit/ KA	0,00	4,95	10,54	17,34	[WES/PAL1994]
	0,00	5,00	10,10	16,80	[NOR/MAY1995]
Gibbsit Löslichkeit	0,00	4,99	10,13	-	[MAY/HEL1979]
	0	4,97	9,30	15,00	[BAE/MES1976] in [HIT/MES1980], [LIN1979], [BOU/PHI1991], [SUL/NOR1999] ^b
Böhmit/Cx		4,98	10,13	16,12	[BOU/KNA1993]
Gibbsit-Löslichkeit Cx	0,00	4,32	9,41	15,16	[NAZ/NEV1969] in [POK/HEL1995]
Böhmit	0,10	5,33	10,91	-	[BRO/SYL1985]
Böhmitlöslichkeit T > 25 °C	0,00	5,00 ^a	10,21 ^a	15,57 ^a	[[CAS/DAN1993]]
Pm	0,60	5,52			[ÖHM/FÖR1981]
Pm, Cx	0,00	5,01			[COU/MIC1984]
Pm	0,60	-	10,46	-	[MIC1983] in [SAN/MIC1987] ^b
Pm, Cd	0,01	4,68			[ARP/OUI1986] ^c
Pm	0,00	4,75			[HEM/ROB1967]
	0,00	4,95			[VOL/PAU1971]
	0,00	4,95			[PAL/WES1993]
	0,00	4,96			[HAR1942]
Pm	0,00	4,98			[SCH/TAY1954]
	0,00	5,00			[RAU1963]
	0,00	5,02			[FRI/PEE1962]
	0,00	5,03			[KUB1956]
	0,00	5,10			[ITO/YUI1954]
Pm	0,00	5,11			[HAY/RUB1986]

Cx: Komplexometrie, Pm: Potentiometrie, Cd: Leitfähigkeitsmessung, Kation-Austausch, Dialyse, Ionenselektive Elektrode, Flow injection analysis, Ultracentrifuge, a: Castet et al.[CAS/DAN1993] geben die $\Delta_f G$ und $\Delta_f H$ Werte der Spezies bei 25 °C an. Mit dem Wert für $\Delta_f G(\text{Al}^{3+})$ ergeben sich die angegebenen log(K)-Werte, b: auf Ionenstärke 0,6 m umgerechnet c: Anwendung des Wertes in Debye-Hückel Modellierung

8.4.2.2.1.3 Die Spezies Al^{3+}

Als Basisspezies beruhen die veröffentlichten thermodynamischen Standardgrößen anderer Spezies sowie der Festphasen auf den für die Spezies Al^{3+} verwendeten Werten, wobei diese teilweise wiederum auf den thermodynamischen Daten von Gibbsit, das als Referenz-Material (siehe 8.4.2.4.3) eingesetzt wird, oder auf denen von Aluminiumchlorid beruhen.

Zur Bestimmung der freien Bildungsenthalpie ΔG_f auf der Basis von Gibbsit (gemäß (8.11)) geht neben dem relativ sicheren Wert von $\Delta G_f(\text{Gibbsit}) = -1.154.900 \text{ J/mol}$ des weiteren dessen Löslichkeit ein, deren umstrittener Wert somit maßgeblich die Größe des ΔG -Wertes vom Ion Al^{3+} bestimmt. Die so berechneten Werte ([POK/HEL1995], [BLO/WEA1982], [PER/KIT1988], [PAL/WES1992]) liegen im Wesentlichen im Bereich von $\Delta G_f = -486.000 \text{ J/mol}$ und -491.000 J/mol . Castet et al. [CAS/DAN1993] gelangten durch Extrapolation der Ergebnisse bei höheren Temperaturen zu einem Wert von $\Delta G_f = -487.700 \text{ J/mol}$. Hemingway et al. [HEM/ROB1991] empfehlen einen Wert von $\Delta G_f = -489.400 \text{ J/mol}$, CODATA [WAG/EVA1982] geben einen Wert von -491.794 J/mol an. Von Latimer [LAT1952] wird mit einem auf der Basis der Löslichkeit von Cäsiumalaun geschätzten S° -Wert die freie Bildungsenthalpie zu einem Wert von $\Delta_f G = -485.669 \text{ J/mol}$ berechnet, wobei für die Bildungsenthalpie der von Couturier et al. [COU/MIC1984] bezüglich seiner Genauigkeit kritisierte, von Richards et al. ([RIC/BUR1910], [RIC/ROW1910]) durch Auflösung von Aluminium in Salsäure kalorimetrisch ermittelte, Wert $\Delta H_f = -531.720 \text{ J/mol}$ benutzt wird. Couturier et al. [COU/MIC1984] ermitteln einen Wert von $\Delta H_f = -529.600 \text{ J/mol}$ im alkalischen Milieu sowie einen Wert von -525.090 J/mol im sauren.

Der Wert für die Bildungsenthalpie in den NBS-Tabellen ([WAG/EVA1982]) beruht auf dem von [WAG/EVA1968] empfohlenen Wert von $\Delta H_f = -531.000 \text{ J/mol}$. Gemäß Pokrovski und Helgeson [POK/HEL1995] unterschätzten Cox und Wagman [WAG/EVA1982] jedoch die Enthalpie-Änderung bei der Hydrolyse des Al^{3+} -Ions zum Monohydroxyaluminium-Ion. Von Pokrovski und Helgeson [POK/HEL1995] wird der Wert von Cox, Wagman und Medvedev CODATA [WAG/EVA1982] von $\Delta H_f(\text{Al}^{3+}) = -538.767 \text{ J/mol}$ übernommen, der im Bereich des Wertes vieler anderer Autoren liegt, die die Bildungsenthalpie auf der Basis der Auflösung von Aluminiumchlorid in Salsäure ermitteln (Khodakovsky, Katorch und Kuyunku [KHO/KAT1980], Coughlin [COU1958], Smith und Bass [SMI/BAS1963], Krivtsov, Rossolovski [KRI/ROS1971],

Lange und Miederer [LAN/MIE1957], Efimov, Furkalyuk, Medvedev [EFI/FUR1988], sowie Zeng, Chen und Chen [[ZEN/CHE1994]]) und auch mit dem Wert von Robie und Hemingway [ROB/HEM1995] konsistent ist ($\Delta H_f(\text{Al}^{3+}) = -538.400 \text{ J/mol}$). Neben dem Wert von Couturier et al. [COU/MIC1984] ist nur der von Verdes [VER1990] ermittelte Wert $\Delta H_f = -529.600 \text{ J/mol}$ noch niedriger als der von Cox und Wagman [COX/WAG1989] empfohlene Wert. Castet et al. [[CAS/DAN1993]] erhalten durch Extrapolation der Ergebnisse von Löslichkeitsmessungen von Böhmit bei höheren Temperaturen einen ähnlichen Wert von $\Delta G_f = -537.200 \text{ J/mol}$. Palmer und Wesolowski [PAL/WES1992] geben basierend auf Löslichkeitsmessungen von Gibbsit den höchsten Wert von $\Delta H_f = -540.900 \text{ J/mol}$ an.

Die Werte der Entropie der Spezies Al^{3+} , der zum Teil mit den vorigen Ergebnissen eng verknüpft sind, liegen im Bereich von -325 bis -345 J/K/mol . Wesolowski [PAL/WES1992] und Pokrovski und Helgeson [POK/HEL1995] ermitteln einen Wert von $S^\circ = -338 \text{ J/mol/K}$.

8.4.2.2.1.4 Die Spezies $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})]^{2+}$

Hayden und Rubin [HAY/RUB1986] diskutieren die zu Reaktion (8.7) ermittelten pK-Werte. Sie finden einen Ionenstärke korrigierten $\text{pK} = 5,11$ bei der potentiometrischen Untersuchung wässriger Aluminiumnitrat-Lösungen ($\text{pH} = 3$ bis 5). Ito und Yui [ITO/YUI1954] geben den Wert $\text{pK} = 5,10$ an. Die angegebenen, Ionenstärke korrigierten Werte liegen im Allgemeinen jedoch zwischen $\text{pK} = 4,96$ und $5,03$ ([SCH/TAY1954], [HAR1942], [KUB1956], [FRI/PEE1962], [RAU1963]). Die niedrigsten Werte finden Hem und Robertson [HEM/ROB1967] mit einem $\text{pK} = 4,75$ sowie Nazarenkov und Nevskaja [NAZ/NEV1969]. Einen Überblick zu den gefundenen $\log(\beta)$ -Werten wird in Tab. 8.75 gegeben. Boily et al. [BOI/QUA2007] geben Pitzer-Parameter für diese Spezies an (Tab. 8.76).

Tab. 8.76 Pitzerparameter kationischer Aluminiumspezies bei 25°C

Spezies	Pitzerparameter				Quelle	Anmerkungen
	β_0	β_1	β_2	C_\square		
$[\text{Al}(\text{OH})]^{2+}$	0,33	1,86	-	0	[BOI/QUA2007]	[NEA1992] gibt einen SIT Parameter $\text{SIT}(\varepsilon(i,k) = 0,09$ an

8.4.2.2.1.5 Die Spezies $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2]^+$

Die Spezies $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2]^+$ wird von Hayden und Rubin [HAY/RUB1986] ebenfalls im Rahmen der Auswertung der potentiometrischen Untersuchungsergebnisse von Aluminiumsalzlösungen mittlerer Al- Konzentration im Bereich $\text{pH} = 3$ bis 5 als Modellbestandteil getestet. Im Gegensatz zu bestimmten oligomeren Spezies erweist sich jedoch die Hinzunahme dieser Spezies als bedeutungslos für die Anpassung. Dies lässt sich so deuten, dass bei größeren Al-Konzentrationen aufgrund der zwei vorhandenen Hydroxo-Gruppen die intermolekulare Reaktion immer wahrscheinlicher wird (vergleiche: Oligosilikate), so dass die Spezies $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2]^+$ an Bedeutung abnimmt. Diese Vermutung wird auch durch die deutliche Streuung der Messwerte nahe gelegt, die Pokrovski und Helgeson [POK/HEL1995] in ihrer Literaturstudie ermitteln. Pokrovski und Helgeson [POK/HEL1995] beziehen oligomere Spezies nicht in ihre Untersuchungen mit ein. Diese Spezies wurde jedoch gemäß Akitt und Elders [AKI/ELD1985] mittels NMR-Spektroskopie nachgewiesen. Andererseits sollte sie jedoch nur bei geringen Al-Konzentrationen in bedeutender Konzentration entstehen und die Langzeitstabilität ist unsicher. Eine Übersicht der gefundenen Werte wird in Tab. 8.75 gegeben. Pitzer-Parameter für diese Spezies konnten nicht ermittelt werden.

8.4.2.2.1.6 Die Spezies $\text{Al}(\text{OH})_{3(\text{aq})}$

Wie Abb. 8.94 zeigt, ist gelöstes Aluminiumhydroxid $\text{Al}(\text{OH})_{3(\text{aq})}$ eine wichtige Spezies im neutralen Bereich. Die Löslichkeitskonstanten von $\text{Al}(\text{OH})_{3(\text{aq})}$ sind jedoch ziemlich unsicher. Dies hängt vor allem mit dem neutralen Charakter der Spezies zusammen, der z. B. eine direkte potentiometrische Messung unmöglich macht. Im Gegensatz zu den meisten Autoren ([WES/PAL1994], [BÉN/PAL2001] etc.) wird sie von May et al. [MAY/HEL1979] bei der Modellierung als bedeutungslos befunden. Peryea und Kittrick [PER/KIT1988] schließen die Spezies $\text{Al}(\text{OH})_{3(\text{aq})}$ aufgrund der Ergebnisse von May et al. [MAY/HEL1979] ebenfalls aus, da zu dem Zeitpunkt noch nicht klar war, dass die Ergebnisse von May et al. [MAY/HEL1979] durch Komplexbildung mit dem Puffer verfälscht waren [WES1992]. Es ist aber bekannt, dass in Anwesenheit von Komplexbildnern diese Spezies keine Rolle spielt³⁰, was zu dem Befund von May et al. [MAY/HEL1979] führen musste, jedoch bei Peryea und Kittrick [PER/KIT1988] nicht der

³⁰ Im Falle organischer Liganden wird davon ausgegangen, dass diese Spezies sich nicht bildet [BOI/QUA2007].

Fall ist, da diese ohne Puffer arbeiteten. Im Allgemeinen wird diese Spezies nur wenig untersucht, die entsprechenden $\log(\beta)$ -Werte sind in Tab. 8.75 angegeben.

Tab. 8.77 Übersicht zu den in der Literatur angegebenen thermodynamische Standardeigenschaften wässriger Aluminiumspezies (I)

Quelle ^{*)}	Al ³⁺				Al(OH) ²⁺				Al(OH) ₂ ⁺			
	G [J/mol]	H [J/mol]	S [J/mol/K]	Cp [J/mol/K]	G [J/mol]	H [J/mol]	S [J/mol/K]	Cp [J/mol/K]	G [J/mol]	H [J/mol]	S [J/mol/K]	Cp [J/mol/K]
1	-487.200	-539.400	-342,4	-96±30	-696.000	-769.700	-181,5±8	-21±30	-900.200	-998.300	-30,6	54±50
2	-487.700	-537.200			-696.300	-769.000			-903.700	-1.014.200		
3	-483.500	-529.700			-692.400	-765.200						
5	-489.900	-537.600			-698.500	-771.700			-904.700	-1.002.800		
6	-489.855 ^c				-698.770				-906.442			
7	-487.600	-538.762	-338,3		-696.500	-774.809	-196,0		-901.500	-1.012.473	-71,2	
8	-487.600	-530.700	-325,1	-136	-696.500	-766.900	-184,9	55,2	-901.500	-1.000.900	-43,1	-50,2
9	-489.800				-701.400				-903.400			
10	-489.800				-692.300	-692.300			-901.400			
11	-489.400		-325,0	-119,5 ^a				-6,69 ^b				67,11 ^b
12	-487.616	-538.401	-338,1									
13	-487.700		-346				-185,0	-44,0				
15												
16	-485.000	-531.400	-297									
17		-524.700	-313									

^{*)} Autoren: siehe Tab. 8.79

Tab. 8.78 Übersicht zu den in der Literatur angegebenen thermodynamische Standardeigenschaften wässriger Aluminiumspezies (II)

Quelle ¹⁾	Al ³⁺				Al(OH) ₃ (aq)				Al(OH) ₄ ⁻			
	G [J/mol]	H [J/mol]	S [J/mol/K]	Cp [J/mol/K]	G [J/mol]	H [J/mol]	S [J/mol/K]	Cp [J/mol/K]	G [J/mol]	H [J/mol]	S [J/mol/K]	Cp [J/mol/K]
1	-487.200	-539.400	-342,4	-96±30	-1.110.400	-1.270.700	-5,7	179±40	-1.305.700	-1.503.000	103,7	160±120
2	-487.700	-537.200			-1.109.200	-1.251.800			-1.305.400	-1.495.800		
3	-483.500	-529.700							-1.305.400	-1.495.400		
4					-1.110.548				-1.306.934			
5	-489.900	-537.600			-1.110.548				-1.305.000			
6	-489.855				-1.106.800	-1.245.600			-1.312.562	-1.499.800		
7	-487.600	-538.762	-338,3			-1.251.850	42,7		-1.305.000	-1.501.460	110,6	100,8
8	-487.600	-530.700	-325,1		-1.105.302	-1.237.700	90,8	-133,9	-1.305.600	-1.501.000	109,6	
9	-489.800			-136	-1.105.300				-1.305.000			
10	-489.800				-1.108.300	-1.247.200			-1.305.000	-1.491.500		
11			-325					101,5 ^b			111,3	97,49, ^a 111,3
12			-338,1	-119,5 ^a								
13			-346								111,4 ^c	
14												102,9

¹⁾ Autoren: siehe Tab. 8.79

Tab. 8.79 Quellen zu Tab. 8.77 und Tab. 8.78

Quellennummer	Quellen
1	[BÉN/PAL2001], [PAL/BEN2001]
2	[[CAS/DAN1993]]
3	[COU/MIC1984]
4	[DIA/POK1996]
5	[KUY/MAL1983]
6	[MAY/HEL1979]
7	POK/HEL1995 ^b
8	[SHO/SAS1997]
9	[SPO1995]
10	[VER1990]
11	[HOV/HEP1988], ^a [HOV/TRE1986], ^b [TRE1987]
12	[BOU/KNA1993], [ROB/HEM1995]
13	[WES1992], ^c [PAL/WES1992], [PAL/WES1993]
14	[WAG/EVA1982]
15	[HEM/ROB1977]
16	[LAT/GRE1928]
17	[ROS/WAG1952]

8.4.2.2.2 Oligomere Aluminiumkationen

Oligomere Spezies bilden sich bei Zusatz von Base zu wässrigen Aluminiumsalzlösungen durch intermolekulare Reaktion von n Aluminiumhydroxospezies, z. B. (n = 2) gemäß,



sofern diese nicht sehr verdünnt sind [AKI/ELD1985]. Es wurden von anderen Autoren weitere Oligomere (n = 3, 4, 5 etc.) beobachtet, jedoch konnte die Existenz entsprechender Spezies nicht in allen Fällen bewiesen werden. Neben einfachen Ketten bilden sich bei höheren Oligomeren auch dreidimensionale Strukturen. In den höher polynuklearen Spezies, wie der Spezies³¹ $[\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})]^{7+}$, liegt gemäß Wang et al.

³¹ Die gemäß Gao et al. [GAO/CHU2009] als Nano-Al₁₃ in der Industrie für die Reinigung von Abwässern Verwendung findet.

[WAN/LUO2003] im Zentrum ein Al-O₄-Tetraeder vor, der von AlO₆-Oktaedern umgeben ist.

8.4.2.2.1 Nachgewiesene Spezies und Gleichgewichtskonstanten

Von Wang et al. [WAN/LUO2003] werden, unter Angabe der Nachweis-Methode und -sicherheit, neben den Gleichgewichtskonstanten monomerer ebenfalls die oligomerer Aluminiumspezies angegeben. Ein Auszug der nach Aussage von Wang et al. als sicher geltenden Spezies³² wird, mit einigen Ergänzungen in Tabelle 14 gegeben.

Bei der Modellierung des Systems Al³⁺-CO₂(g) – H₂O durch Hedlund et al. [HED/SJÖ1987] bewirkte die Hinzunahme der von Aveston [AVE1965], Pokrovski und Helgeson [POK/HEL1995] sowie Baes und Mesmer ([BAE/MES1976], [MES/BAE1971]) postulierten Spezies [Al₂(OH)₂(H₂O)₈]⁴⁺ und [Al(OH)₂]⁺ keine Verbesserung der Beschreibung der potentiometrischen Versuchsergebnisse. Hedlund et al. [HED/SJÖ1987] setzen dagegen die Spezies [Al₃(OH)₄]⁵⁺ ein. Im Gegensatz zu Öhmann [ÖHM1983], der auf der Basis seiner Experimente nicht beantworten kann, ob die Spezies [Al₃(OH)₄]⁵⁺ oder eine Kombination von [Al₂(OH)₂(H₂O)₈]⁴⁺ und [Al₄(OH)₆]⁶⁺ vorliegt, zeigen Hedlund et al. [HED/SJÖ1987], dass eine Kombination der Spezies [Al₂(OH)₂(H₂O)₈]⁴⁺ und [Al₄(OH)₆]⁶⁺ weniger gut geeignet ist als die Spezies [Al₃(OH)₄]⁵⁺ alleine, um die experimentellen Ergebnisse zu modellieren.

³² Neben diesen gemäß Wang et al. [WAN/LUO2003] sicher nachgewiesenen Oligomeren werden noch zahlreiche weitere angegeben, darunter Hexamere, Heptamere etc.

Tab. 8.80 Log(β)-Werte der gemäß Wang et al. [WAN/LUO2003] sicher nachgewiesenen wässrigen oligomeren Al-Spezies

Spezies	Methoden	log(β)	I [mol/kg]	Quelle
[Al ₂ (OH) ₂ (H ₂ O) ₈] ⁴⁺	sb, U, N, sX	-6,30	0	[WES/PAL1994]
		-7,69	0	[CAM/BIS1983] in [URB/GOR1990]
		-7,70	0*	[BAE/MES1976] in [HIT/MES1980]
		-7,07	0	[AVE1965]
[Al ₃ (OH) ₄ (H ₂ O) ₁₀] ⁵⁺	SB,U, N, sX	-13,57	0,6	[ÖHM/FÖR1981] in [SUL/NOR1999],
		-13,89	0	[NIS2003] in [BOI/QUA2007]
		-13,89	0	[CAM/BIS1983] in [URB/GOR1990]
		-13,94	0*	[BAE/MES1976] in [HIT/MES1980]
[Al ₆ (OH) ₁₅] ³⁺	SB, U	-36,0	0	[KAT/SHI1995]
Al ₈ (OH) ₂₀ ⁴⁺	SB, IR, N	-64,1	0	[HAY/RUB1986]
		-68,7	0,15	[HAY/RUB1986]
		-68,7	0	[SPO1995]
[Al ₁₃ O ₄ (OH) ₂₄] ⁷⁺	F, N, sX	-97,9	0	[SIM/POW1997]
		-98,62	0	[CAM/BIS1983] in [URB/GOR1990]
		-109,2	0,6	[ÖHM/FÖR1981] in [SUL/NOR1999]
		-105,0	0	[SPO1995]
		-	0	[NIS2003] in [BOI/QUA2007]
		103,41	0*	[BAE/MES1976] in [HIT/MES1980]
		-98,73		

potentiometr. Säure-Base-Titration, Kation-Austausch, Dialysis, Ionenselektive Elektrode, Flow injection analysis, Infra-Redspectroscopie, Ultracentrifuge, small angle X-Ray, ²⁹Al-Nuclear Magnetic Resonance.

Hayden und Rubin [HAY/RUB1986] zeigen durch Modellierung, dass die Ergebnisse der potentiometrischen Untersuchungen der Aluminiumnitrat-Lösungen durch eine Kombination von Reaktion 1 und der Bildung einer oktameren Spezies [Al₈(OH)₂₀]⁴⁺ erklärbar sind.



Wie auch Sjöberg et al. [HED/SJÖ1987], zeigen sie durch das Testen entsprechender Spezieskombinationen, dass die Spezies [Al(H₂O)₄(OH)₂]⁺ sowie verschiedene weitere Kombinationen mit anderen oligomeren Spezies die experimentellen Ergebnisse nicht

wiederzugeben vermögen. Insbesondere werden von Hayden und Rubin [HAY/RUB1986] weitere, in der Literatur beobachtete (z. B. $\text{Al}_{13}(\text{OH})_{32}]^{7+}$ [AVE1965]: $\log(\beta) = -104,5$), höher polynukleare Spezies des Typs z. B. $[\text{Al}_{13}(\text{OH})_{34-2n}]^{<5+2n>}$ ($n = 0, 1, 2$) durch eine bereits erfolgende Niederschlagsbildung erklärt, welche von anderen Autoren im Gegensatz zu Hayden und Rubin [HAY/RUB1986] nicht durch Lichtstreuung überwacht wurde³³.

Der von Hayden und Rubin [HAY/RUB1986] gefundene Oligomerisationsgrad ähnelt dem von anderen geschlussfolgerten (Brosset et al. [BRO/BIE1954]: Hexamer $[\text{Al}_6(\text{OH})_{15}]^{3+}$; Biedermann [BIE1964]: Heptamer $[\text{Al}_7(\text{OH})_{17}]^{4+}$). Kato [KAT/SHI1995] modelliert die Al-Konzentration in Aluminiumnitrat haltigen Böden mit Al^{3+} und dem Hexamer bei ähnlichem pH wie Hayden und Rubin [HAY/RUB1986]. Von Wang et al. [WAN/LUO2003] werden neben den von Hayden und Rubin [HAY/RUB1986] angeführten Spezies auch höher polynukleare Spezies aufgeführt.

Die Existenz der von Hayden und Rubin [HAY/RUB1986] ausgeschlossenen Spezies $[\text{Al}_{13}(\text{OH})_{34-2n}]^{<5+2n>}$ ($n=0,1,2$) wird ebenfalls als unwahrscheinlich angegeben, jedoch wird von einer Spezies $[\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})]^{7+}$ berichtet, deren Existenz durch mehrere Methoden abgesichert sei (²⁷Al-NMR, SAX, FIA³⁴). Sowohl $\text{Al}(\text{OH})_{3<\text{aq}>}$ als auch andere, höher nukleare, Spezies treten gemäß Wang et al. [WAN/LUO2003] und Hayden und Rubin [HAY/RUB1986] vor allem bei höheren Al/OH-Molverhältnissen (>3) auf. Simpson und Powell [SIM/POW1997] und Sullivan et al. [SUL/NOR1999] setzen ebenso wie Hedlund und Sjöberg [HED/SJÖ1987] die Spezies $[\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})]^{7+}$ bei der Modellierung des jeweils untersuchten Systems ein, die Veröffentlichung von Hayden und Rubin [HAY/RUB1986] wird nicht zitiert. Dabei wird z. B. von Simpson und Powell [SIM/POW1997] angegeben, dass sich die Spezies $\text{Al}(\text{OH})_{3<\text{aq}>}$ in Gegenwart von Liganden nicht bildet. Trotz der recht guten Qualität der Modellkurve bleibt unklar, ob die Modellierung nicht auch durch die von Rubin und Hayden [HAY/RUB1986] im untersuchten Bereich (zwischen pH = 4 und pH 6) nachgewiesene Spezies $[\text{Al}_8(\text{OH})_{20}]^{4+}$ gelingt.

Es ist daher denkbar, dass das Oktamer oder einer andere Kombination (Oktamer und $\text{Al}(\text{OH})_{3<0>}$) eine äquivalente oder verbesserte Kurvenanpassung liefert. Auch von Sul-

³³ Bei Al/OH-Verhältnissen größer 2

³⁴ Kernspinresonanzspektroskopie (nuclear magnetic resonance) ²⁷Al, small-angle-X ray diffraction, flow injection analysis

livan et al. [SUL/NOR1999] wird diese Möglichkeit nicht bei der Modellierung untersucht. Sullivan et al. [SUL/NOR1999] setzen ^{29}Al -NMR ein, was die Sicherheit der Existenz der Spezies erhöht, jedoch ist der Nachweis der Spezies kein Beweis für seine Relevanz bei der Modellierung, da die Spezies vermutlich bereits Kolloidcharakter besitzt.

Theoretisch ist es möglich, dass Hayden und Rubin [HAY/RUB1986] die experimentellen Ergebnisse auch durch eine Kombination der Spezies $[\text{Al}_3(\text{OH})_4]^{5+}$ und $[\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24}]^{7+}$ anstelle der Spezies $[\text{Al}_8(\text{OH})_{20}]^{<4+>}$ hätten beschreiben können³⁵, denn diese Möglichkeit wurde von Hayden und Rubin [HAY/RUB1986] nicht untersucht. Dagegen spricht jedoch, dass Spezies dieser Größe durch Lichtstreuung aufgefallen wären.

Aufgrund der allgemeinen Unsicherheit der Angaben zu den oligomeren Spezies werden alle in der Literatur gefundenen Angaben aus Vollständigkeitsgründen in diese Studie aufgenommen. Die $\text{Log}(\beta)$ -Werte der weiteren, von Wang et al. [WAN/LUO2003] angegebenen, oligomeren Spezies sind allgemein unsicherer als die Werte der monomeren Spezies. Zusätzlich sind die von Boily et al. [BOI/QUA2007] ermittelten und eingesetzten $\text{log}(K)$ -Werte angegeben, die teilweise der Datenbasis NIST entnommen sind [NIS2003]. Eine Übersicht über die bei Modellierungen, neben monomeren Spezies, häufig verwendeten oligomeren Spezies (Al_2 , Al_3 , Al_{13}) gibt die aus Hitch et al. [HIT/MES1980]) entnommene Abb. 8.94.

³⁵ In Analogie zu Oehmann [ÖHM1983], der die Frage erhob, ob die potentiometrischen Ergebnisse durch ein Gemisch der Spezies Al_2 und Al_4 oder nur durch die Al_3 -Spezies zu erklären sei.

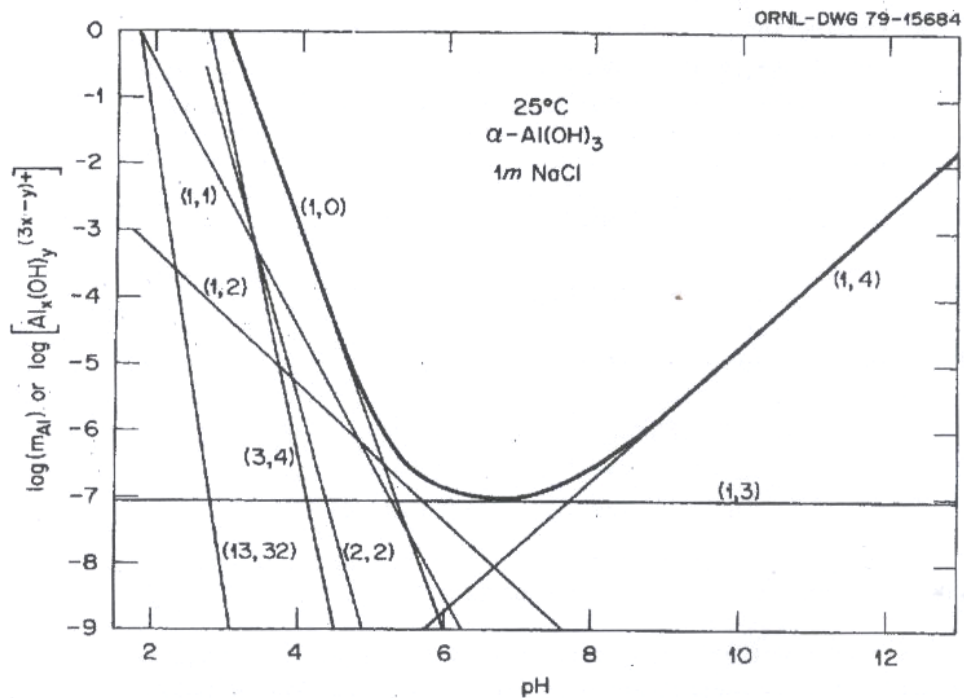


Abb. 8.94 Löslichkeit von Gibbsit und Aluminiumspeziation in Abhängigkeit vom pH unter Standardbedingungen (aus [HIT/MES1980], $(x,y) = \text{Al}_x(\text{OH})_y^{(3x-y)+}$)

Die Bildung des von Mesmer und Baes [MES/BAE1971] ermittelten Dimeres konnte weder von Öhmann und Försling [ÖHM/FÖR1981] noch von Hedlund und Sjöberg [HED/SJÖ1987] bestätigt werden, ebenso wenig wie die Bildung von $\text{Al}_{14}(\text{OH})_{34}^{8+}$ ([MES/BAE1971]). Das auch von Mesmer und Baes [MES/BAE1971] gefundene Trimer sowie die Spezies $[\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24}]^{7+}$ wurden hingegen, nach einer Überprüfung der Modellrelevanz durch Öhmann und Försling [ÖHM/FÖR1981], erfolgreich zur Modellierung von Systemen mit möglicher Komplexbildung, wie z. B. mit Propionsäure, Essigsäure [MAR/ÖHM1989], Cyclohexylelessigsäure, Benzoesäure [ÖHM1991], Carbonat ([ÖHM/FÖR1981]), Methylmalonsäure, Alanin (je [MAR/ÖHM1990]), Naphthochinonen [ÖHM/SJÖ1983], Gallsäure [ÖHM/SJÖ1981] sowie Ascorbinsäure [ÖHM/NOR1992], Zitronensäure [ÖHM1988], Salizylsäure [ÖHM/SJÖ1983a], Oxalsäure [SJÖ/ÖHM1985b] und Milchsäure [MAR/ÖHM1990a] verwendet, wobei die Log(K)-Werte der monomeren Spezies $(\text{Al}(\text{OH})_4)^-$ siehe Tab. 8.83, $\text{Al}(\text{OH})_2^{2+}$ Tab. 8.75, $\text{Al}(\text{OH})_2^+$, $\text{Al}(\text{OH})_3(\text{aq})$: [DYR1984]³⁶) als bekannt vorausgesetzt wurden.

³⁶ Die Daten von Dyrssen [DYR1984] stammen ursprünglich von May et al. [MAY/HEL1979]

8.4.2.2.2 Pitzerparameter für oligomere Spezies

Die oligomeren Spezies sind noch immer relativ wenig erforscht, so dass Parameter nur für wenige Systeme zur Verfügung stehen. Boily et al. [BOI/QUA2007] arbeiten mit den Daten der NIST Datenbank [NIS2003] und geben Pitzer-Parameter an, die im Einklang mit den bisher veröffentlichten Daten stehen (Tab. 8.81)

Tab. 8.81 Pitzerparameter oligomerer Aluminiumspezies bei 25 °C

Spezies	Pitzerparameter				Quelle	SIT-Parameter [NEA/TDB1991] :
	β_0	β_1	β_2	C_γ		
$[\text{Al}_3(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_{10}]^{5+}$	2,60	27,3	-	0	[NIS2003]	SIT($\epsilon(i,k)$) = 0,66
$[\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24}]^{7+}$	6,13	73,16	-	0		-

8.4.2.2.3 Zusammenfassung

Oligomere Spezies spielen eine große Rolle für die Modellierung von leicht sauren und neutralen Aluminiumsalzlösungen unter normalen Versuchsbedingungen (Versuch < 3 Monate, Standardbedingungen). Die Stabilität der Spezies in Lösung ist deutlich von der Struktur abhängig. Allerdings konnten kaum Untersuchungen zu der thermodynamischen Langzeitstabilität der verschiedenen Spezies ermittelt werden, die, wie Hemingway et al. [HEM/ROB1991] andeuten, sehr störend bei der Bestimmung der Gibbsite-Löslichkeit in saurem Milieu zu wirken scheinen. Gemäß den Ausführungen von Hemingway et al. [HEM/ROB1991] sind in sauren Gibbsite-Lösungen nach etwa 300 Tagen keine oligomeren Spezies mehr anwesend. Für Endlager sollten oligomere Spezies somit vernachlässigbar sind.

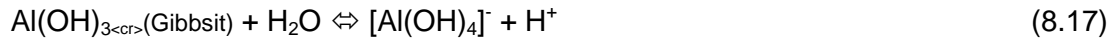
8.4.2.3 Speziation von Aluminium bei pH > 9

8.4.2.3.1 Die Spezies Aluminat $\text{Al}(\text{OH})_4^-$

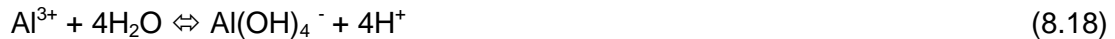
In alkalischen Lösungen ab etwa pH 9 kommt es durch Reaktion von Hydroxidionen mit gelöstem $\text{Al}(\text{OH})_3(\text{aq})$ oder festem Aluminiumhydroxid zu deutlicher Aluminat-Bildung, was durch folgende Gleichungen (am Beispiel Gibbsite) beschrieben wird:



bzw.



Auf der Basis des Komplexes $[\text{Al(H}_2\text{O)}_6]^{3+}$ bzw. des Al^{3+} -Ions ergibt sich als Reaktion:



Das Aluminat-Ion $[\text{Al(OH)}_4]^-$ ist gut untersucht (Eremenin et al. [ERE/VOL1974]), sowohl spektroskopisch als auch thermodynamisch. Es bildet die dominierende Spezies in alkalischen Lösungen ab pH 9 bis zu relativ hohen Aluminium-Konzentrationen von etwa 1,5 mol/L (Kapitel 8.4.2.3.2). Es bildet sich bei der Auflösung von Aluminium ([BER/SZI1970]) oder Aluminiumhydroxid- und oxid-Phasen wie Gibbsit ($\text{Al(OH)}_{3\text{(cr)}}$), Böhmit ($\text{AlO(OH)}_{\text{(cr)}}$) und Korund ($\text{Al}_2\text{O}_{3\text{(cr)}}$) in alkalischen Lösungen. Diese Minerale stellen gleichzeitig die thermodynamisch stabilen Phasen dar und sind daher Grundlage zahlreicher Untersuchungen ([WES1992], [PAL/WES1992], [MAY/HEL1979], [POK/HEL1994] etc.).

8.4.2.3.1.1 Gleichgewichtskonstante der Aluminat-Bildung

Die für die Gleichgewichtskonstante angegebenen Log(K) -Werte beziehen sich in der Regel auf die Reaktion (8.18) d. h. der Wert umfasst alle Hydrolyse-Stufen. Dieser Angabe steht die Tatsache entgegen, dass die für die Zwischenproduktspezies angegebenen Werte deutlich unsicherer sind, als der Log(K) -Wert des Aluminats, deswegen wird hier zunächst der log(K) -Wert der Reaktionen gemäß (8.16) bzw. (8.17) betrachtet. Der Einfluss von oligomeren Spezies, die einen Einfluss auf die Messung der Löslichkeit im neutralen und sauren Bereich haben können, ist im Falle der Aluminat-Bildung ausgeschlossen. Russel et al. [RUS/EDW1955] ermitteln aus der Temperaturabhängigkeit des log(K) -Wertes für 25 °C einen Wert von -15,30 (Reaktion (8.16)).

Dieser Wert wird durch die Eliminierung einiger vereinfachender Annahmen von [RUS/EDW1955] bei der Berechnung des log(K) -Wertes ($\text{log(K)} = -15,30$) durch Chang

[CHA1981a] bzw. Wesolowski [WES1992] zu $\log(K) = -15,16^{37}$ bzw. $-15,17$ korrigiert. Ähnliche Werte $\log(K) = -15,153^{38}$ bzw. $-15,13$ werden von Wesolowski [WES1992] bzw. jeweils Wesolowski und Palmer [WES/PAL1994] sowie Palmer und Wesolowski [PAL/WES1992]³⁹ mit Säure behandeltem Gibbsit in eigenen Löslichkeitsexperimenten erhalten. Der von Kittrick [KIT1966] ermittelte Wert bedarf vermutlich einer ähnlichen Korrektur wie der von Russel et al. [RUS/EDW1955]. Die für die Gibbsit-Löslichkeit in alkalischer Lösung von Packter [PAC1979] gemessenen Werte ergeben durch lineare Interpolation $\log(K) = -15,117$ für 25 °C. Tab. 8.82 gibt die, um den – bei den einzelnen Autoren leicht differierenden – pK_w -Wert reduzierten, $\log(K)$ -Werte gemäß Gl. (8.17) an.

Tab. 8.82 Log(K)- Werte der $Al(OH)_4^-$ -Bildung aus Festphasen

$[Al(OH)_4]^-$ - Bildung aus	Log(K)	I [mol/kg]	Methode	Quelle
Gibbsit	-1,012	0	-	[REA1990] ^a
	0,030	0	Cx	[MAY/HEL1979]
	-1,107	0	-	[PAC1979]
	-1,180	0	AAS, Cx	[COU/MIC1984]
	-1,143	0	IC	[WES1992] (Gesamtauswertung)
	-1,137	0	HEEC	[WES1992] (nur eigene Daten)
	-1,300	0	-	[RUS/EDW1955]
	-1,160	0	HEEC ^b	[CHA1981][WES1992] ^c
	-1,300	0	Cx	[KIT1966]
Böhmit	-1,130	0	HECC	[BÉN/PAL2001] [PAL/BEN2001]
Aluminium	1,267	0	Hg/HgOH- Elektr.	[BER/SZI1970]

a: [REA1990] zitiert ein Buch von Babushkin et al. [BAB/MAT1985]

b: modifizierte Wasserstoffelektrode

c: Beide Autoren werten die Daten von Russel [RUS/EDW1955] neu aus

d: Kombinierte Auswertung der eigenen Werte und [RUS/EDW1955].

Cx: Complexometrie AAS: Atomabsorptionsspektroskopie IC: Ionenaustauschchromatographie für Kation Al^{3+}

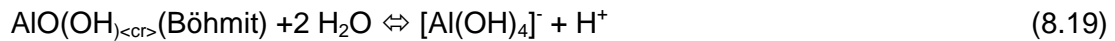
³⁷ Der Autor gibt $-15,18$ für die Reaktion gemäß (8.17) an.

³⁸ Wesolowski [WES1992] gibt $1,143$ für die Reaktion (8.16) an.

³⁹ Aus dem Wert $\log(\beta_4) = -22,87$ und $\log(K)$ (Gibbsit) = $7,735$

Der Wert von May et al. [MAY/HEL1979] weicht aufgrund des Einflusses des Puffers als Komplexbildner deutlich ab. Es fällt auf, dass der von Reardon [REA1990] verwendete Wert deutlich größer als der von Wesolowski [WES1992] ist.

Von Palmer et al. [BÉN/PAL2001]⁴⁰ wird für die Reaktion von Böhmit zum Aluminat gemäß



ein dem $\log(K)$ -Wert der Gibbssitauflösung (Reaktion (8.15)) ähnlicher Wert von $\log(K) = -15,14$ erhalten. Wie von Wesolowski et al. untersucht [WES/PAL1990] und von [WES1992] angemerkt, bildet der von May et al. [MAY/HEL1979] bei der Untersuchung der Gibbssit-Löslichkeit verwendete Puffer (vor allem Bis-tris⁴¹) Komplexe mit dem Aluminat-Ion, die von den Autoren nicht berücksichtigt wurden, daher sind die Werte von [MAY/HEL1979], sowie (die hier nicht aufgeführten Werte) von [SAN/MIC1987] und [BOU1987] fehlerbehaftet. Auch die Werte $\log(K) = -22,16$ bzw. $-22,20$ von Bourcier et al. [BOU/KNA1993] und Couturier et al. [COU/MIC1984] fallen deutlich heraus, was im Falle von Bourcier et al. [BOU/KNA1993] vermutlich auf einer unterschätzte Komplexbildung mit dem Acetatpuffer beruht, wie [WES/PAL1994] zeigen. Der $\log(K)$ -Wert von [COU/MIC1984] wird von Robie, Hemingway und Kittrick [HEM/ROB1978] kritisiert, die einwenden, dass die Annahme, dass keine Aluminiumhydroxidbildung bei der Zerstörung des Oxalatkomplexes auftritt, aufgrund anderer Studien ([SJÖ/ÖHM1985a], [VIO/VIO1980]) nicht zu vertreten sei. Einen Überblick gibt Tab. 8.83.

⁴⁰ Die angegebenen Ergebnisse in [BÉN/PAL2001] stammen aus den Versuchen von [PAL/BEN2001]

⁴¹ Bis(2-hydroxyethyl)amino-tris(hydroxymethyl)methan $(\text{CH}_2\text{OH})_3\text{C-N}(\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})_2$

Tab. 8.83 $\log(\beta_4)$ -Werte der $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ -Spezies

$[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ Bildung aus	$\log(\beta)$	I	Quelle
Böhmit Gl. (8.18)	-22,78	0	[BÉN/PAL2001]
	-22,16	0	[BOU/KNA1993]
Gibbsit	-22,87	0	[WES/PAL1994]
	-22,99	0	[NOR/MAY1995] in [SPO1995], [NIS2003] in [BOI/QUA2007] ^A
	-22,16	0	[MAY/HEL1979]
	-23,12	0*	[BAE/MES1976] in [HIT/MES1980] und [BOU/PHI1991] ^A
	-23,46	0,6	[ÖHM/SJÖ1983] in [SUL/NOR1999]
	-22,93	0	[[CAS/DAN1993]]*
	-23,30	0	[LIN1979] (in [KIT1966])
	-22,70	0	[NOR/MAY1995], [GUS/BER2001] ^A
Oxalatkomplex	-22,20	0	[COU/MIC1984]

A: Anwendung in Debye – Hückel Modell, *: in dieser Arbeit aus ΔG -Werten berechnet

Die von Wesolowski und Palmer [WES/PAL1994], [PAL/WES1993] [BÉN/PAL2001] angegebenen Werte der thermodynamischen Größen werden auch von Pokrovski und Helgesson [POK/HEL1995] erfolgreich eingesetzt. Königsberger et al. [KÖN/MAY2006] verwenden die von Wesolowski [WES1992] erhaltenen thermodynamischen Werte zur Aluminatbildung aus Gibbsit, die im Einklang mit den Werten von Hemingway et al. [HEM/ROB1991] und konsistent mit den CODATA-Werten [COX1980], sowie u. a. mit Apps und Neil [APP/NEI1988] sind. Zum Teil werden desweiteren Tonminerale im Zusammenhang mit Aluminiumverbindungen untersucht [SU/HAR1994] [REE/KEL1968], [GAR1970], wobei auch $\log(K)$ -Werte für Aluminiumspezies ermittelt werden.

8.4.2.3.1.2 Thermodynamische Standardeigenschaften

Von Wagman et al. [WAG/EVA1968] wird auf der Basis einer Literaturlauswertung der Arbeiten von Oka [OKA1938], Lacroix [LAC1948] und Goto [GOT1960] für die freie Standardbildungsenthalpie des Aluminations ein Wert von $\Delta_f G(\text{Aluminat}) = 1.297.877 \text{ J/mol}$ angegeben, der von Park [PAR1972] empfohlen wird. Chang [CHA1982] untersucht die Löslichkeit bei verschiedenen Temperaturen und ermittelt aus der Temperaturfunktion des $\log(K)$ -Wertes den Wert bei $25 \text{ }^\circ\text{C}$, mit dem er aus der freien Standardbildungsenthalpie von Gibbsit $\Delta_f G(\text{Gibbsit}) = -1.151.900 \text{ J/mol}$ (aus [PAR1972]) den Wert $-1.302.500 \text{ J/mol}$ berechnet. Dem Wert von Park [PAR1972] ist

jedoch der von Robie, Hemingway und Kittrick [HEM/ROB1978] und von Robie, Hemingway und Fischer [ROB/HEM1979] angegebene $\Delta_f G(\text{Gibbsit}) = -1.154.900 \text{ J/mol}$ vorzuziehen (Kapitel 8.4.2.4.3), womit sich $\Delta_f G(\text{Aluminat}) = -1.305.200 \text{ J/mol}$ ergibt, wie auch Chang später auf der Basis von Böhmit in etwa ermittelt [CHA1982]. Dies entspricht dem von Hemingway und Robie [HEM/ROB1978] empfohlenen Wert von $\Delta_f G(\text{Aluminat}) = -1.304.900 \pm 1.200 \text{ J/mol}$, der mit dem von Apps und Neill [APP/NEI1988] ermittelten Wert $\Delta_f G(\text{Aluminat}) = -1.304.906 \text{ J/mol}$ sehr gut übereinstimmt. Aus Ergebnissen bei höheren Temperaturen auf der Basis von Temperaturfunktionen erhalten Castet et al. für 25 °C einen etwas niedrigeren Wert $\Delta_f G(\text{Aluminat}) = -1.304.400 \pm 1.200 \text{ J/mol}$ [[CAS/DAN1993]]. Ebenfalls auf der Basis des Wertes für Gibbsit von Hemingway und Robie [HEM/ROB1978] berechnet Wesolowski [WES1992] die freie Bildungsenthalpie von Aluminat zu $\Delta_f G(\text{Aluminat}) = -1.305.620 \text{ J/mol}$. Hovey und Hepler [HOV/HEP1988] ermitteln einen ähnlichen Wert von $-1.305.590 \text{ J/mol}$. Pokrovski und Helgeson [POK/HEL1995] finden für das wasserärmere AlO_2^- -Ion einen $\Delta_f G(\text{AlO}_2^-) = -831.361 \text{ J/mol}$, woraus sich mit der freien Bildungsenthalpie von Wasser und $\Delta_f G=0$, gemäß [POK/HEL1995], für die freie Bildungsenthalpie $\Delta_f G(\text{Aluminat}) = -1.305.640 \text{ J/mol}$ ergibt. Aus dem $\log(K)$ -Wert von Hitch und Mesmer [HIT/MES1980] für die Reaktion (8.18) ergibt sich die freie Bildungsenthalpie von Aluminat auf der Basis des Wertes für Gibbsit von Hemingway und Robie [HEM/ROB1978] zu $\Delta_f G(\text{Aluminat}) = -1.306.356 \text{ J/mol}$.

Verdes ([VER1990] bzw. Verdes et al. [VER/GOU1992] erhalten für die Standardbildungsenthalpie des Aluminat-Ions einen relativ niedrigen Wert $\Delta_f H(\text{Aluminat}) = -1.491.500 \text{ J/mol}$. Apps und Neill [APP/NEI1988] berechnen anhand der ermittelten $\log(K)$ -Werte unter Verwendung der thermodynamischen Zustandsgleichungen und des Modells von Tanger und Helgeson [TAN/HEL1988] den Wert $\Delta_f H(\text{Aluminat}) = -1.496.031 \text{ J/mol}$, der den Ergebnissen von Castet et al. [CAS/DAN1993] ($1.495.800 \text{ J/mol}$) und von Couturier et al. [COU/MIC1984] ($1.495.361 \text{ J/mol}$) etwa entspricht. Aus der Reaktionsenthalpie von Hitch und Mesmer [HIT/MES1980] ergibt sich auf der Basis des Wertes für Gibbsit von [HEM/ROB1978] die Bildungsenthalpie von Aluminat zu $\Delta_f G(\text{Aluminat}) = -1.497.727 \text{ J/mol}$. Pokrovski und Helgeson [POK/HEL1995] ermitteln für das wasserärmere AlO_2^- -Ion den Wert $\Delta_f H(\text{AlO}_2^-)$, aus dem sich $\Delta_f H(\text{Aluminat}) = -1.500.624 \text{ J/mol}$ ergibt, welcher fast dem Wert von Wesolowski [WES1992] $\Delta_f H(\text{Aluminat}) = -1.500.838 \text{ J/mol}$ entspricht.

Chen, Xu und Hepler [CHE/XU1991] ermitteln $S^\circ = 101,5 \text{ J/K/mol}$. CODATA [COX1980], empfehlen als Standardentropie der Spezies Aluminat $S^\circ = 102,9 \text{ J/K/mol}$, Apps et al. [APP/NEI1988] $S^\circ = 123,0 \text{ J/K/mol}$, welcher dem sich aus den Angaben von Hitch und Mesmer [HIT/MES1980] sich ergebendem Wert $S^\circ = 122,2$ ähnelt. Als Werte, die zum Teil mit den Ergebnissen zu $\Delta_f G$ und $\Delta_f H$ eng verknüpft ist, ergibt sich aus den Ergebnissen von Wesolowski [WES1992], Pokrovski und Helgeson [POK/HEL1995] und Hovey und Hepler [HOV/HEP1988] ein mittlerer Wert von $S^\circ = 111,0 \text{ J/K/mol}$, der auch von Königsberger [KÖN/MAY2006] übernommen wird.

8.4.2.3.1.3 Pitzerparameter zum System $\text{Na}^+ - \text{Al}(\text{OH})_4^- - \text{OH}^- - \text{Cl}^- - \text{SO}_4^{2-} - \text{H}_2\text{O}$

Die in Tab. 8.84 angegebenen Pitzerparameter wurden von Wesolowski [WES1992] zusammen mit dem $\log(K)$ -Wert der Aluminatbildung durch Anpassung an dieselbe Gleichung erhalten. Königsberger et al. [KÖN/MAY2006] testen mehrere in der Literatur verfügbare Modelle, darunter die Daten bei 298,15 K von Wesolowski [WES1992] sowie Park und Englezos [PAR/ENG1999]. Das Modell von Park und Englezos [PAR/ENG1999] erweist sich gemäß Königsberger et al. [KÖN/MAY2006] im Gegensatz zu dem von [WES1992] als unbrauchbar⁴². Es wird daher das auf der umfassenden Auswertung der Daten⁴³ von Apps [APP/NEI1988] basierende Modell von Wesolowski [WES1992] eingesetzt. Dies beruht auf der konstanten Differenz zwischen den Pitzerparametern von NaOH und Aluminat⁴⁴:

$$\beta_0(\text{NaOH}) - \beta_0(\text{NaAl}(\text{OH})_4) = 0,0356$$

$$\beta_1(\text{NaOH}) - \beta_1(\text{NaAl}(\text{OH})_4) = 0$$

$$C(\text{NaOH}) - C(\text{NaAl}(\text{OH})_4) = 0,00526$$

Daraus ergeben sich für das Modell von Königsberger et al. [KÖN/MAY2006] die in Tab. 8.84 angegebenen Parameter für Natriumaluminat. Desweiteren werden von Wesolowski [WES1992] ternäre Parameter in der Gleichung berücksichtigt. Es werden je-

⁴² Zitat auf Deutsch: „Das Modell scheint nur die von den Autoren gemessenen osmotischen Koeffizienten zu modellieren“. Den gleichen Eindruck erhält man in [[ZHO/CHE2003]] bei dem dort durchgeführten Vergleich der Ergebnisse.

⁴³ Darin werden sämtliche Werte der unveröffentlicht gebliebenen Dissertation von Apps [APP1970] diskutiert und ausgewertet.

⁴⁴ Etwa die gleiche Differenz wie zwischen NaOH und NaClO_4 (angegeben in WES1992)

doch nicht alle Werte angegeben. So konnte durch einen weitergehenden Vergleich der Koeffizienten der theoretischen Ausgangsgleichung mit der parametrisierten Gleichung⁴⁵ in dieser Arbeit die Pitzer-Parameterdifferenzen für die Chlorid-Wechselwirkung ermittelt werden⁴⁶:

$$\Psi (\text{Na-OH-Cl}) - \Psi (\text{Na-Al(OH)}_4\text{-Cl}) = 0,005259 \quad (= p6 \text{ in WES1992, mit } \Psi(\text{Na-OH-Cl}) = -0,05)$$

$$\Theta (\text{Cl-OH}) - \Theta (\text{Al(OH)}_4\text{-Cl}) = 0,03565 \quad (= p5 \text{ in WES1992, mit } \Theta(\text{Cl-OH}) = -0,05)$$

Bei deren Bestimmung aus den Angaben von Wesolowski [WES1992] zeigt sich, dass in der Gleichung der Autoren bezüglich der Wechselwirkungsparameter für OH⁻ Fehler vorliegen, wie dies auch später von [WES2002] korrigiert wird. Von Felmy et al. [FEL/RUS1994] werden Parameter für eine Temperaturfunktion der Pitzerkoeffizienten von Natriumaluminat angegeben. Nach einer von uns vorgenommenen Korrektur eines Fehlers der von Felmy et al. [FEL/RUS1994]⁴⁷ für die Temperaturfunktion angegebenen Koeffizienten erhält man die in Tab. 8.84 angegebenen Werte. Eine Übersicht über die zu Natriumaluminat-Systemen gefundenen Parameter gibt Tab. 8.84. Der Vergleich der von Wesolowski [WES1992] ermittelten Parameter mit denen von Reardon [REA1990] zeigt, dass die binären Wechselwirkungsparameter sehr ähnlich sind, was den Erfolg der Reardon-Parameter erklärt. Die ternären Parameter hingegen unterscheiden sich. Es wurden für Natriumaluminatlösungen bereits umfangreiche Pitzer-Modelle im Rahmen der Modellierung des Bayer-Prozesses durch Königsberger et al. erstellt. Die Parameter sind jedoch nicht verfügbar⁴⁸. Desweiteren erfassen diese zwar zahlreiche Einflüsse, wie Temperatur (insbesondere > 50 °C), die Anwesenheit organischer Säuren, Fluorid sowie bestimmte Verunreinigungen (z. B. Eisen) usw., der Einfluss von Magnesium-, und Calciumsalzen wird jedoch nicht betrachtet.

⁴⁵ aus p5, p6 in der Veröffentlichung

⁴⁶ Königsberger bemerkt zwar richtig, dass Wesolowski [WES1992] keine ternären Parameter für Chlorid angibt, analysiert jedoch nicht die Parameter der Gleichung von Wesolowski, die die in Tab. 8.84 angegebenen Werte im Prinzip enthält. Er ermittelt stattdessen den angegebenen Parameter $\theta = -0.055$, der mit dem in dieser Arbeit aus [WES1992] ermitteltem Wert $\psi (\text{Na}^+ - \text{Al(OH)}_4^- - \text{Cl}^-)$ praktisch identisch ist.

⁴⁷ Diese Funktionen liefern nur im Falle des β_1 und C_γ mit den Literaturdaten [WES1992] vergleichbare Werte. Es liegt ein Fehler bei den für β_0 angegebenen Koeffizienten vor. Aus einer persönlichen Mitteilung des Autors ergibt sich, dass die Koeffizienten der Temperaturfunktion a3 und a4 in der Publikation vertauscht sind.

⁴⁸ Das Projekt wurde durch die Aluminiumindustrie finanziert, die Daten sind vertragsgemäß geheim. Eine dort durchgeführte Doktorarbeit von Tromans [TRO2001] gibt nur Pitzer-Parameter von organischen Salzen (Succinat, Oxalat) für partielle molale Volumen bzw. Cp-Werte an.

Tab. 8.84 Parameter für $\text{Na}^+\text{-Al(OH)}_4^- \text{-H}_2\text{O}$ Systeme unter Standardbedingungen

Pitzer-Parameter	Quellen				
	WES1992	[PAR/ENG1999]	[KÖN/MAY2006] ^e	[FEL/RUS1994]	[REA1990]
$\beta_0 \text{Na}^+ \text{-Al(OH)}_4^-$	0,051	-0,0083	0,045 ^a	0,0453	0,0454
$\beta_1 \text{Na}^+ \text{-Al(OH)}_4^-$	0,25	0,0710	0,31 ^a	0,3068	0,398
$C \text{Na}^+ \text{-Al(OH)}_4^-$	-0,0009	0,00184	-0,0003 ^a	-0,0003	0
$\Psi \text{Na}^+ \text{-OH}^- \text{-Al(OH)}_4^-$	-0,0048	-0,0388	-0,0048	-0,0048	0
$\Psi \text{Na}^+ \text{-Cl}^- \text{-Al(OH)}_4^-$	- 0,05526 ^d	-0,2377	0	-	-0,006
$\Psi \text{Na}^+ \text{-CO}_3^{2-} \text{-Al(OH)}_4^-$	-	-	0 ^b	-	0
$\Psi \text{Na}^+ \text{-SO}_4^{2-} \text{-Al(OH)}_4^-$	-	-	0 ^c	-	-0,0094
$\Psi \text{Al(OH)}_4^- \text{-Na}^+ \text{-K}^+$	-	-	-	-	0
$\Psi \text{Al(OH)}_4^- \text{-Na}^+ \text{-Ca}^{2+}$	-	-	-	-	0
$\Psi \text{Al(OH)}_4^- \text{-Na}^+ \text{-Mg}^{2+}$	-	-	-	-	0
$\Theta \text{OH}^- \text{-Al(OH)}_4^-$	0,01436	-0,2255	0,014	0,014	0
$\Theta \text{Cl}^- \text{-Al(OH)}_4^-$	- 0,08565 ^d	-0,2430	-0,055 ^b	-	-0,006
$\Theta \text{CO}_3^{2-} \text{-Al(OH)}_4^-$	-	-	0 ^b	-	0
$\Theta \text{SO}_4^{2-} \text{-Al(OH)}_4^-$	-	-	0 ^c	-	0

a: Die Werte sind aus den Differenzen zu den Basen KOH und NaOH berechnet (Modell von [WES1992]).

b: Parameter wurden getestet an Daten von Lyapunov et al. [LYA/KHO1964] ($[\text{CO}_3^{2-}] = 0,22 \text{ mol/L}$)

c: Bei eigenen Versuchen von [KÖN/MAY2006] ($[\text{SO}_4^{2-}] = 0,22 \text{ mol/L}$) gute Anpassung ohne weitere ternäre Parameter.

d: Diese Werte werden nicht angegeben. Sie ergeben sich jedoch beim Koeffizientenvergleich der parametrisierten Gleichung und der theoretischen Gleichung.

e: Berechnet aus [SIM/POW1997]

8.4.2.3.1.4 Pitzerparameter zum System $\text{K}^+ \text{-Al(OH)}_4^- \text{-OH}^- \text{-Cl}^- \text{-SO}_4^{2-} \text{-H}_2\text{O}$

Kaliumaluminatsysteme wurden sehr selten untersucht. Von Wesolovski [WES1992] werden analoge Gleichungen wie beim Natriumaluminat für Kaliumaluminat eingesetzt:

$$\beta_0(\text{KOH}) - \beta_0(\text{KAl}(\text{OH})_4) = 0,0356$$

$$\beta_1(\text{KOH}) - \beta_1(\text{KAl}(\text{OH})_4) = 0$$

$$C(\text{KOH}) - C(\text{KAl}(\text{OH})_4) = 0,00526$$

Eine Übersicht über die Parameter zu Kaliumaluminat-Systemen gibt Tab. 8.85.

Tab. 8.85 Parameter für K^+ - $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ - H_2O -Systeme unter Standardbedingungen

Pitzer-Parameter	Quellen		
	WES1992	[KÖN/MAY2006]	[REA1990]
$\beta_0 \text{K}^+ - \text{Al}(\text{OH})_4^-$	0,094	?	-0,0003
$\beta_1 \text{K}^+ - \text{Al}(\text{OH})_4^-$	0,32	?	0,1735
$C \text{K}^+ - \text{Al}(\text{OH})_4^-$	-0,0012	?	0
$\Psi \text{K}^+ - \text{OH}^- - \text{Al}(\text{OH})_4^-$	-0,0048	0	0
$\Psi \text{K}^+ - \text{Cl}^- - \text{Al}(\text{OH})_4^-$	0	0	0
$\Psi \text{K}^+ - \text{SO}_4^{2-} - \text{Al}(\text{OH})_4^-$	0?	0	-0,0677
$\Psi \text{K}^+ - \text{CO}_3^{2-} - \text{Al}(\text{OH})_4^-$	0?	0	0
$\Psi \text{Al}(\text{OH})_4^- - \text{K}^+ - \text{Na}^+$	0?	-	0
$\Psi \text{Al}(\text{OH})_4^- - \text{K}^+ - \text{Ca}^{2+}$	0?	-	0
$\Psi \text{Al}(\text{OH})_4^- - \text{K}^+ - \text{Mg}^{2+}$	0?	-	0
θ Anion- $\text{Al}(\text{OH})_4^-$	Siehe $\text{Na}^+ - \text{Al}(\text{OH})_4^-$ -Systeme (Tab. 8.84)		

Königsberger et al. [KÖN/MAY2006] haben auch für Kaliumaluminatsysteme die Daten von [WES1992] übernommen, ohne jedoch genaue Daten anzugeben. Im Gegensatz zum Natriumaluminat werden ternäre Pitzerparameter bei Kaliumaluminat häufig auf Null gesetzt. Während der binäre β_2 -Parameter von Wesolowski [WES1992] und Reardon [REA1990] immerhin die gleiche Größenordnung aufweist, unterscheiden sich die β_1 -Parameter relativ deutlich. Die ternären Parameter werden von allen Autoren Null gesetzt.

8.4.2.3.1.5 Pitzerparameter zum System $\text{Ca}^{2+} - \text{Al}(\text{OH})_4^- - \text{OH}^- - \text{Cl}^- - \text{SO}_4^{2-} - \text{H}_2\text{O}$

Zu diesem System liegen nur die geschätzten Daten von Reardon [REA1990] vor.

Tab. 8.86 Parameter für Ca^{2+} - $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ - H_2O -Systeme unter Standardbedingungen

Pitzer-Parameter	Wert	Quelle
$\beta_0 \text{Ca}^{2+}$ - $\text{Al}(\text{OH})_4^-$	0,2145	[REA1990]
$\beta_1 \text{Ca}^{2+}$ - $\text{Al}(\text{OH})_4^-$	2,5300	
C Ca^{2+} - $\text{Al}(\text{OH})_4^-$	0	
ΨCa^{2+} -OH- $\text{Al}(\text{OH})_4^-$	0	
ΨCa^{2+} -Cl- $\text{Al}(\text{OH})_4^-$	0	
ΨCa^{2+} - CO_3^{2-} - $\text{Al}(\text{OH})_4^-$	0	
ΨCa^{2+} - SO_4^{2-} - $\text{Al}(\text{OH})_4^-$	0	
$\Psi \text{Al}(\text{OH})_4^-$ - Ca^{2+} - Na^+ / K^+ / Mg^{2+}	0	
θ Anion- $\text{Al}(\text{OH})_4^-$	Siehe Na^+ - $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ -Systeme (Tab. 8.84)	

8.4.2.3.1.6 Pitzerparameter zum System Mg^{2+} – $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ - OH^- - Cl^- - SO_4^{2-} - H_2O

Zu diesem System liegen nur die Daten von Reardon [REA1990] vor (Tab. 8.87).

Tab. 8.87 Parameter für Mg^{2+} - $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ - H_2O Systeme unter Standardbedingungen

Parameter	Wert	Quelle
$\beta_0 \text{Mg}^{2+}$ - $\text{Al}(\text{OH})_4^-$	0,2145	[REA1990]
$\beta_1 \text{Mg}^{2+}$ - $\text{Al}(\text{OH})_4^-$	2,5300	
C Mg^{2+} - $\text{Al}(\text{OH})_4^-$	0	
ΨMg^{2+} -OH- $\text{Al}(\text{OH})_4^-$	0	
ΨMg^{2+} -Cl- $\text{Al}(\text{OH})_4^-$	0	
ΨMg^{2+} - CO_3^{2-} - $\text{Al}(\text{OH})_4^-$	0	
ΨMg^{2+} - SO_4^{2-} - $\text{Al}(\text{OH})_4^-$	-0,0425	
$\Psi \text{Al}(\text{OH})_4^-$ - Mg^{2+} - Na^+ / K^+ / Ca^{2+}	0	
θ Anion- $\text{Al}(\text{OH})_4^-$	Siehe Na^+ - $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ -Systeme (Tab. 8.84)	

8.4.2.3.2 Oligomere Anionen

Oligomere Anionen wie z. B. $\text{Al}_2\text{O}(\text{OH})_6^{2-}$, $\text{Al}(\text{OH})_6^{3-}$, $\text{NaAl}_2\text{O}(\text{OH})_6^-$, $\text{Na}_2\text{Al}(\text{OH})_6^-$ treten gemäß Pokrovski und Helgeson [POK/HEL1995] nur ab einer Aluminat-Konzentration über 1,5 mol/kg und als dominierende Spezies bei sehr hohen Natriumhydroxid-Konzentrationen (> 5 Mol/L) auf. Bei niedrigeren NaOH-Konzentrationen erklären sie häufig geringfügige Unterschiede zwischen den berechneten und den experimentellen

Löslichkeiten. Dagegen liegt bei einer Aluminat-Konzentration von 6 mol/kg hauptsächlich das Dianion vor. Von Sipos et al. [SIP/HEF1998] werden darüber hinaus mehrere andere Spezies (darunter $\text{Al}_4(\text{OH})_{10}^{2-}$, $\text{Al}_5(\text{OH})_{12}^{3-}$, $\text{Al}_6(\text{OH})_{22}^{4-}$, $\text{Al}_7(\text{OH})_{16}^{5-}$) mit $\log(K)$ -Werten angegeben, die jedoch unsicher erscheinen (Tab. 8.88). Desweiteren scheinen sie nicht auf die Ionenstärke Null korrigiert zu sein. Weder von [MOL/CHR2006] noch von Park und Englezos [PAR/ENG1999] werden oligomere Anionen im Modell berücksichtigt. Bouzat und Philipponneau [BOU/PHI1991] modellieren Bayerprozess-Lösungen ($\text{Na-Al-C}_2\text{O}_4\text{-CO}_3\text{-SO}_4\text{-Cl-H}_2\text{O}$) bei 25, 40 und 60 °C. Sie verwenden dazu auch Ionenpaare wie NaSO_4^- , NaOH^0 , NaCO_3^- , NaCl^0 sowie Sulfatokomplexe des Aluminiums (siehe Tab. 8.88) und geben die bei 25 °C verwendeten $\log(K)$ -Werte dieser Spezies sowie weiterer Aluminatspezies an (umgerechnete Werte in Tab. 8.88). Zur Berechnung der Aktivitätskoeffizienten verwenden sie die Davis-Gleichung und begründen die Speziesvielfalt damit, dass, nicht publizierten Ergebnissen zufolge, ein vollständiges Modell auch für konzentriertere Lösungen⁴⁹ ($[\text{NaOH}] = 8 \text{ mol/L}$, $[\text{CO}_3^{2-}]_{\text{max}} = [\text{SO}_4^{2-}]_{\text{max}} = [\text{Cl}]_{\text{max}} = 0,4 \text{ mol/L}$, $([\text{Al}]/[\text{OH}])_{\text{max.}} = 0,6$) bessere Ergebnisse liefert. Bouzat und Philipponneau [BOU/PHI1991] modellieren mit ihrem Modell erfolgreich Gibbssit-Löslichkeitsdaten von Misra [MIS1970] bei 40 °C und 60 °C auf der Basis der Davis-Gleichung. Die für Aluminat relevanten Ergebnisse bei 25 °C werden jedoch nicht dargestellt, was vermutlich darauf beruht, dass, wie auch Li et al. [LI/LU2005] und Rosenberg und Healy [ROS/HEA1996] feststellen, für die Modellierung von Aluminatlösungen bei Temperaturen über 40 °C die Debye-Hückel-Gleichung⁵⁰ ausreicht, nicht jedoch für 25 °C. Von Johnston et al. [JOH/AGN2002] stammt eine RAMAN-spektroskopische Untersuchung, in der die Gleichgewichtskonstante der Bildungsreaktion des dimeren Anions aus dem (Mono-) Aluminat bestimmt wird.

⁴⁹ Anmerkung: Zwar entsprechen die $\log(K)$ -Werte der monomeren Al-Spezies den in mol/kg angegebenen Werten in der Literatur, jedoch verwenden die Autoren ausschließlich molare Angaben für ihre Experimente.

⁵⁰ modifiziert für das Hydroxid durch einen weiteren Term [BRO1973]

Tab. 8.88 Gemessene und zur Modellierung verwendete Log(β)-Werte weiterer Aluminate außer $\text{Al}(\text{OH})_4$

Spezies	q	r	[BOU/PHI1991]	[SIP/HEF1998]	[JOH/AGN2002]	Reaktion
$\text{Al}(\text{OH})_5^{2-}$			-43,085	-		$\text{Al}^{3+} + 5\text{H}_2\text{O} \rightarrow [\text{Al}(\text{OH})_5]^{2-} + 5\text{H}^+$
$\text{Al}(\text{OH})_6^{3-}$			-68,31	-		$\text{Al}^{3+} + 6\text{H}_2\text{O} \rightarrow [\text{Al}(\text{OH})_6]^{3-} + 6\text{H}^+$
$[\text{Al}_2(\text{OH})_6\text{O}]^{2-}$			-	-	0,97	$2\text{Al}(\text{OH})_4^- \rightarrow [\text{Al}_2(\text{OH})_6\text{O}]^{2-} + 2\text{H}_2\text{O}$
$\text{Al}_4(\text{OH})_{14}^{3-}$	4	2		-11,7		$q\text{Al}(\text{OH})_3 + r\text{H}^+ \rightleftharpoons [\text{Al}_q(\text{OH})_{3q-r}]^{r+} + r\text{H}_2\text{O}$
$\text{Al}_4(\text{OH})_{15}^{4-}$	4	3	-	-25,8		
$\text{Al}_5(\text{OH})_{18}^{3-}$	5	3	-	-21,5		
$\text{Al}_5(\text{OH})_{19}^{4-}$	5	4	-	-35,4		
$\text{Al}_6(\text{OH})_{14}^{5-}$	6	3	-	-17,0		
$\text{Al}_6(\text{OH})_{21}^{4-}$	6	4	-	-31,27		
$\text{Al}_6(\text{OH})_{22}^{5-}$	6	5	-	-45,1		
$\text{Al}_7(\text{OH})_{26}^{5-}$	7	5	-	-41,0		

log(K)-Werte auf Molaritäten beruhend statt Molalitäten!

8.4.2.3.3 Aluminat-Ionenpaare

Einen Hinweis auf die Wichtigkeit von Ionenpaaren in Natriumaluminatlösungen gibt Tossell [TOS1999], der basierend auf quantenchemischen Rechnungen die freie Bildungsenthalpie unter Standardbedingungen für die Aluminat-Dissoziation zu 7.118 J/mol bzw. $\log(K) = 1,247$ berechnet⁵¹. Gemäß Pokrovski und Helgeson [POK/HEL1995] führt die Bildung des Ionenpaares $\text{NaAl}(\text{OH})_4$ in Aluminatlösungen bereits zu beträchtlichen Abweichungen der mittels Debye-Hückel-Modell berechneten Kurve, wenn die Konzentration $[\text{NaOH}] > 0,5 \text{ mol/l}$ oder die Temperatur $T \geq 60 \text{ °C}$ und spielt somit eine nicht zu nachlässigende Rolle, wenn die Löslichkeit über weite Konzentrations- und Temperaturbereiche modelliert werden soll. Bei höheren Temperaturen nimmt die Ionenpaar-Konzentration dabei noch zu. Gemäß Diakonov et al.

⁵¹ Nicht angegeben, ob der Wert eine molale oder molare Größe ist, höchst wahrscheinlich molar.

[DIA/POK1996] ist der von Pokrovski et al. [POK/HEL1994] angegebene $\log(K) = 0,75$, also ähnlicher Größenordnung wie von Tossel [TOS1999] bei 25 °C, jedoch zu groß, sie wird auf einen Wert von $\log(K) = 0,1 \pm 0,2$ bei 25 °C korrigiert. Pokrovski und Helgeson [POK/HEL1994], die die Löslichkeitsdaten von Korund in KOH bzw. Gibbsit [POK/HEL1997] bei verschiedenen Drücken und Temperaturen auswerten, geben für das Ionenpaar Kaliumaluminat $\log(K)$ -Werte für den Bereich 25 bis 1000 °C an. Der $\log(K)$ -Wert von 1,34 gilt für die Dissoziation bei 25 °C:



Von Wesolowski [WES1992], der das Pitzermodell verwendet, wird die Ionenpaarbildung dagegen vernachlässigt.

8.4.2.3.4 Sulfatkomplexe

Da das hexäre System Sulfationen enthält, soll die Existenz von Sulfatkomplexen und Sulfatmineralen des Aluminiums erwähnt werden. Die $\log(K)$ -Werte, gemäß Sposito [SPO1995], der Sulfatkomplexe werden in Tab. 8.89 wiedergegeben. Sie sind jedoch als unsicher zu betrachten, da Mittelwerte zwischen deutlich unterschiedlichen Werten gebildet wurden (siehe Fußnote in Tab. 8.89). In Zementlösungen wird Sulfat als Gips ausgefällt, so dass dort diese Wechselwirkungen eine geringe Rolle spielen.

Tab. 8.89 Sulfato-Komplexe des Aluminiums bei 25 °C und I = 0 (gemäß [SPO1995])

Reaktion	Log(β)	Quelle
$\text{Al}^{3+} + \text{SO}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{Al}(\text{SO}_4)^+$	3,50 ^a 3,70 3,20 2,67 ^b	[SPO1995] [NIS/TSU1965], [BOU/PHI1991] ^b [RUD/SCH1991] [ARP/OUI1986]
$\text{Al}^{3+} + 2 \text{SO}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{Al}(\text{SO}_4)_2^-$	5,00 5,60 ^c	[SPO1995] [BOU/PHI1991]
$\text{Al}^{3+} + \text{OH}^- + \text{SO}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{Al}(\text{OH})\text{SO}_4$ Jurbanit	-17,8	[ARP/OUI1986]
$\text{K}^+ + 3 \text{Al}^{3+} + 6 \text{OH}^- + 2 \text{SO}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{KAl}_3(\text{OH})_6(\text{SO}_4)_2$ Alunit	-85,6	[ARP/OUI1986]
$\text{K}^+ + 3 \text{Al}^{3+} + 6 \text{OH}^- + \text{SO}_4^{2-} \rightleftharpoons$ $\text{Al}_4(\text{OH})_{10}(\text{SO}_4):5\text{H}_2\text{O}$ Basaluminit:	-117,8	[ARP/OUI1986]

a: in der Literatur wird $\log(K_1(\text{Al}(\text{SO}_4)^+)) = 3,2$ und $\log(K_1(\text{Al}(\text{SO}_4)^+)) = 3,7$ gefunden, davon wurde der Mittelwert gebildet.

b: Anwendung der Werte in Modellen.

c: $\log(K_1(\text{Al}(\text{SO}_4)^+)) = 3,7$ für $\text{Al}^{3+} + \text{SO}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{Al}(\text{SO}_4)^+$ und $\log(K_1(\text{Al}(\text{SO}_4)^-)) = 1,900$ für $\text{Al}(\text{SO}_4)^+ + \text{SO}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{Al}(\text{SO}_4)^-$

Reardon [REA1988] zeigt auf, dass die in der Literatur zur Sulfatkomplex-Bildung veröffentlichten Werte stark streuen. Während einige Werte zwischen $K_1(\text{AlSO}_4^+) = 1000$ und 2000 liegen [BEH/WEN1962] [KAL/KNO1970] wird von Stryker und Matijewic [STR/MAT1969] $K_1(\text{AlSO}_4^+) = 370$ bei 25 °C, von Nanda und Aditya [NAN/ADI1962] $K_1(\text{AlSO}_4^+) = 110$ bei 30 °C angegeben. Von Nishide und Tsuchiya [NIS/TSU1965] wird ein Wert von $K_1(\text{AlSO}_4^+) = 5400$ bei 25 °C angegeben, wobei Reardon [REA1988] jedoch Fehler bei der Ermittlung dieses auf Leitfähigkeitsmessungen beruhenden Wertes aufzeigt. Die Bildung verschiedener, definierter Aluminiumhydroxosulfate (siehe Tab. 8.87) ist gemäß Rudolph und Mason [RUD/MAS2001] der Grund für die Auflösung von Aluminiumhydroxid in Aluminiumsulfatlösungen und wird auch von Nordstrom [NOR1982] beobachtet.

8.4.2.4 Feste Aluminiumhydroxid-Phasen

8.4.2.4.1 Einleitung

Neben den mit Siliziumdioxid und anderen Elementen gebildeten, gesteinsbildenden Silikaten und Alumosilikaten, bildet Aluminium in Form verschiedener Hydroxide eigenständige Minerale in der Natur, unter anderem Gibbsit ($\text{Al}(\text{OH})_3$), Böhmit und Diaspor (jeweils $\text{AlO}(\text{OH})$), die zum Teil auch wichtige Bestandteile von Bauxit darstellen. Dieses wird im Rahmen des sogenannten "Bayer-Prozesses" zu synthetischem Gibbsit

aufgearbeitet, welches dann weiter zu Aluminium verarbeitet wird. Seltene Minerale ähnlicher Zusammensetzung aber anderer Modifikation und Stabilität als Gibbsit bzw. Böhmit sind Nordstrandit und Bayerit, die auch bei der industriellen Herstellung von Aluminiumhydroxid beobachtet wurden. Kristallisiertes Aluminiumoxid (Al_2O_3) bildet das Mineral Korund, welches vor allem in Form des Edelsteins Saphir bekannt ist. Es wird aber auch industriell hergestellt, da es aufgrund seiner Härte interessant ist (Härte nach Mohs = 9). Der Stabilitätsbereich dieser Phasen ist unterschiedlich. Während alle Phasen bei 25 °C stabil sind, wandeln sich die Aluminiumhydroxidmodifikationen bei höherer Temperatur in Modifikationen der Aluminiumoxidhydroxide (z. B. Gibbsit ab 80 °C in Böhmit) um. Bei sehr hohen Temperaturen (> 1000 °C) ist nur noch Korund stabil.

8.4.2.4.2 Überblick zu den $\log(K)$ -Werten der $\text{Al}(\text{OH})_3$ und $\text{AlO}(\text{OH})$ - Phasen

Tab. 8.90 fasst die aus der Literatur ermittelten Gleichgewichtskonstanten ($\log(K)$ -Werte) zusammen. Die Werte der einzelnen Autoren werden für die Phasen Gibbsit und Böhmit im Folgenden (Gibbsit: Kapitel 8.4.2.4.3, Böhmit: 8.4.2.4.4) diskutiert.

Tab. 8.90 Log(K)-Werte für Gibbsit, Böhmit u. Korund unter Standardbedingungen

Phase	-log(K)	Reaktion	Dauer [Tage]	Quelle
Unbehandelter Gibbsit	8 - 9	$Al^{3+} + 3H_2O \rightleftharpoons Al(OH)_3_{<cr>} + 3H^+$	-	[BOU/GRI1989]
	8,50		-	[FRI/PEE1962]
	8,235±0,05		240 ^a	[TUR/BRY1965]
	8,05		-	[BOU1981]
	8,02±0,03		487	[SU/HAR1994]
	7,97		-	[BAE/MES1976] in [HIT/MES1980]
	8,03		496	[SIN1974]
	7,97±0,05		1460	[KIT1966]
	7,98±0,05		4 ^b	[KIT1980]
7,89 (8,11)		≤ 31	[MAY/HEL1979] in [PAL/WES1992])	
HCl-behandelter Gibbsit	7,735		29-144	[PAL/WES1992]
			12 - 50	[WES/PAL1994]
			-	[POK/HEL1995]
			12- 50	[WES1992] (o.T.h.O.)
	7,647		12 - 50	[WES1992] (m.T.h.O.)
	7,55±0,055		-	[BLOWEA1982]
	7,76±0,14		15 - 49	[PER/KIT1988]
	8,02±0,03		485	[SU/HAR1994]
Böhmit	7,49±0,09	$Al^{3+} + 2H_2O \rightleftharpoons AlO(OH) + 3H^+$	27 - 42	[PER/KIT1988]
	7,64		0,5	[BÉN/PAL2001], [PAL/BEN2001]
	7,54		181	[SU/HAR1994]
	8,50 ^c		485	[SU/HAR1994]
	7,74 ^d		7	[BOU/KNA1993]
Korund	9,01	$Al^{3+} + 1,5H_2O \rightleftharpoons Al_2O_3_{<cr>} + 3H^+$	27 - 42	[PER/KIT1988]

o.T.h.O.: ohne Einsatz der Terme für elektrostatische WW höherer Ordnung

m.T.h.O.: mit Einsatz der Terme für elektrostatische WW höherer Ordnung (aktuell Normalfall)

a: ausgehend von Al- und Ca-chloridlösung und Ton wird nach 153 Tagen Gibbsit mittels XRD nachgewiesen.

b: Die verwendete "Immiscibel Displacement"-Methode (siehe Text) verkürzt die Gleichgewichtseinstellung.

c: Der Wert wurde in Gegenwart von Imagolith gefunden.

d: Das Ergebnis wurde aus den angegebenen Werten $\Delta_f G$ berechnet. Die Versuche erfolgten bei T =100-250 °C

8.4.2.4.3 Gibbsit

8.4.2.4.3.1 Löslichkeit von Gibbsit

Da Gibbsit als Referenzmaterial gewählt wurde, und somit den $\Delta_f G$ -Wert für das Aluminiumion maßgeblich bestimmt, kommt dem $\log(K)$ -Wert der Gibbsitlöslichkeit eine besondere Bedeutung zu. Die Löslichkeit von Gibbsit lässt sich durch folgende Gleichung darstellen:



Die Löslichkeit von Gibbsit bei 25 °C wurde sowohl in alkalischen Lösungen (u. a. Wood [WOO1908], Sprauer und Pearce [SPR/PEA1940], Kittle [KIT1931], [KUZ1952], [THO1955]) als auch in sauren (Heyrovsky [HEY1920], Thompson [THO1955], Turner und Brydon [TUR/BRY1965] Frink und Peech [FRI/PEE1962]), vielfach untersucht. Frink und Peech [FRI/PEE1962] ermitteln einen Wert $\log(K) = 8,50$. Aus den freien Bildungsenthalpien der Reaktionsteilnehmer (H_2O , Al^{3+} : CODATA [COX/WAG1989], $\text{Al(OH)}_3(\text{cr.})$: [HEM/ROB1978]) ergibt sich der Wert $\log(K) = 8,416$, der diesem etwa entspricht.

Bloom und Weaver [BLO/WEA1982] finden nach einer Behandlung von künstlichem Gibbsit mit HCl eine kleinere Löslichkeit und geben an, dass bei den früheren Arbeiten z. B. von Frink und Peech [FRI/PEE1962] die Löslichkeit durch eine sich auf den synthetischen Gibbsit-Körnern befindliche „reaktive Natrium haltige Schicht“ erhöht wurde. Einige Studien von May, Helmeke und Jackson [MAY/HEL1979], Sanjuan und Michard [SAN/MIC1987] und Bloom und Weaver [BLO/WEA1982] ließen zunächst vermuten, dass - je nach Kristallinität - im Wesentlichen drei unterschiedliche pH-Abhängigkeiten der Löslichkeit resultieren. Hemingway et al. [HEM/ROB1991] wiesen jedoch darauf hin, dass Frink und Peech [FRI/PEE1962] das gleiche Gibbsit-Material einsetzen und eine pH Abhängigkeitskurve erhalten, die diese drei pH-Abhängigkeiten schneidet. Demnach sollten Kristallinitätsunterschiede oder Korngrößen nicht der Grund für die unterschiedlichen Ergebnisse sein, wenngleich das gemäß der Diskussion von Park [PAR1972] beim Vergleich der Daten von Barany und Keller [BAR/KEL1961] und Kit-

trick [KIT1966] anhand der Beziehung zwischen Bildungsenthalpie und Korngröße nicht auszuschließen wäre⁵².

Gemäß Hemingway et al. [HEM/ROB1991] sollte auch die Säurebehandlung nicht der Grund für den höheren log(K)-Wert sein: Kittrick [KIT1966] und Singh [SIN1974] untersuchten unterschiedliche Gibbsit-Proben, erhielten jedoch ähnliche Löslichkeiten. Die Wirkung der von Bloom and Weaver [BLO/WEA1982] durchgeführten Säurebehandlung wird zwar gemäß Hemingway et al. [HEM/ROB1991] dadurch relativiert, dass May et al. [MAY/HEL1979] ebenso die Gibbsitprobe mehrfach mit deionisiertem Wasser aufschwemmten, so dass Natrium-Ionen von der Oberfläche entfernt werden sollten, jedoch wird das Ergebnis von May et al. [MAY/HEL1979] durch die Wirkung eines komplexierenden Puffers hervorgerufen und entfällt als Argument für eine höhere Löslichkeit.

Hemingway et al. [HEM/ROB1991] verweist dagegen auf mehrere Studien (u. a. Turner und Ross [TUR/ROS1970], Ross und Turner [ROS/TUR1971], Hsu und Bates [HSU/BAT1964]), die Hinweise auf eine inhibierende Wirkung von Chloridionen auf die Bildung von kristallinem Aluminiumhydroxid geben. Er zeigt auf, dass höhere Chloridkonzentrationen eine Übersättigung an Aluminiumhydroxid durch Oligomerbildung begünstigen⁵³. Dabei kann die Monomerenkonzentration nach 12 Tagen bis zu einer ersten Gleichgewichtseinstellung über 100 Tage konstant bleiben, ohne dass jedoch das Gleichgewicht erreicht ist. Erst nach über 300 Tagen sinkt der Anteil an polymeren Aluminiumionen auf Null und der Anteil monomerer Aluminiumionen steigt.

Ähnliches wird von Su und Harsh [SU/HAR1994], die das Gleichgewicht zwischen Gibbsit und Imagolit untersuchen, besonders bei hohen pH-Werten beobachtet, wobei die Aluminiumkonzentration zunächst ein scheinbares Gleichgewicht erreichte, dann 60 Tage konstant blieb und erst danach, in diesem Fall nach 485 Tagen, das Gleichgewicht erreichte. Erst dann ist der zur Bestimmung der Gleichgewichtskonstanten des Gibbsits notwendige Gleichgewichtszustand erreicht.

⁵² Die Differenz der freien Bildungsenthalpie zwischen zwei Materialien unterschiedlicher Korngröße ist gegeben durch: $\Delta G = \frac{2}{3} \cdot \frac{M\alpha\gamma}{\rho} \left(\frac{1}{d_2} - \frac{1}{d_1} \right)$ Mit M: Molmasse, ρ : Dichte, γ : Mittlere freie Oberflächenenergie; d:

Charakteristischer Partikeldurchmesser, α : Formfaktor: hexagonale Gibbsitkristalle $\alpha = 14$.

⁵³ Hemingway, Kittrick und Peryea widmen dieser Beobachtung eine Veröffentlichung, die das Phänomen feststellt, ohne jedoch zu diesem Zeitpunkt die Ursache erklären zu können [HEM/KIT1989].

Wesolowski et al. ([WES/PAL1994], [PAL/WES1993], [WES1992] etc.) behandeln ihre Proben entsprechend der Erkenntnisse von Bloom und Weaver [BLO/WEA1982]). So untersuchen Palmer und Wesolowski ([WES/PAL1994] Gibbsit in saurer Natriumchloridlösung, wobei sie eine Versuchsdauer von maximal 144 Tagen ansetzen. Pokrovski und Helgeson [POK/HEL1995] übernehmen die Auffassung, dass die Löslichkeitsänderung bei Säurebehandlung auf der Entfernung von reaktiven Natriumschichten beruht. Sie verwenden aufgrund des großen Datenmaterials ebenfalls den von Wesolowski und Palmer [WES/PAL1994] angegebenen Wert $\log(K) = -7,735$. Dies ist insofern nicht zu rechtfertigen, als dass dieser Wert bei der Pitzerbewertung unter Vernachlässigung der Terme Θ für elektrostatische Wechselwirkungen höherer Ordnung ermittelt wurde.

Die nach dem aktuellen Stand erfolgende Berechnung der Gleichgewichtskonstanten muss unter Einbeziehung dieser Terme erfolgen, was den Wert $\log(K) = -7,647$ ergibt. Trotz der weitgehenden Übernahme des Wertes $\log(K) = -7,735$ von Wesolowski et al. [WES/PAL1994] durch andere Autoren, stehen dessen Verwendung, neben dem beschriebenen rechnerischem Aspekt, weitere Beobachtungen von anderen Autoren entgegen, deren Aussagen denen von Hemingway et al. [HEM/ROB1991] ähneln.

So bestätigen Gustafsson et al. [GUS/BER2001] die Interpretation von Hemingway et al. [HEM/ROB1991]. Sie versuchen mit den Parametern von Nordstrom und May [NOR/MAY1995], die den Parametern von Wesolowski et al. [WES/PAL1994] sehr ähneln, die Auflösung von Aluminium in Sanden zu modellieren. Auf der Basis der Imago-lithuntersuchungen wird gezeigt, dass die Aluminiumhydroxidspezies einen $\log(K)$ -Wert von etwa 8,29 haben sollte. Auch Bourrie et al. [BOU/GRI1989] beobachten, ebenso wie Gustafsson et al. [GUS/BER2001], dass der $\log(K)$ -Wert von Gibbsit ungeeignet ist, um die Löslichkeit von Aluminiumspezies in natürlichen Gewässern zu modellieren, es wird ein Wert zwischen 8 und 9 vorgeschlagen⁵⁴. Es tritt zunächst eine Übersättigung unter Bildung polymerer Teilchen auf, erst bei langer Standzeit tritt Bildung von kristallinem Gibbsit im Gleichgewicht mit den monomeren Spezies ohne Anwesenheit von oligomeren Spezies auf. Daher wird von Gustafsson et al. [GUS/BER2001] die Anwesenheit einer leichter löslichen, möglicherweise feinkörnigeren weiteren Aluminiumphase vermutet⁵⁵.

⁵⁴ Ein Wert von -9 ist zu hoch, der Wert von Gibbsit (7,7) zu tief: Letzterer würde zu einer großen Übersättigung führen.

⁵⁵ Die kurze Versuchsdauer von nur 17 Tagen ist jedoch fragwürdig verglichen mit der von [SU/HAR1994].

Eine höhere Löslichkeit wird auch von Turner und Brydon [TUR/BRY1965] bei der Modellierung der Löslichkeit von Aluminiumhydroxid in Gegenwart von Montmorillonit beobachtet. Desweiteren finden Su und Harsh [SU/HAR1994] unter Anwendung von Versuchsdauern von 485 bis zu 864 Tagen bei Verwendung Säure behandelten Materials den gleichen Wert $\log(K) = 8,02 \pm 0,02$ wie Kittrick [KIT1966]. Daraus ziehen sie den Schluss, dass der Unterschied nicht auf der von Bloom und Weaver [BLO/WEA1982] angegebenen Problematik einer reaktiven - Natrium haltigen - Schicht auf den Gibbsit-Körnern beruht. Die Probencharakterisierung mittels Transmissions-elektronenmikroskopie (TEM) und Röntgendiffraktometrie (XRD) ergab außerdem weder die Existenz neuer Phasen noch eine Veränderung der existierenden. Sie stimmen daher der Interpretation von Hemingway et al. zu [HEM/ROB1991].

Wenngleich Su und Harsh [SU/HAR1994] bei der Untersuchung von Böhmit einen mit dem von Bénézeth und Palmer [BÉN/PAL2001] vergleichbaren Wert $\log(K) = 7,54$ erhalten, so weicht doch der in Gegenwart von Imagolith erhaltene Wert ($\log(K) = 8,54$) deutlich von diesem ab. Somit ist nicht sicher, dass der ermittelte $\log(K)$ -Wert von Gibbsit ($\log(K) = 8,0$) nicht durch die Anwesenheit von Imagolith in derselben Weise verfälscht ist. Dies mag auch die Ergebnisse von [GUS/BER2001] erklären, der Grund bleibt jedoch unklar.

Die Arbeit von Su und Harsh [SU/HAR1994] wird von Gustafsson [GUS/BER2001] insofern kritisiert, dass gemäß deren Rechnungen bei Su und Harsh [SU/HAR1994] Aluminiumhydroxid ausfallen müsste, Gustafsson et al. [GUS/BER2001] scheinen jedoch übersehen zu haben, dass Su und Harsh [SU/HAR1994] angeben, übersättigte Aluminiumhydroxidlösungen vorliegen zu haben. Eine Übersättigung kann natürlich nicht von einem Programm erfasst werden, dass auf Gleichgewichtsrechnungen angelegt ist. Desweiteren sind Versuche von 17 Tagen Dauer [GUS/BER2001] kaum mit den Versuchen über Zeiträume von 681 Tagen bei Su und Harsh [SU/HAR1994] zu vergleichen.

Interessant ist auch ein weiterer Vergleich mit den Ergebnissen von Kittrick ([KIT1980], [KIT1966] [PER/KIT1988]). Von Kittrick [KIT1980], der daneben auch Kaolinit und dessen Zersetzung untersucht, wurden die Gibbsitlöslichkeitsversuche nach der so-

nannten "Immiscible Displacement"-Methode⁵⁶ durchgeführt, die nur wenige Monate bis zur Einstellung des Gleichgewichts erfordert. Diese Versuche [KIT1980], sowie die normalen Versuche (20 ml Lösung auf 1 g Gibbsit), die als Langzeitstudien mehrere Jahre dauern [KIT1966], führen im Fall des nicht mit Säure behandelten Gibbsits zu praktisch gleichen Ergebnissen ($\log(K) = 8,0 \pm 0,03$).

Peryea und Kittrick [PER/KIT1988] setzen dagegen mit Säure behandelten Gibbsit sowie Böhmit und Korund ein und finden einen niedrigeren Wert $\log(K) = 7,70$ für Gibbsit. Auch sie verwenden die "Immiscible Displacement" -Methode, entsprechend beträgt die Versuchsdauer nur 50 Tage. Die mag zwar zur Einstellung eines Gleichgewichts ausreichen, aber wahrscheinlich nicht zum Abbau der Oligomeren. Von [PER/KIT1988] wird – anders als bei vielen früheren Veröffentlichungen ([KIT1980], [KIT1966], [FRI/PEE1962], [SIN1974]), bei denen komplexometrische Analysemethoden verwendet werden – die Gesamtkonzentration des Aluminiums mittels Atomadsorptionsspektroskopie bestimmt. Dies ist insofern besser, als dass es unklar ist, inwieweit Komplexbildner auch oligomere Spezies erfassen. Folgt man jedoch daraus, dass die maximale – für die Berechnung des Gibbsit-Ionenproduktes – heranzuziehende Aluminiumkonzentration diesen Wert nicht überschreiten kann, dann ist dieses nur bedingt richtig, denn es ist unklar, ob die sich unter Chlorid-Einfluss einstellende Al^{3+} -Monomerenkonzentration des Gibbsits durch Abbau der Oligomeren alleine entsteht oder nach deren Abbau noch wieder Al^{3+} durch Gibbsitauflösung entsteht. Der von Bloom und Weaver [BLO/WEA1982] aufgeführte Grund für die Säurebehandlung – die Entfernung "reaktiver Natriumschichten" – die bei künstlichem Gibbsit auftreten, der von [PER/KIT1988] als Argument übernommen wird, erscheint bei Korund und Böhmit wenig gerechtfertigt. Die Anwesenheit derartiger Natrium haltiger Schichten wird auch von Hemingway et al. [HEM/ROB1991] als unwahrscheinlicher Grund für die Löslichkeitsdifferenz eingestuft.

Von der experimentellen Problematik der Oligomerenbildung abgesehen, unterscheiden sich die Auswertungsverfahren bezüglich der Ermittlung der Aktivität und Konzentration der Aluminiumionen erheblich. Während von Palmer und Wesolowski [PAL/WES1992] eine Ionenstärkekorrektur bzw. Aktivitätskoeffizientenberechnung auf der Basis von Pitzerkoeffizienten⁵⁷ erfolgt, wird dieses sowohl von Peryea und Kittrick

⁵⁶ Bei diesen wird die wässrige Phase (0,8 bis 1 ml) mittels Zentrifuge durch eine schwerere organische Phase (CCl_4) aus der Festphase (1 g Gibbsit) verdrängt.

⁵⁷ Die entsprechenden Parameter wurden bereits im Kapitel 8.4.2.1.3 erwähnt und überprüft.

[PER/KIT1988] als auch von [KIT1980], [SIN1974] [SU/HAR1994] auf der Basis der Davis-Gleichung durchgeführt. Zur Berechnung der zu erwartenden Al^{3+} -Konzentration wird von Peryea und Kittrick [PER/KIT1988] ein – dem von Baes und Mesmer [BAE/MES1976] ähnelndes – Speziationsmodell (Tab. 8.75) verwendet, das jedoch nicht die Spezies $\text{Al}(\text{OH})_3$ einbezieht⁵⁸ und einen höheren $\log(K)$ -Wert (23,30) für die Aluminat-Spezies verwendet (Tab. 8.83), dagegen beschränken sich Singh [SIN1974] und Kittrick [KIT1980] auf die Korrektur der Al^{3+} -Konzentration unter Einbeziehung der $[\text{Al}(\text{OH})^{2+}]$ - Konzentration was bei den vorliegenden pH-Werten von 3 bis 4 allerdings ausreichend sein sollte.

Setzt man den Wert für $\Delta_f G$ von Gibbsit als durch den Wert von Hemingway und Robie [HEM/ROB1991] gegeben voraus, ermöglicht die Bestimmung der Gleichgewichtskonstanten der Gibbsitlöslichkeit im sauren Bereich die Berechnung der thermodynamischen Eigenschaften des Aluminiumions. Tab. 8.90 liefert einen Überblick über die für Gibbsit gemessenen Gleichgewichtskonstanten $\log(K)$ unter Standardbedingungen.

8.4.2.4.3.2 Thermodynamische Eigenschaften

Von Park [PAR1972] wird eine freie Bildungsenthalpie $\Delta_f G(\text{Gibbsit}) = -1.151.900 \text{ J/mol}$ auf der Basis der Literaturlauswertung von Wagman et al. [WAG/EVA1968] empfohlen, die unter anderem die Arbeiten von Shomate und Cook [SHO/COO1946], Michel [MIC1957] und Barany und Keller (Lösungskalorimetrie in Fluorwasserstoff) [BAR/KEL1961] verwendete. Robie et al. [HEM/ROB1978] zeigen, dass die Messungen von Barany und Keller [BAR/KEL1961] fehlerhaft sein müssen und bestimmen die freie Bildungsenthalpie von Gibbsit unter Verwendung unterschiedlicher Gibbsitproben⁵⁹ durch Auflösung in 20 % Fluorwasserstoff kalorimetrisch neu zu $\Delta_f G = 1.154.900 \pm 1.200 \text{ J/mol}$ ([HEM/ROB1978], [ROB/HEM1979]). Dieser Wert von [HEM/ROB1978] wird sowohl von Apps und Neill [APP/NEI1988] als auch von Pokrovski und Helgeson [POK/HEL1995] und Wesolowski [WES1992] übernommen und als Grundlage der Berechnung der thermodynamischen Eigenschaften anderer Spezies eingesetzt. Auch Königsberger et al. [KÖN/MAY2006] und Sposito [SPO1995] geben diesen Wert an. Die von May, Helmke und Jackson [MAY/HEL1979] bestimmte freie Bildungsenthalpie

⁵⁸ Es wird auf [SAN/MIC1987] verwiesen, die jedoch als Komplexbildner fungierenden Puffer verwendeten.

⁵⁹ Kein signifikanter Unterschied für eine Korngröße: 0,05 μm ..50 mm

$\Delta_f G = 1.155.500 \pm 300$ J/mol ist indirekt ebenfalls mit diesem Wert verknüpft, da neben dem von den Autoren ermittelten Ionenaktivitätsprodukt die freie Bildungsenthalpie von Al^{3+} aus Hemingway und Robie [HEM/ROB1978] eingesetzt wird. Dies gilt ebenso für Su und Harsh [SU/HAR1994], die im Rahmen einer Imagolith-Löslichkeitsuntersuchung bei etwa 500 Tagen Gleichgewichtseinstellungsdauer einen Wert von $\Delta_f G = 1.155.060 \pm 1.433$ J/mol erhalten. Peryea und Kittrick [PER/KIT1988] und Bloom und Weaver [BLO/WEA1982] erhalten höhere Werte von $1.156.700 \pm 1.600$ bzw. $1.157.720 \pm 1.420$ J/mol.

Von Robie et al. [HEM/ROB1978] wird desweiteren die Standardbildungsenthalpie von Gibbsit zu $\Delta_f H(\text{Gibbsit}) = 1.293.100 \pm 1.200$ J/mol bestimmt. Dieser Wert wird durch Chen, Xu und Hepler [CHE/XU1991] auf der Basis der Lösungswärme von Gibbsit in NaOH und durch Chen und Zeng [CHE/ZEN1996] auf der Basis der Enthalpieänderung bei der Umwandlung von Gibbsit in γ -Aluminiumoxid mittels eines TIAN-CAVET Wärmeflusskalorimeters durch das Ergebnis $\Delta_f H(\text{Gibbsit}) = 1293.150 \pm 1.200$ J/mol bestätigt.

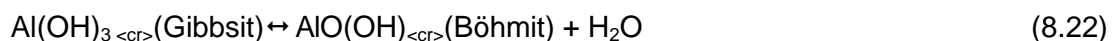
Die Standardbildungsentropie von Gibbsit aus den Elementen wird von Hemingway und Robie [HEM/ROB1978] zu $S^\circ = 68,7 \pm 0,14$ angegeben, von Chen, Xu und Hepler [CHE/XU1991] wird sie zu $S^\circ = 68,44 \pm 0,14$ angegeben.

Von Chen, Xu und Hepler [CHE/XU1991] wird die Standardwärmekapazität zu $S^\circ = 91,69$ J/K/mol ermittelt. Ein ähnlicher Wert von $S^\circ = 91,72$ J/K/mol wird von Hemingway, Robie und Kittrick [HEM/ROB1978] empfohlen.

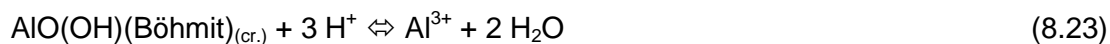
Von Königsberger et al. [KÖN/MAY2006] werden die Werte von [HEM/ROB1978] im Modell angewendet und von Sposito [SPO1995] als empfohlene Werte angegeben. Apps und Neill [APP/NEI1988], Pokrovski und Helgeson [POK/HEL1995] sowie Wesolowski [WES1992] verwenden sie für weitere Berechnungen.

8.4.2.4.4 Böhmit

Böhmit bildet sich gemäß der Reaktion



aus Gibbsit bereits ab 80 °C und ist bis etwa 400 °C stabil [BÉN/PAL1997], nach Abkühlung ist er, gemäß [WES1992], auch bei 25 °C stabil. Die Herstellung erfolgt entsprechend in der Regel durch hydrothermale Behandlung bei 200 – 400 °C aus Gibbsit. Auf der Basis der Dissoziationsreaktion nach Reaktion mit Säure ergibt sich



Für diese Reaktion wird im Folgenden die Gleichgewichtskonstante diskutiert.

8.4.2.4.4.1 Löslichkeit von Böhmit

Eine Übersicht zu den für Böhmit ermittelten Gleichgewichtskonstanten gemäß (8.23) gibt Tab. 8.90. Die von Peryea und Kittrick [PER/KIT1988] und Su und Harsh [SU/HAR1994] angegebenen, aus Löslichkeitsbestimmungen ermittelten $\log(K)$ -Werte liegen im Bereich von $\log(K) = 7,49$ bis $7,76$. Vergleicht man diese mit den $\log(K)$ -Werten von Gibbsit, zeigt sich, dass sie zum Teil im Fehlerbereich der für mit Säure behandeltem Gibbsit gefundenen Werte liegen ($\log(K) = 7,55$ bis $7,74$). Der Versuch die Umwandlung gemäß (8.22) thermodynamisch zu beschreiben, ist somit, trotz der Versuche mehrerer Autoren ([POK/HEL1995]⁶⁰, [PAL/BEN2001]⁶¹), nicht möglich, zumindest, wenn der für die Löslichkeit von säurebehandeltem Gibbsit angegebene $\log(K)$ -Wert von Wesolowski [WES1992] als den für Gibbsit allgemein gültigen Wert anerkennt. Entsprechend dem experimentellem Fehler weisen auch die thermodynamischen Standardgrößen im allgemeinen Fehler von über 1.000 J/mol auf, so dass es nicht möglich ist, den exothermen oder endothermen Charakter der Reaktion zu bestimmen, da je nach den verwendeten Werten freie Reaktionsenthalpien von $\Delta_r G = -3.000$ bis 3.000 J/mol resultieren. So ergibt sich aus dem Wert von Su und Harsh [SU/HAR1994] eine freie Reaktionsenthalpie von $\Delta_r G = -2.820$ J/mol. Mit $\Delta_f G(\text{Gibbsit}) = -1.154.900$ J/mol und dem Wert $\Delta_f G(\text{Wasser}) = -237.140,32$ J/mol folgt mit $\Delta_r G = -503$ J/mol als konsistenter Wert für Böhmit die freie Reaktionsenthalpie $\Delta_f G(\text{Böhmit}) = -918.263$ J/mol, welches mit dem von Hemingway, Robie und Kittrick [HEM/ROB1978] angegebenem Wert von -918.500 konsistent ist. Für die Umwandlung von Gibbsit nach

⁶⁰ Pokrovskii und Helgeson [POK/HEL1995] rechnen mit dem, gemäß den Autoren, konsistenten ΔG -Wert von May et al [MAY/HEL1979] den Wert $\log(K) = 0,56$ aus.

⁶¹ Palmer et al. [PAL/BEN2001] geben $\Delta_r G = -60$ J/mol für die Umwandlung an, wobei dieser Wert durch Extrapolation der Ergebnisse bei höheren Temperaturen gewonnen wird.

Böhmit⁶² ergibt sich daher der empfohlene Wert zu $\ln(K) = 0,203$ bzw. $\log(K)$ -Wert = 0,088. Der empfohlene Wert für die Bildung von Böhmit aus den Basisspezies ergibt sich daher zu $\log(K) = 0,088$.

8.4.2.4.4.2 Thermodynamische Eigenschaften

Von Hemingway, Robie und Kittrick [HEM/ROB1978] wird auf der Basis der freien Bildungsenthalpie des Aluminat-Ions für Böhmit eine freie Bildungsenthalpie von $\Delta_f G = -918.503$ J/mol ermittelt, der dem Wert von [POK/HEL1995] $\Delta_f G = -918.802$ J/mol und Diakonov [DIA/POK1996] $\Delta_f G = -918.400$ J/mol ähnelt. Von Hemingway, Robie und Kittrick [HEM/ROB1991] wird nahezu der gleiche Wert $\Delta_f G = -918.402$ J/mol ± 2.100 J/mol empfohlen. Dieser schließt insbesondere die von Apps et al. [APP/NEI1988] zu $\Delta_f G = -917.505$ J/mol, von Cox [COX1980] zu $\Delta_f G(\text{Böhmit}) = -917.800$ J/mol, von [PAL/WES1992] und [PAL/WES1993] ($\Delta_f G(\text{Böhmit}) = -917.500$ J/mol), von Kuyunku et al. [KUY/MAL1983] ($\Delta_f G(\text{Böhmit}) = -917.500$ J/mol) und Bourcier et al. [BOU/KNA1993] ($\Delta_f G(\text{Böhmit}) = -917.375$ J/mol) ermittelten Werte ein und wird hier empfohlen. Deutlich kleiner fallen dagegen die von Park [PAR1972] ($\Delta_f G(\text{Böhmit}) = -915.863$ J/mol) und Su und Harsh [SU/HAR1994] ($\Delta_f G(\text{Böhmit}) = -915.100$ J/mol) ermittelten Werte aus, die in diesem Konfidenzintervall nicht mehr erfasst werden.

Für die Bildungsenthalpie wird von Hemingway, Robie und Kittrick [HEM/ROB1978] auf der Basis der Bildungsenthalpie des Aluminat-Ions der Wert $\Delta_f H = -996.400 \pm 2.200$ J/mol empfohlen, der dem von Chen und Zeng [CHE/ZEN1996] ähnelt. Chen und Zeng [CHE/ZEN1996] ermitteln auf der Basis der Umwandlung von Böhmit $\text{AlO}(\text{OH})$ in γ -Aluminiumoxid (Al_2O_3) die Bildungsenthalpie von Böhmit zu $\Delta_f H = -996.100 \pm 1.300$ J/mol. Bourcier et al. [BOU/KNA1993] ermitteln einen etwas geringeren Wert von 995.373 J/mol.

Die Standardbildungsentropie von Böhmit aus den Elementen wird von Bourcier et al. [BOU/KNA1993] zu $S^\circ = 37,19 \pm 0,14$ J/K/mol ermittelt und von Robie und Hemingway [HEM/ROB1991] empfohlen. Dieser Wert wird auch von Pokrovski und Helgeson [POK/HEL1995] und Königsberger et al. [KÖN/MAY2006] verwendet und hier empfoh-

⁶² Für Böhmit wird $\log(K) = -7,647$. zugrunde gelegt.

len. Shoomate und Cook [SHO/COO1946] geben dagegen einen höheren Wert von 48,45 J/K/mol an.

Von Takahashi und Yamada [TAK/YAM1973] wird eine Standardwärmekapazität von $C_p = 65,65 \text{ J/mol/K}$ gefunden. Für die Standardwärmekapazität wird von Hemingway, Robie und Kittrick [HEM/ROB1978] der Wert von $C_p^\circ = 54,24 \text{ J/K/mol}$ empfohlen.

8.4.2.4.5 Zusammenfassung zu der Löslichkeitsproblematik bei Gibbsit

Die bei Behandlung mit Salzsäure beobachtete geringere Löslichkeit von Gibbsit aber auch von Böhmit bei niedrigen bis mittleren pH-Werten ($\text{pH} = 1,8$ bis $\text{pH} = 3,0$, $\text{pH} < 8$) ist möglicherweise die Folge einer zu kurzen Versuchsdauer. Im Gegensatz zu Experimenten mit Ton, bei denen eine Gleichgewichtseinstellung naturgemäß nach längeren Versuchsdauern erwartet wird, ist dieses bei Versuchen zur Gibbsitlöslichkeit nicht der Fall. Aus diesem Grunde sind die neueren Untersuchungen zur Gibbsitlöslichkeit ([WES/PAL1994], [PAL/WES1992]), die säurebehandelte Gibbsitproben verwenden, möglicherweise durch diese Problematik verfälscht. Es fällt auf, dass es zur Löslichkeit von mit Säure behandeltem Gibbsit keine einzige Langzeitstudie ähnlich der von Kittrick [KIT1966] gibt, die darüber entscheiden könnte, ob die Behauptung von Hemingway und Robie [HEM/ROB1991] stimmt.

Andererseits lässt sich aus den Versuchen mit Ton nicht auf die Versuche mit Gibbsit schließen – zumal für Böhmit in Gegenwart von Imagolith [SU/HAR1994] auch ein anderer $\log(K)$ -Wert gefunden wird. Desweiteren ist unklar, ob die langen Zeiträume von > 500 Tagen lediglich zur Gleichgewichtseinstellung der Lösung mit dem Ton oder auch mit dem Gibbsit notwendig sind. Die von Wesolowski et al. [PAL/WES1992] angesetzte Versuchsdauer von bis zu 144 Tagen sollte normalerweise ausreichend sein, aber letztlich ist das nicht beweisbar ohne einer Langzeitstudie von etwa 500 bis 700 Tagen. Desweiteren zeigt die vorliegende Literaturlauswertung, dass der von vielen Autoren zitierte Wert von May et al. [MAY/HEL1979] einzig auf der Erhöhung der Löslichkeit durch Komplexbildung mit dem Puffer beruht und somit als Argument entfällt.

Zur endgültigen Klärung dieser Frage wäre es sinnvoll, Löslichkeitsexperimente unter Verwendung verschiedener Gibbsitproben (sowohl künstlicher als auch natürlicher Gibbsit bzw. Böhmit, jeweils mit und ohne Säurebehandlung) durchzuführen, denen speziell im Falle der Säurebehandlung und bei Chlorid-Gehalt ebenfalls etwa 500 – 800 Tage zur Gleichgewichtseinstellung gegeben werden, idealerweise unter gleichzei-

tiger Verfolgung der Oligomerenkonzentration. Nur so kann entschieden werden, ob die zu niedrigen Löslichkeiten eine Folge der angegebenen Problematik sind oder das Ergebnis anderer Fehlerquellen.

Wie sich aus dem Kapitel 8.4.2.2 zu den oligomeren Spezies entnehmen lässt, gilt die Interpretation von Hemingway et al. [HEM/ROB1991] nur, wenn die Messung bei einem niedrigen pH-Wert im sauren oder neutralen bis leicht alkalischen Bereich durchgeführt wird. Dort würden demnach die Oligokationen als Chloride stabilisiert. Im stark alkalischen Bereich $\text{pH} \gg 9$ kann dieses Problem nicht auftreten, da dort oligomeren Kationen praktisch nicht mehr vorliegen und bei kleinen Aluminatkonzentrationen auch keine oligomeren Anionen. In Tab. 8.91 und Tab. 8.92 wird eine Übersicht zu den thermodynamischen Standardeigenschaften der Aluminiumphasen gegeben.

8.4.2.4.6 Übersicht zu den in der Literatur empfohlenen thermodynamischen Eigenschaften von Aluminiumphasen

Auf der Basis der vorhergehenden Ausführungen zu den thermodynamischen Eigenschaften der angegebenen Phasen werden in Tab. 8.91 die für die einzelnen Phasen empfohlenen Standardgrößen angegeben. Da die Daten von Hemingway et al. ([HEM/ROB1978], [HEM/ROB1991]) sich als sehr belastbar herausgestellt haben, wurden die Werte für die Minerale Diaspor und Korund, die insgesamt weniger bedeutsam und weniger häufig untersucht sind, mit in diese Zusammenfassung aufgenommen.

Tab. 8.91 In der Literatur empfohlene Werte für die thermodynamischen Eigenschaften von Aluminiumphasen unter Standardbedingungen

Phase	$\Delta_f G$ [J/mol]	Quelle	$\Delta_f H$ [J/mol]	Quelle	S° [J/mol/K]	Quelle	ΔC_p [J/mol/K]	Quelle
Gibbsit	-1.154.900	[HEM/ROB1977] [HEM/ROB1978], [HEM/ROB1991] [ROB/HEM1995]	-1.293.100	[HEM/ROB1977] [HEM/ROB1978] [HEM/ROB1991] [ROB/HEM1995]	68,44	[HEM/ROB1977] [POK/HEL1995]	91,7	[POK/HEL1995]
Böhmit	-918.400	[HEM/ROB1991] [ROB/HEM1995]	-996.398	[HEM/ROB1991] [ROB/HEM1995]	37,19	[HEM/ROB1978] [ROB/HEM1995]	54,24	[HEM/ROB1978],
Korund	-1.582.300	[HEM/ROB1978] [ROB/HEM1995]	-1.675.700	[HEM/ROB1978] [ROB/HEM1995]	50,92	[HEM/ROB1978] [ROB/HEM1995]	79,01	[SPO1995]
Diaspor	-922.700	[ROB/HEM1995]	-1.001.300	[ROB/HEM1995]	35,27	[HEM/ROB1978] [ROB/HEM1995]	53,1	[SPO1995]

Tab. 8.92 In der Literatur empfohlene Werte für die Gleichgewichtskonstanten (Log(K)-Werte) für Aluminiumphasen unter Standardbedingungen ($I = 0$)

Phase	Reaktion	Log(K)	Quelle
Gibbsit	$Al(OH)_3_{<cr>} + 3H^+ \leftrightarrow Al^{3+} + 3H_2O$	-8,02	[GUS/BER2001][SU/HAR1994]
Böhmit	$AlO(OH)_{<cr>} + 3H^+ \leftrightarrow Al^{3+} + 2H_2O$	-7,59	[SU/HAR1994][PAL/WES1992]
Korund	$Al_2O_3_{<cr>} + 3H^+ \leftrightarrow Al^{3+} + 2H_2O$	-9,0	[KIT1966]

8.4.2.5 Modellierung

Königsberger et al. [KÖN/MAY2006] geben keine $\log(K)$ -Werte an, jedoch die thermodynamischen Daten der im Modell verwendeten Spezies (Tab. 8.93). Desweiteren wird das Pitzerparameter-Modell von Wesolowski [WES1992] verwendet (Kapitel 8.4.2.3.1.3), die verwendeten Werte werden jedoch nicht angegeben.

Tab. 8.93 Thermodynamische Eigenschaften der Phasen und Spezies in dem Al – OH - H₂O- System von Königsberger et al [KÖN/MAY2006]

Spezies/Phase	$\Delta_f G$ [J/mol]	$\Delta_f H$ [kJ/mol]	S° [J/mol/K]	C_p° [J/K/mol]
Al(OH) _{3(cr)}	-1.154.910	-1.293.130	68,44	91,72
AlOOH _(cr)	-917.500	-995.500	37,19	54,24
Al(OH) ₄ ⁻	-1.305.640	-1500.645	111,24	97,35

Wie die Kapitel 8.4.2.2.1.2 und 8.4.2.3.1 zeigen, existieren mehrere Datensätze zu den $\log(K)$ -Werten der Spezies. Es fällt daher schwer, den geeignetsten Parametersatz zu wählen, sofern nicht einfach der neuste genommen wird. Von den angegebenen Parametersätzen ($\log(K)$ -Werte, Pitzer-Parameter) sollen die in Frage kommenden daher noch mal in Tab. 8.95 bis Tab. 8.97, zusammengestellt und diskutiert werden.

Tab. 8.94 Log(K)-Werte der Al-Spezies $[\text{Al}(\text{OH})_n(\text{H}_2\text{O})_{n-1}]^{(3-n)+}$ mit $n = 1$ bis 3

Modell	Log(β_n)				Quelle
	$\text{Al}(\text{OH})^{2+}$ 4 < pH < 5,5	$\text{Al}(\text{OH})_2^+$ 5,5 < pH < 8	$\text{Al}(\text{OH})_3^{(\text{aq})}$ 8 < pH < 10	$\text{Al}(\text{OH})_4^-$ pH > 9	
Al-Ionen1	-4,95	-10,54	-17,34	-22,87	[WES/PAL1994]
Al-Ionen2	-4,95	-10,73	-15,46	-22,78	[BÉN/PAL2001]
Al-Ionen3	-5,00	-10,10	-16,80	-22,99	[NOR/MAY1995]
Al-Ionen4	-4,97	-9,30	-15,00	-23,12	[BAE/MES1976] in [HIT/MES1980] [LIN1979] [BOU/PHI1991]
Al-Ionen5	-5,00	-10,21	-15,57	-22,93	[[CAS/DAN1993]]
Reardon	-	-	-	- ^a	Modell von [REA1990]

a: lediglich Wert $\log(K) = 0,9$ für die Gibbsitlöslichkeit im alkalischem Milieu (Tab. 8.95) gemäß Reaktion (8.16).

Die Datensätze von May et al. [MAY/HEL1979], die durch komplexierenden Puffer verfälscht wurden, werden nicht mit einbezogen, ebenso, die für höhere Ionenstärken geltenden [BRO/SYL1985], [CAS/DAN1993]. Bei dem von Nordstrom und May [NOR/MAY1995] angegebenen Datensatz handelt es sich Durchschnittswerte für jeden $\log(K)$ -Wert, die aus mehreren Literaturwerten ermittelt wurde. Dieser Parametersatz wurde versuchsweise getestet. Bei dem Modell von Reardon wird die Spezies Al^{3+} nicht einbezogen, sondern alles auf der Basis der Aluminat-Spezies berechnet. Er ist daher nicht mit den anderen Modellen vergleichbar.

Tab. 8.95 gibt die am besten abgesicherten $\log(K)$ -Werte für die in dieser Arbeit untersuchten Aluminiumphasen Gibbsit und Böhmit wieder. Solange der Grund für die unterschiedlichen Werte des $\log(K)$ -Wertes unklar ist, kann über den tatsächlichen $\log(K)$ -Wert von Gibbsit nicht entschieden werden.

Tab. 8.95 Log(K)-Werte für Gibbsit und Böhmit (I=0)

Phase	log(K)	Reaktion	Quelle
Unbehandelter Gibbsit	-8,02	$\text{Al}^{3+} + 3 \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Al}(\text{OH})_{3 <cr>} + 3\text{H}^+$	[SU/HAR1994] [KIT1980]
HCl behandelter Gibbsit	-7,74	$\text{Al}^{3+} + 3 \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Al}(\text{OH})_{3 <cr>} + 3\text{H}^+$	[PAL/WES1992] [WES1992]
Böhmit	-7,64	$\text{Al}^{3+} + 2 \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{AlO}(\text{OH})_{(cr)} + 3 \text{H}^+$	[PAL/BEN2001] [BÉN/PAL2001]

Zu der Aluminat-Spezies existieren in der Literatur zwei Pitzer-Parametersätze, die in Tab. 8.46 wiedergegeben sind.

Zusätzlich wurden die Daten einer Anzahl von Ionenpaaren ermittelt (Tab. 8.97), die gegebenenfalls verwendet werden sollten, falls sich dies für die Modellierung als notwendig erweist. Dabei sind die log(K)-Werte von Kalium- und Natriumaluminat mit relativ großen Fehlern [DIA/POK1996] behaftet, die einen gewissen Spielraum bei der Wahl der Größe des Wertes geben. Tab. 8.98 gibt eine Zusammenfassung der verwendeten Modelle mit den jeweils verwendeten log(K)-Werten der Aluminiumspezies.

Tab. 8.96 Pitzer-Parameter zu K⁺- und Na⁺-Aluminat-Systemen

Parameter	Quellen		
	[WES1992]	[REA1990] [FEL/RUS1994]	Diese Arbeit
$\beta_0 \text{Na}^+ \text{-Al(OH)}_4^-$	0,051	0,0454	0,051
$\beta_1 \text{Na}^+ \text{-Al(OH)}_4^-$	0,25	0,398	0,25
$C \text{Na}^+ \text{-Al(OH)}_4^-$	-0,0009	0	-0,0009
$\Psi \text{Na}^+ \text{-OH}^- \text{-Al(OH)}_4^-$	-0,0048	0	-0,0048
$\Psi \text{Na}^+ \text{-Cl}^- \text{-Al(OH)}_4^-$	-0,05526 ^d	-0,006	-0,05526 ^d
$\Psi \text{Na}^+ \text{-CO}_3^{2-} \text{-Al(OH)}_4^-$	-	0	0
$\Psi \text{Na}^+ \text{-SO}_4^{2-} \text{-Al(OH)}_4^-$	-	-0,0094	-0,0094
$\Psi \text{Al(OH)}_4^- \text{-Na}^+ \text{-K}^+$	-	0	0
$\Psi \text{Al(OH)}_4^- \text{-Na}^+ \text{-Ca}^{2+}$	-	0	0
$\Psi \text{Al(OH)}_4^- \text{-Na}^+ \text{-Mg}^{2+}$	-	0	0
$\Theta \text{OH}^- \text{-Al(OH)}_4^-$	0,01436	0	0
$\Theta \text{Cl}^- \text{-Al(OH)}_4^-$	-0,08565 ^d	-0,006	-0,006
$\Theta \text{CO}_3^{2-} \text{-Al(OH)}_4^-$	-	0	0
$\Theta \text{SO}_4^{2-} \text{-Al(OH)}_4^-$	-	0	0
$\beta_0 \text{K}^+ \text{-Al(OH)}_4^-$	0,094	-0,0003	0,094
$\beta_1 \text{K}^+ \text{-Al(OH)}_4^-$	0,32	0,1735	0,32
$C \text{K}^+ \text{-Al(OH)}_4^-$	-0,0012	0	-0,0012
$\Psi \text{K}^+ \text{-OH}^- \text{-Al(OH)}_4^-$	-0,0048	0	-0,0048
$\Psi \text{K}^+ \text{-Cl}^- \text{-Al(OH)}_4^-$	0	0	0
$\Psi \text{K}^+ \text{-SO}_4^{2-} \text{-Al(OH)}_4^-$	0?	-0,0677	-0,0677
$\Psi \text{K}^+ \text{-CO}_3^{2-} \text{-Al(OH)}_4^-$	0?	0	0
$\Psi \text{Al(OH)}_4^- \text{-K}^+ \text{-Na}^+$	0?	0	0
$\Psi \text{Al(OH)}_4^- \text{-K}^+ \text{-Ca}^{2+}$	0?	0	0
$\Psi \text{Al(OH)}_4^- \text{-K}^+ \text{-Mg}^{2+}$	0?	0	0

Tab. 8.97 Log(K)-Werte von neutralen Spezies im System $\text{Al(OH)}_4^- - \text{Na}^+ - \text{SO}_4^{2-} - \text{Cl}^- - \text{H}_2\text{O}$ bzw. $\text{Al(OH)}_4^- - \text{K}^+ - \text{SO}_4^{2-} - \text{Cl}^- - \text{H}_2\text{O}$

Spezies	Reaktion(1) (gemäß Quelle)	$\log(K(1))^c$		Reaktion(2) (Bildung: THEREDA-konform)	Log(K(2))
$\text{KAl(OH)}_4(\text{aq})$	$\text{K[Al(OH)}_4] \rightleftharpoons \text{K}^+ + \text{Al(OH)}_4^-$	1,34		$\text{K}^+ + \text{Al}^{3+} + 4\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{K[Al(OH)}_4] (\text{aq})$	$-\log(\beta_4)+1,34$
$\text{K-Cl}(\text{aq})$	$\text{KCl}(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{K}^+ + \text{Cl}^-$	-		$\text{K}^+ + \text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{KCl}(\text{aq})$	-
KCO_3^-	$\text{KCO}_3^- \rightleftharpoons \text{K}^+ + \text{CO}_3^{2-}$	-		$\text{K}^+ + \text{CO}_3^{2-} \rightleftharpoons \text{KCO}_3^-$	-
$\text{KOH}(\text{aq})$	$\text{KOH}(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{K}^+ + \text{OH}^-$	$0,90 \pm 0,20^a$		$\text{K}^+ + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{KOH}(\text{aq}) + \text{H}^+$	14,9950
KSO_4^-	$\text{KSO}_4^- \rightleftharpoons \text{K}^+ + \text{SO}_4^{2-}$	-0,96		$\text{K}^+ + \text{SO}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{KSO}_4^-$	-0,9600
$\text{NaAl(OH)}_4(\text{aq})$	$\text{Na[Al(OH)}_4] \rightleftharpoons \text{Na}^+ + \text{Al(OH)}_4^-$	-0,1		$\text{Na}^+ + \text{Al}^{3+} + 4\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Na[Al(OH)}_4] (\text{aq})$	$-\log(\beta_4)+0,1$
$\text{NaCl}(\text{aq})$	$\text{NaCl}(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{Na}^+ + \text{Cl}^-$	-0,006466		$\text{Na}^+ + \text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{NaCl}(\text{aq})$	0,0065
NaCO_3^-	$\text{NaCO}_3^- \rightleftharpoons \text{Na}^+ + \text{CO}_3^{2-}$	-0,001734		$\text{Na}^+ + \text{CO}_3^{2-} \rightleftharpoons \text{NaCO}_3^-$	0,0017
$\text{NaOH}(\text{aq})$	$\text{NaOH}(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{Na}^+ + \text{OH}^-$	$0,8013^a$		$\text{Na}^+ + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NaOH}(\text{aq}) + \text{H}^+$	-14,7963
NaSO_4^-	$\text{NaSO}_4^- \rightleftharpoons \text{Na}^+ + \text{SO}_4^{2-}$	-0,7		$\text{Na}^+ + \text{SO}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{NaSO}_4^-$	0,7000
Wasser	$\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{OH}^-$	-13,995			

Quelle: a: [POK/HEL1997], dagegen geben [SMI/MAR1976] und [BAE/MES1976] $\log(K) = 0,46$ an, b: [POK/HEL1995] c: außer anders angegeben in [SMI/MAR1976] [SIL/MAR1964]

Tab. 8.98 Modellkürzel und Erklärung

Bezeichnung	Parametersatz			
	Al-Ionen	log(K _G)	log(K _B)	Pitzer-P.
Modell_1	Al-Ionen1	7,74	7,59	[WES1992]
Modell_2	Al-Ionen2	7,74	7,64	
Modell_3	Al-Ionen3	7,74	7,64	[WES1992 ^a]
Modell_4	Al-Ionen4	-7,97	7,64	
Modell_5	Al-Ionen5	-8,01	7,64	
Modell_Reardon	-	-		[REA1990]

Zusatz	Bedeutung
(Kein Zusatz)	Alle Phasen unterdrückt
A	Arcanit unterdrückt
B	Böhmit unterdrückt
G	Gibbsit unterdrückt
M	Mirabilit unterdrückt

Log(K_G): Gibbsitbildungsreaktion (Kapitel 8.4.2.4.3.1)

log(K_B): Böhmitbildungsreaktion (Kapitel 8.4.2.4.4.1)

a: für diese Modelle wurde dasselbe Modell verwendet, da kein anderes zur Verfügung steht.

Auf der Basis der vorgestellten Modellparameter wurde versucht, Löslichkeitsdaten von Gibbsit bei 25 °C (Kapitel 8.4.2.5.1.1) und die Wasseraktivitätsdaten von Natriumaluminatlösungen (Kapitel 8.4.2.5.1.2 und 8.4.2.5.1.3) zu modellieren.

8.4.2.5.1.1 Gibbsit-Löslichkeit

Trotz der umfangreichen Literatur zur Löslichkeit von Gibbsit gibt es nur vergleichsweise wenige Daten bei 25 °C, da die Arbeiten häufig anwendungsorientiert für die Aluminiumindustrie erfolgen, die höhere Temperaturen einsetzt. Desweiteren sind die Phasen in vielen früheren Arbeiten schlecht charakterisiert. Bouzat und Philipponneau [BOU/PHI1991] modellieren Bayerprozess-Lösungen bei 25, 40 und 60 °C, sie geben jedoch neben den bei 25 °C verwendeten log(K)-Werten der wässrigen Spezies keine experimentellen Ergebnisse zur Gibbsit-Löslichkeit bei 25 °C an. Das Modell_1 (Tab. 8.98) wurde in EQ3/6 implementiert und Literaturdaten aus [BER/SZI1970] und [WES1992] als $\text{Log}([\text{OH}]/[\text{Al}(\text{OH})_4])$ mit den berechneten Werten verglichen (Abb. 8.95).

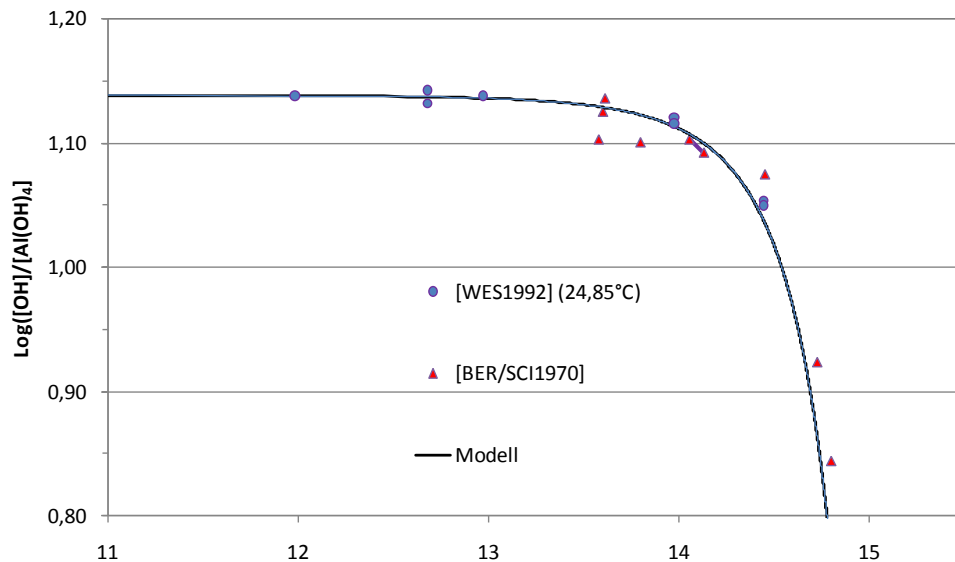


Abb. 8.95 Gibbsitlöslichkeit in NaOH in Abhängigkeit vom pH

Die Daten von Beresz und Szita [BER/SZI1970] streuen deutlich. Die Daten von Apps und Neill [APP/NEI1988] oder Apps et al. [APP1970] sind nicht konsistent mit den Daten von Wesolowski et al. [WES1992], was mit der Löslichkeitsproblematik beim Gibbsit zusammenhängen sollte. Es ergeben sich $-\text{Log}(Q)$ -Werte⁶³ aus den Daten von Apps et al. [APP/NEI1988] zwischen 0,80 und 1,00.

8.4.2.5.1.2 Modellierung von Wasseraktivitäten

Allgemein sind die in der Literatur verfügbaren Daten eher auf Löslichkeiten bei höheren Temperaturen beschränkt (z. B. [PAL/WES1992] [WES1992]), Wasseraktivitätsdaten für Aluminatlösungen gibt es bereits deutlich weniger [ZHO/CHE2003]. Für 25 °C konnten neben den Wasseraktivitätsdaten von Parks und Englezos [PAR/ENG1999], deren daraus gewonnene Parameter nicht brauchbar sind, keine Wasseraktivitäten bei 25 °C ermittelt werden. Königsberger et al. [KÖN/MAY2006] geben an, dass die osmotischen Koeffizienten bei 40 °C sehr gut reproduziert werden, machen jedoch keine Aussage zu Daten bei 25 °C. Zwar hat sich das von Park und Englezos [PAR/ENG1999] abgeleitete Modell nicht bewährt (siehe Kapitel 8.4.2.3.1.3), aber da

⁶³ Scheinbare $\text{log}(K)$ -Werte, also ohne Korrektur auf $I = 0$ M.

dies die einzigen in der Literatur verfügbaren Wasseraktivitätsdaten bei 25 °C sind, wurde versucht, diese zu modellieren⁶⁴.

Es wurden mehrere Modelle getestet, von denen die Parameter in Tab. 8.98 wiedergegeben sind. Tab. 8.99 gibt eine Übersicht über die mit den verschiedenen Modellen berechneten Wasseraktivitäten und Spezieskonzentrationen der ersten drei von Park und Englezos [PAR/ENG1999] isopiestic vermessenen Lösungen. In allen Fällen ergeben sich jeweils identische Wasseraktivitäten. Die durch das Modell_2 berechneten Wasseraktivitäten liegen im Allgemeinen etwas ($\Delta a_w = 0,0006$) unter den gemessenen Werten. Daher wird das Modell_2, welches den Versuch 1 am besten modelliert für die Modellierung sämtlicher Natriumaluminat-Lösungen von Park und Englezos [PAR/ENG1999] verwendet.

In Tab. 8.100 wurden sämtliche von Park und Englezos [PAR/ENG1999] vermessenen Lösungen mit dem Modell_2 modelliert. Dabei wurde die Fällung von Gibbsit und Böhmit unterdrückt. In 8 von 20 Experimenten wird eine Affinität A der Phasen $A > 0$ beobachtet, was auf die Fällung der entsprechenden Phase hindeutet. Dies bedeutet, dass das verwendete Modell die Löslichkeit der von Park und Englezos vermessenen Lösungen nur ungenügend beschreibt. Es fällt auf, dass in fast allen Fällen (Tab. 8.100) die 20-fache NaOH-Startkonzentration benötigt wird, um einen Niederschlag von Gibbsit oder Böhmit zu vermeiden. Unklar ist hier ob es sich vielleicht um übersättigte Lösungen handelte oder das Modell wirklich ungenaue Parameter enthält. Die durch das Modell_2 berechneten Wasseraktivitäten entsprechen ebensowenig den experimentellen Werten. Sie liegen etwas ($\Delta a_w = 0,0005$) bis deutlich ($\Delta a_w = 0,0067$) unter den gemessenen Werten. Dies deutet auf eine in der Realität geringere Ionenaktivität hin als es dem Modell entspricht, wobei die Lösungen mit den maximalen Abweichungen ($\Delta a_w = 0,0067$) offenbar nicht modelliert werden können. Die Lösungen, deren Modellierung entsprechend der Realität keinen Niederschlag liefert, wurden daher desweiteren unter Hinzunahme der Spezies Natriumaluminat gerechnet (Tab. 8.97). Bei einer Aluminatkonzentration von 0,05 mol/kg führt der von Diakonov und Pokrovski [DIA/POK1996] für Natriumaluminat angegebene $\log(K)$ -Wert zu einem Ionenpaaranteil von 38 bis 54 %. Dies führt bei dem System $\text{Na}^+ - [\text{Al}(\text{OH})_4]^- - \text{OH}^- - \text{H}_2\text{O}$ allgemein zu deutlich höheren Wasseraktivitäten bei den modellierten Werten (Tab. 8.101), wobei die

⁶⁴ Desweiteren ist anzumerken, dass auch die von [PAR/ENG1999], [PAR/ENG1998] angegebenen Wasseraktivitätsdaten von Natriumsilikat-Lösungen modelliert werden konnten (siehe Kapitel 8.4.3.4.2), weswegen das nicht auszuschließen ist.

Abweichungen auf teilweise etwa die Hälfte reduziert werden. Es wurde versucht, die experimentelle Wasseraktivität durch Variation des, gemäß Diakonov und Pokrovski [DIA/POK1996] mit etwa 100 % Fehler behafteten Wertes, weiter anzunähern; dies gelang jedoch nicht. Auf das Testen weiterer Ionenpaare ($\text{NaOH}_{(\text{aq})}$) wurde im Interesse der Datenbankkonsistenz verzichtet.

Tab. 8.99 Modellierung einiger Experimente von Parks und Englezos [PAR/ENG1999] durch verschiedene Modelle

[Par/Eng1999] experimentell							[Par/Eng1998]				Modellrechnungen									
Nr.	[Al]	[OH]	[Na ⁺]	[OH]	[Al(OH) ₄]	[Cl ⁻]	a _w	a _w	φ	φ	[OH]	[OH]	[Al(OH) ₄]	[Cl ⁻]	a _w	φ	pH	Modell	Boehm	Gibbsit
	Start	Start		Glgew.	(Glgew.)		exp.	ber.	exp.	ber.	Start	Glgew.	Glgew.		ber.	ber.				Affinität
1	0,0503	1,0063	1,0063	0,8051	0,0503	0,1509	0,9671	0,9671	0,9213	0,9222	1,0068	0,8055	0,0503	0,1510	0,9666	0,9366	13,73	1	-0,026	-0,196
											1,0058	0,8047	0,0503	0,1508	0,9666	0,9366	13,73	2	0,029	-0,121
											1,0058	0,8047	0,0503	0,1508	0,9666	0,9366	13,73	3	0,192	0,043
											1,0068	0,8055	0,0503	0,1510	0,9666	0,9366	13,73	4	0,370	-0,182
											1,0058	0,8047	0,0503	0,1508	0,9666	0,9366	13,73	5	0,111	-0,537
2	0,1031	1,0295	1,0295	0,6171	0,1031	0,3093	0,9670	0,9670	0,9054	0,9060	1,0302	0,6175	0,1032	0,3095	0,9661	0,9280	13,61	1	0,541	0,371
											1,0292	0,6169	0,1031	0,3092	0,9662	0,9280	13,61	2	0,596	0,446
											1,0292	0,6169	0,1031	0,3092	0,9662	0,9280	13,61	3	0,759	0,616
											1,0292	0,6169	0,1031	0,3092	0,9662	0,9280	13,61	4	0,937	0,466
											1,0292	0,6169	0,1031	0,3092	0,9662	0,9280	13,61	5	0,678	0,030
3	0,1524	1,0137	1,0137	0,4041	0,1524	0,4572	0,9676	0,9677	0,9008	0,8977	1,0142	0,4045	0,1524	0,4573	0,9670	0,9195	13,42	1	1,009	0,839
											1,0139	0,4042	0,1524	0,4573	0,9670	0,9195	13,42	2	1,064	0,915
											1,0139	0,4042	0,1524	0,4573	0,9670	0,9195	13,42	3	1,228	1,085
											1,0139	0,4042	0,1524	0,4573	0,9670	0,9195	13,42	4	1,405	0,935
											1,0139	0,4042	0,1524	0,4573	0,9670	0,9195	13,42	5	1,146	0,499

Konzentrationen in [mol/kg]
 exp. = experimentelle Daten
 Ns.: Niederschlag Gibbsit

Wasseraktivität a_w und osmotischer Koeffizient φ mit Einheit [1]
 ber. = berechnete Daten

Affinität in [kcal/mol]
 Start = Startkonzentration Glgew = Gleichgewichtskonzentration

Tab. 8.100 Modellierung der Ergebnisse von Parks und Englezos [PAR/ENG1999]

[Par/Eng1999] experimentell							[Par/Eng1998]					Modellrechnungen (Modell 1 ohne IP)							
Nr.	[Al] Start	[OH] Start	[Na ⁺]	[OH] Glgw.	[Al(OH) ₄] Glgw.	[Cl ⁻]	a _w exp.	a _w ber.	φ exp.	φ ber.	[OH] Start	[OH] Glgw.	[Al(OH) ₄] (Glgw.)	[Cl ⁻]	a _w ber.	φ ber.	pH	Boehmit [Affinität]	Gibbsit [Affinität]
1	0,0503	1,0063	1,0063	0,8051	0,0503	0,1509	0,9671	0,9671	0,9213	0,9222	1,0068	0,8055	0,0503	0,1510	0,9666	0,9366	13,73	-0,0259	-0,1961
2	0,1031	1,0295	1,0295	0,6171	0,1031	0,3093	0,9670	0,9670	0,9054	0,9060	1,0302	0,6175	0,1032	0,3095	0,9661	0,9280	13,61	0,5411	0,3707
3	0,1524	1,0137	1,0137	0,4041	0,1524	0,4572	0,9676	0,9677	0,9008	0,8977	1,0142	0,4045	0,1524	0,4573	0,9670	0,9195	13,42	1,0092	0,8392
4	0,0998	1,9935	1,9935	1,5943	0,0998	0,2994	0,9334	0,9331	0,9590	0,9635	1,9942	1,5949	0,0998	0,2994	0,9314	0,9892	14,06	-0,0669	-0,2591
5	0,1478	2,9569	2,9569	2,3657	0,1478	0,4434	0,8972	0,8970	1,0187	1,0199	2,9562	2,3652	0,1478	0,4433	0,8936	1,0557	14,29	-0,1259	-0,3426
6	0,1503	1,9982	1,9982	1,3970	0,1503	0,4509	0,9247	0,9245	1,0876	1,0904	1,9991	1,3977	0,1504	0,4511	0,9320	0,9778	13,99	0,2354	0,0436
7	0,2008	2,0062	2,0062	1,2030	0,2008	0,6024	0,9339	0,9344	0,9454	0,9392	2,0058	1,2028	0,2008	0,6023	0,9325	0,9671	13,92	0,4768	0,2853
8	0,2518	2,0148	2,0148	1,0076	0,2518	0,7554	0,9342	0,9342	0,9370	0,9373	2,0148	1,0076	0,2518	0,7554	0,9329	0,9571	13,84	0,6967	0,5054
9	0,3027	2,0144	2,0144	0,8036	0,3027	0,9081	0,9343	0,9339	0,9359	0,9417	2,0128	0,8030	0,3025	0,9074	0,9336	0,9471	13,73	0,9212	0,7305
10	0,0982	2,9497	2,9497	2,5569	0,0982	0,2946	0,8961	0,8954	1,0327	1,0397	2,9505	2,5576	0,0982	0,2947	0,8926	1,0689	14,33	-0,3918	-0,6092
11	0,1480	2,9598	2,9598	2,3678	0,1480	0,4440	0,8971	0,8969	1,0178	1,0200	2,9591	2,3672	0,1480	0,4439	0,8935	1,0559	14,29	-0,1258	-0,3426
12	0,1977	2,9630	2,9630	2,1722	0,1977	0,5931	0,8977	0,8982	1,0106	1,0058	2,9635	2,1725	0,1977	0,5932	0,8946	1,0428	14,24	0,0744	-0,1416
13	0,2504	2,9934	2,9934	1,9918	0,2504	0,7512	0,8974	0,8979	1,0032	0,9990	2,9939	1,9921	0,2504	0,7513	0,8947	1,0316	14,20	0,2406	0,0246
14	0,2993	2,9774	2,9774	1,7802	0,2993	0,8979	0,8987	0,8987	0,9958	0,9954	2,9762	1,7795	0,2992	0,8975	0,8966	1,0177	14,14	0,3921	0,1774
15	0,0967	3,8681	3,8681	3,4813	0,0967	0,2901	0,8554	0,8441	1,1206	1,2164	3,8698	3,4828	0,0967	0,2902	0,8508	1,1588	14,54	-0,6245	-0,8703
16	0,1483	3,9517	3,9517	3,3585	0,1483	0,4449	0,8543	0,8539	1,1062	1,1092	3,9506	3,3576	0,1483	0,4448	0,8489	1,1510	14,52	-0,3810	-0,6281
17	0,1976	3,9513	3,9513	3,1609	0,1976	0,5928	0,8565	0,8562	1,0878	1,0904	3,9520	3,1614	0,1976	0,5929	0,8507	1,1358	14,48	-0,2011	-0,4470
18	0,2473	3,9452	3,9452	2,9560	0,2473	0,7419	0,8571	0,8581	1,0844	1,0765	3,9453	2,9561	0,2473	0,7419	0,8528	1,1200	14,44	-0,0543	-0,2987
19	0,2926	3,8941	3,8941	2,7237	0,2926	0,8778	0,8605	0,8612	1,0705	1,0650	3,8934	2,7232	0,2926	0,8777	0,8568	1,1014	14,40	0,0734	-0,1682
20	0,3464	3,9492	3,9492	2,5636	0,3464	1,0392	0,8599	0,8591	1,0606	1,0670	3,9496	2,5638	0,3464	1,0393	0,8562	1,0910	14,36	0,1773	-0,0648

Konzentrationen in [mol/kg]

Wasseraktivität a_w und osmotischer Koeffizient φ mit Einheit [1]

Affinität in [kcal/mol]

exp. = experimentelle Daten

ber. = berechnete Daten

Start = Startkonzentration Glgw = Gleichgewichtskonzentration

Ns.: Niederschlag Gibbsit

Tab. 8.101 Modellierung der Wasseraktivitäten der Lösungen ohne Niederschlag von Park und Englezos [PAR/ENG1999] unter Verwendung von Modell_2 mit Natriumaluminat-Ionenpaar

[Par/Eng1999] experimentell							[Par/Eng1998]				Modellrechnungen (Modell 1 mit IP)							
Nr.	[Al] Start	[OH] Start	[Na ⁺]	[OH] Glgew.	[Al(OH) ₄]	[Cl ⁻]	a _w exp.	a _w ber.	φ exp.	φ ber.	[OH] Start	[OH] (Glgew.)	[Al(OH) ₄]	[Cl ⁻]	a _w ber.	φ ber.	pH	Δa _w
1	0,0503	1,0063	1,0063	0,8051	0,0503	0,1509	0,9671	0,9671	0,9213	0,9222	1,0063	0,8051	0,0503	0,1509	0,9669	0,9369	13,73	0,0003
4	0,0998	1,9935	1,9935	1,5943	0,0998	0,2994	0,9334	0,9331	0,9590	0,9635	1,9942	1,5949	0,0998	0,2994	0,9323	0,9884	14,06	0,0012
5	0,1478	2,9569	2,9569	2,3657	0,1478	0,4434	0,8972	0,8970	1,0187	1,0199	2,9562	2,3652	0,1478	0,4433	0,8954	1,0529	14,28	0,0017
10	0,0982	2,9497	2,9497	2,5569	0,0982	0,2946	0,8961	0,8954	1,0327	1,0397	2,9505	2,5576	0,0982	0,2947	0,8939	1,0664	14,32	0,0022
11	0,1480	2,9598	2,9598	2,3678	0,1480	0,4440	0,8971	0,8969	1,0178	1,0200	2,9591	2,3718	0,1482	0,4447	0,8951	1,0535	14,28	0,0021
15	0,0967	3,8681	3,8681	3,4813	0,0967	0,2901	0,8554	0,8441	1,1206	1,2164	3,8698	3,4828	0,0967	0,2902	0,8525	1,1549	14,53	0,0029
16	0,1483	3,9517	3,9517	3,3585	0,1483	0,4449	0,8543	0,8539	1,1062	1,1092	3,9506	3,3478	0,1478	0,4435	0,8518	1,1449	14,51	0,0025
17	0,1976	3,9513	3,9513	3,1609	0,1976	0,5928	0,8565	0,8562	1,0878	1,0904	3,9520	3,1614	0,1976	0,5929	0,8536	1,1304	14,47	0,0029

490

Konzentrationen in [mol/kg] Wasseraktivität a_w und osmotischer Koeffizient φ mit Einheit [1] Affinität in [kcal/mol]
exp. = experimentelle Daten ber. = berechnete Daten Start = Startkonzentration Glgew = Gleichgewichtskonzentration
Ns.: Niederschlag Gibbsit

8.4.2.5.1.3 Anwendung auf die Ergebnisdaten des SiAl-Projektes

Um auszuschließen, dass die experimentellen Ergebnisse von [PAR/ENG1999] systematische, experimentelle Fehler aufweisen, wurde ebenfalls die Modellierung von selbst durchgeführten isopiastischen Messungen versucht. Dabei handelt es sich um Lösungen verschiedener Aluminat-Konzentration in KOH sowie NaOH-Lösungen ([MEY2006]: SiAl-Projekt⁶⁵), die für eine Pitzer-Studie wegen teilweiser Al(OH)₃-Fällung⁶⁶ nicht in Frage kamen. Desweiteren wurden die erhaltenen Wasseraktivitäten und Fällungen mit den Ergebnissen der Modellierung verglichen. Standardmäßig wurde in allen Fällen die Ausfällung der möglichen Festphasen (Mirabilit (Na₂SO₄·10H₂O), Arcanit (K₂SO₄), Böhmit, Gibbsit) unterdrückt, andernfalls wird dies angegeben durch einen entsprechenden Zusatz. Da Böhmit bei 25 °C nicht zu entstehen vermag, wird eine eventuell modellierte Fällung nicht weiter betrachtet.

8.4.2.5.1.3.1 Das System Na⁺ - Cl⁻ - Al(OH)₄⁻ - SO₄²⁻ - H₂O

Aufgrund der in der Literatur verfügbaren, insgesamt hohen Anzahl an Daten wurden nur wenige isopiastische Messungen mit Natriumaluminatlösungen gemacht, die alle etwa eine Konzentration von 0,05 mol/kg Natriumaluminat aufweisen. Die Modellierung der Wasseraktivitäten dieser Natriumaluminatlösungen ohne weitere Zusätze (Tab. 8.102: Messergebnisse 1 – 5) mittels der 5 ausgewählten Modelle gelingt etwa gleich gut. Daher wird das aktuellste Modell 1 von Bénézéth et al. [BÉN/PAL2001] für die weiteren Modellierungen gewählt, das auch die beste Modellierung der Lösungen von Park und Englezos [PAR/ENG1999] (bei einer ähnlichen Konzentration) geliefert hat (Kapitel 8.4.2.5.1.2). Bei den kleinsten Konzentrationen des 1. und 6. Messpunktes von [Al(OH)₄]⁻ = 0,0508 mol/kg bzw. [Al(OH)₄]⁻ = 0,0541 mol/kg wird mit dem Modell 1 eine Wasseraktivität von 0,9651 bzw. 0,9652 statt 0,9658 berechnet ($\Delta a_w = -0,0007$), d. h. die Lösungen können befriedigend modelliert werden. Bei den weiteren Messergebnissen 8 bis 11 entsprechen die Modellierungsergebnisse der Wasseraktivitäten von $a_w = 0,9656$ bis $a_w = 0,9659$ der - in diesem Fall Sulfat haltigen Natriumaluminatlösungen - sehr genau ($\Delta a_w = 10^{-4}$) der experimentell ermittelten Wasseraktivität von

⁶⁵ GRS-Projekt SiAl 770395, BMBF, FKZ 02C0912.

⁶⁶ Eine Bestimmung der Phase mittels XRD kam aufgrund der geringen Mengen jedoch nicht in Frage.

$a_w = 0,9658$. Dies entspricht den Aussagen von Königsberger et al. [KÖN/MAY2006], die, wie in diesem Modell, die ternären Parameter für Sulfat-Wechselwirkungen Null setzen. Die Modellierungsergebnisse Nr. 12 und 13 mit den höheren Aluminium und Sulfatgehalten weichen dagegen etwa so stark ($\Delta a_w = 8 \cdot 10^{-4}$) von der experimentellen Wasseraktivität ($a_w = 0,9658$) ab, wie die Natriumaluminatlösungen ohne Sulfatzugabe ($a_w = 0,9665$).

Bei den Modellierungen zu den Lösungen mit der Wasseraktivität $a_w = 0,9663$ (Tab. 8.102: Fortsetzung) ergibt sich ein ähnliches Bild: Die Lösungen ohne Sulfatzusatz (Messungen 13 und 14) weisen etwas niedrigere Wasseraktivitäten auf ($\Delta a_w = -0,0004$), die weiteren mit Sulfatzusatz (Messungen 15 bis 18) ergeben nahezu die exakte experimentelle Wasseraktivität von $a_w = 0,9663$, während die Wasseraktivitäten der letzten Messpunkte (Nr. 20 und 21) deutlich höher liegen ($\Delta a_w = 0,0007$).

Die modellierten Wasseraktivitäten (0,9119 bis 0,9242) der Messungen 22 bis 28 liegen deutlich niedriger als die experimentelle Wasseraktivität von $a_w = 0,9280$ ($\Delta a_w = -0,0140$ bis $-0,0040$). Dagegen liegen die modellierten Wasseraktivitäten (0,9305 bis 0,9482) der Messungen 21 bis 27 deutlich über der experimentellen Wasseraktivität von $a_w = 0,9124$ ($\Delta a_w = 0,0040$ bis $0,0160$). Beide Versuchsreihen können nicht modelliert werden.

In weitgehender Übereinstimmung erfolgt bei den Messungen 14 bis 21 – entsprechend der Affinitätswerte über Null – auch experimentell eine Niederschlagsbildung. Andererseits wird diese bei den Messungen 22 bis 34 nicht beobachtet, obwohl sie auch in vielen dieser Fälle durch die Modellierung vorausgesagt wird.

Die Ergebnisse sprechen dafür, dass das System $\text{Na}^+ - \text{Al}(\text{OH})_4^- - \text{OH}^- - \text{SO}_4^{2-} - \text{Cl}^-$ bei kleinen Aluminium- (0,05 – 0,17 mol/kg), Chlorid- (0,20 – 0,50 mol/kg) und Sulfat-Konzentrationen (SO_4^{2-} 0,04 – 0,091 mol/kg: Punkte 8 bis 12) und einem großen Alkaliüberschuss (20x) modellierbar ist, jedoch für höhere Sulfat-Konzentrationen (0,20 – 1,20 mol/kg Sulfat: Messungen Nr. 22 bis 34) noch Parameter fehlen. Auch die Löslichkeit wird nicht vollständig beherrscht, da die berechneten Affinitäten nur teilweise mit einer tatsächlich beobachteten Fällung einhergehen.

8.4.2.5.1.3.2 Das System $K^+ - Cl^- - Al(OH)_4^- - SO_4^{2-} - H_2O$

Die Modellierung der Messung 1 bei einer Aluminatkonzentration von $[Al(OH)_4^-] = 0,0543 \text{ mol/kg}$ – ohne Zusatz von Sulfat – mit den 5 verschiedenen Modellen (siehe Kaliumaluminat-Systeme ohne Sulfatzusatz: Tab. 8.103: Nr. 1 bis 5) ergibt dieselbe Wasseraktivität von $a_w = 0,9676$. Damit ist sie in allen Fällen deutlich höher als die experimentelle Wasseraktivität von 0,9658. Bei den Messungen 6 bis 8 liegt sie jeweils noch etwas höher ($a_w = 0,9678$). Interessant ist hier, dass bei Zulassen einer Gibbsit-Fällung bei der Modellierung zu Messung 9 die modellierte – zu hohe – Wasseraktivität von $a_w = 0,9682$ (fett hervorgehoben) exakt auf den Wert $a_w = 0,9678$ der anderen Messungen (Nr. 6 bis 8, sowie 10) fällt. Dies wird auch bei der Messung der Lösungen 17 und 22 beobachtet, deren modellierte Wasseraktivitäten nach Zulassen der Fällung von Gibbsit – entsprechend der beobachteten Niederschlagsbildung – von $a_w = 0,9380$ auf $a_w = 0,9372$ bzw. von $a_w = 0,9376$ auf $a_w = 0,9369$ fallen. In beiden Fällen liegen die mit dem Modell berechneten Wasseraktivitäten (Lösungen 15 bis 18 bzw. Lösungen 19 bis 23) der mit Phasenunterdrückung berechneten Lösungen ohne Niederschlagsbildung bei durchschnittlich etwa $a_w = 0,9372$ bzw. $a_w = 0,9371$. Die berechneten Werte sind ähnlich, liegen jedoch deutlich höher als die experimentell ermittelten von 0,9280 bzw. 0,9124. Dasselbe gilt für die modellierten Wasseraktivitäten (durchschnittlich $a_w = 0,9683$) der Lösungen 11 bis 14, deren experimentelle Wasseraktivität $a_w = 0,9663$ deutlich niedriger ist.

Kaliumaluminatlösungen können mit dem Parametersatz von Wesolowski [WES1992] nur schlecht modelliert werden, die Wasseraktivitäten sind stets deutlich höher als die experimentell ermittelten Werte (Messungen 6 bis 10: $\Delta a_w = 0,0020$, Messungen 11 bis 14: $\Delta a_w = 0,0020$, Messungen 15 bis 18: $\Delta a_w = 0,100$; $\Delta a_w = 0,0020$). Dies spricht dafür, dass weitere Pitzerparameter fehlen oder die vorhandenen fehlerhaft sind.

Auch im Falle der modellierten Wasseraktivitäten der Sulfat haltigen Kaliumaluminat-Systeme (Ergebnisse: Tab. 8.104) ähneln sich die berechneten Werte der Lösungen, deren experimentelle Wasseraktivität experimentell identisch ist, soweit nicht eine Niederschlagsbildung aufgetreten ist. Jedoch ist die Mehrzahl der modellierten Wasseraktivitäten (1 bis 14) deutlich kleiner ($\Delta a_w = 0,0100$) als die experimentell beobachtete. Es fällt auf, dass die modellierten Wasseraktivitäten der Lösungen 15 bis 19 mit der experimentell ermittelten Wasseraktivität $a_w = 0,9289$ sich dem experimentellem Wert annähern, obwohl teilweise relativ hohe KOH- und mittlere Sulfatkonzentrationen vorliegen.

Tab. 8.102 Modellierung von Natriumaluminatlösungen

Experimentell					* Modellrechnungen*													
Nr.	[AlCl ₃]	[NaOH] Start	[SO ₄ ²⁻]	[Cl ⁻]	a _w exp	[Na ⁺]	Fällg.	[NaOH] Start	[OH] Glgew	[Al(OH) ₄ ⁻] Glgew	[Cl ⁻]	aw ber.	φ ber.	pH	B [Aff.]	G [Aff.]	M [Aff.]	Modell
1	0,0508	1,0476	-	0,152	0,9659	1,0476		1,0491	0,8458	0,0508	0,1525	0,9651	0,9387	13,76	-0,05	-0,22	-	1
2								1,0481	0,8449	0,0508	0,1524	0,9652	0,9387	13,75	0,00	-0,15	-	2
3								1,0481	0,8449	0,0508	0,1524	0,9652	0,9387	13,75	0,17	0,02	-	3
4								1,0481	0,8449	0,0508	0,1524	0,9652	0,9387	13,75	0,35	-0,13	-	4
5								1,0481	0,8449	0,0508	0,1524	0,9652	0,9387	13,75	0,09	-0,56	-	5
6	0,0542	1,0484	-	0,1625		1,0484		1,0485	0,8318	0,0542	0,1625	0,9652	0,9380	13,75	0,00	-0,17	-	1
7	0,1250	1,0014	0,0432	0,3750		1,0877		1,0006	0,5016	0,1250	0,3751	0,9657	0,9100	13,51	0,77	0,60	-2,37	
8	0,1219	1,0003	0,0434	0,3656		1,0871		1,0021	0,5156	0,1219	0,3657	0,9656	0,9105	13,52	0,74	0,57	-2,36	
9	0,1526	1,0030	0,0399	0,4577		1,0827	N	1,0020	0,3928	0,1526	0,4578	0,9659	0,9071	13,40	1,02	0,85	-2,42	
10	0,1506	0,9990	0,0434	0,4517		1,0858		0,9975	0,3968	0,1506	0,4516	0,9659	0,9061	13,40	1,01	0,84	-2,37	
11	0,1781	0,9339	0,0908	0,5344		1,1156	N	0,9302	0,2214	0,1781	0,5343	0,9665	0,8861	13,13	1,45	1,28	-1,94	
12	0,1741	0,9336	0,0903	0,5223		1,1143	N	0,9295	0,2370	0,1740	0,5220	0,9665	0,8866	13,16	1,39	1,22	-1,94	

Konzentrationen in [mol/kg]
 exp. = experimentelle Daten
 B = Boehmit

Wasseraktivität a_w und osmotischer Koeffizient φ mit Einheit [1]
 ber. = berechnete Daten
 G = Gibbsit

Affinität in [kcal/mol]
 Start = Startkonzentration Glgew = Gleichgewichtskonzentration
 M = Mirabilit N.: Niederschlag Fäll.g. = Fällung

Tab. 8.102 Modellierung von Natriumaluminatlösungen [Fortsetzung]

Experimentell					*	Modellrechnungen*												Modell
Nr.	[AlCl ₃]	[NaOH] Start	[SO ₄ ²⁻]	[Cl ⁻]	a _w exp	[Na ⁺]	Fäll. g	[NaOH] Start	[OH] Glgew	[Al(OH) ₄ ⁻] Glgew	[Cl ⁻]	aw ber.	φ ber.	pH	B [Aff.]	G [Aff.]	M [Aff.]	
13	0,0554	1,0281	-	0,1663	0,9663	1,0281	N	1,0271	0,8057	0,0553	0,1660	0,9659	0,9367	13,73	0,03	-0,14		1
14	0,0519	1,0260	-	0,1556		1,0260		1,0264	0,8187	0,0519	0,1558	0,9659	0,9373	13,74	-0,02	-0,19		
15	0,1308	0,9923	0,0352	0,3925		1,0627	N	0,9914	0,4692	0,1308	0,3925	0,9663	0,9110	13,48	0,83	0,66	-2,50	
16	0,1216	0,9868	0,0387	0,3648		1,0643	N	0,9859	0,5005	0,1216	0,3649	0,9663	0,9111	13,51	0,76	0,59	-2,44	
17	0,1479	0,9816	0,0438	0,4438		1,0692	N	0,9804	0,3901	0,1479	0,4438	0,9664	0,9055	13,39	1,01	0,84	-2,37	
18	0,1585	0,9812	0,0450	0,4754		1,0712	N	0,9797	0,3472	0,1585	0,4755	0,9665	0,9037	13,34	1,12	0,95	-2,36	
19	0,1788	0,9318	0,0829	0,5365		1,0976	N	0,9240	0,2155	0,1779	0,5337	0,9670	0,8879	13,12	1,46	1,29	-2,00	
20	0,1679	0,9319	0,0786	0,5038		1,0891	N	0,9291	0,2603	0,1679	0,5037	0,9669	0,8905	13,21	1,32	1,15	-2,03	
21	0,0546	1,9481	0,2185	0,1637	0,9280	2,3852		1,9465	1,7307	0,0546	0,1639	0,9242	0,9614	14,08	-0,47	-0,67	-1,16	
22	0,0476	1,9468	0,2137	0,1429		2,3741		1,9453	1,7570	0,0476	0,1429	0,9243	0,9635	14,09	-0,56	-0,76	-1,17	
23	0,1950	1,9334	0,3286	0,5850		2,5905		1,9204	1,1539	0,1951	0,5853	0,9232	0,9171	13,88	0,45	0,26	-0,93	
24	0,1950	1,9334	0,3286	0,5850		2,5905		1,9195	1,2153	0,1330	0,5850	0,9229	0,9215	13,90	0,20	0,00	-0,92	
25	0,2075	1,9396	0,3229	0,6226		2,5855		1,9251	1,1097	0,2075	0,6225	0,9235	0,9159	13,86	0,51	0,31	-0,94	
26	0,1816	1,4642	1,1323	0,5449		3,7288		1,4201	0,7378	0,1816	0,5448	0,9123	0,8143	13,66	0,62	0,41	-0,23	
27	0,1822	1,4493	1,1587	0,5465		3,7667		1,4031	0,7204	0,1822	0,5466	0,9119	0,8115	13,65	0,63	0,43	-0,22	
28	0,0501	1,9561	0,0427	0,1504		0,9124	2,0414		1,9558	1,7558	0,0501	0,1503	0,9304	0,9907	14,10	-0,52	-0,71	
29	0,0511	1,9641	0,0432	0,1533	2,0504			1,9546	1,7505	0,0511	0,1534	0,9305	0,9902	14,10	-0,50	-0,70	-2,13	
30	0,1961	1,9422	0,0404	0,5882	2,0229			1,9403	1,1576	0,1961	0,5882	0,9333	0,9569	13,90	0,49	0,29	-2,19	
31	0,2027	1,9468	0,0435	0,6081	2,0339			1,9450	1,1361	0,2027	0,6082	0,9331	0,9554	13,89	0,51	0,32	-2,14	
32	0,1781	1,4628	0,0893	0,5343	1,6414			1,4592	0,7503	0,1781	0,5342	0,9486	0,9185	13,68	0,71	0,52	-1,79	
33	0,1874	1,4744	0,0912	0,5621	1,6567			1,4705	0,7247	0,1874	0,5621	0,9482	0,9173	13,67	0,75	0,57	-1,77	

Konzentrationen in [mol/kg]

Wasseraktivität a_w und osmotischer Koeffizient φ mit Einheit [1]

Affinität in [kcal/mol]

exp. = experimentelle Daten

ber. = berechnete Daten

Start = Startkonzentration Glgew = Gleichgewichtskonzentration

B = Boehmit

G = Gibbsit

M = Mirabilit

N.: Niederschlag

Fäll.g. = Fällung

Tab. 8.103 Modellierung von Kaliumaluminatlösungen

Experimentell					Modellrechnungen											
Nr.	[AlCl ₃]	[KOH] ₀	[Cl ⁻]	a _w exp.	Fäll.g	[KOH] ₀	[OH] Glgew.	[Al(OH) ₄] Glgew.	[Cl ⁻]	a _w ber.*	φ ber.	pH	Boehmit Affinität	Gibbsit	Modell	
1	0,0543	0,9445	0,1630	0,9658		0,9446	0,7274	0,0543	0,1629	0,9676	0,9680	13,74	0,0729	-0,10	1	
2										0,9676	0,9680	13,74	0,1275	-0,02	2	
3										0,9676	0,9680	13,74	0,2912	0,15	3	
4										0,9676	0,9680	13,74	0,4685	0,00	4	
5										0,9676	0,9680	13,74	0,2093	-0,44	5	
6	0,1011	0,9616	0,3033	0,9663		0,9616	0,5572	0,1011	0,3033	0,9677	0,9491	13,62	0,5896	0,42	1_A	
7	0,1011	0,9616	0,3033			0,9616	0,5572	0,1011	0,3033	0,9677	0,9491	13,62	0,7260	0,08	1_G_A	
8	0,1525	0,9769	0,4575			0,9771	0,3670	0,1525	0,4576	0,9678	0,9299	13,43	1,2069	0,56	1_A	
9	0,2174	0,9892	0,6523		N	0,9891	0,1196	0,2174	0,6522	0,9682	0,9074	12,94	1,9319	1,76	1_A	
10	0,2174	0,9892	0,6523			0,9891	0,3086	0,0284	0,6522	0,9678	0,9188	13,35	0,1936	-1,01	1_G_A	
11	0,0500	0,9257	0,1501		0,9280		0,9258	0,7258	0,0500	0,1500	0,9682	0,9681	13,74	0,0264	-0,14	1_A
12	0,0981	0,9413	0,2944				0,9416	0,5491	0,0981	0,2944	0,9683	0,9485	13,61	0,5815	0,41	1_A
13	0,1506	0,9597	0,4519				0,9597	0,3573	0,1506	0,4518	0,9684	0,9290	13,42	1,0793	0,91	1_A
14	0,2069	0,9729	0,6208			N	0,9730	0,1453	0,2069	0,6208	0,9686	0,9096	13,02	1,7894	1,62	1_A
15	0,0835	1,7341	0,2506		0,9124		1,7366	1,3961	0,0851	0,2554	0,9372	1,0367	14,07	-0,0651	-0,25	1_A
16	0,1891	1,8002	0,5674			1,8016	1,0314	0,1926	0,5776	0,9373	0,9969	13,93	0,5770	0,39	1_A	
17	0,3027	1,8531	0,9081	N	1,8510	0,6464	0,3012	0,9035	0,9380	0,9594	13,72	1,0983	0,91	1_A		
18	0,3027	1,8531	0,9081		1,8528	0,8627	0,0858	0,9043	0,9372	0,9716	13,84	0,2230	-1,92	1_G_A		
19	0,1079	1,7579	0,3237	0,9124		1,7582	1,3266	0,1079	0,3238	0,9369	1,0287	14,05	0,1012	-0,09	1_A	
20	0,1975	1,8136	0,5926			1,8139	1,0238	0,1975	0,5926	0,9370	0,9961	13,93	0,5954	0,41	1_A	
21	0,3052	1,8741	0,9155			1,8739	0,6532	0,3052	0,9155	0,9372	0,9602	13,73	1,0989	0,91	1_A	
22	0,3025	1,8618	0,9075		N	1,8621	0,6519	0,3026	0,9077	0,9376	0,9600	13,72	1,0956	0,91	1_A	
23	0,3025	1,8618	0,9075			1,8621	0,8681	0,0864	0,9077	0,9369	0,9722	13,85	0,2235	-1,93	1_G_A	
24	0,0429	1,5312	0,1288			1,5317	1,3601	0,0429	0,1287	0,9446	1,0337	14,05	-0,4439	-0,63	1_A	

Konzentrationen in [mol/kg]
exp. = experimentelle Daten
B = Boehmit

Wasseraktivität a_w und osmotischer Koeffizient φ mit Einheit [1]
ber. = berechnete Daten
G = Gibbsit

Affinität in [kcal/mol]
Start = Startkonzentration Glgew = Gleichgewichtskonzentration
N.: Niederschlag Fäll.g. = Fällung

Tab. 8.104 Modellierung von Sulfat haltigen Kaliumaluminatlösungen

Experimentell						Modellrechnungen													
Nr.	[AlCl ₃]	[KOH]	[SO ₄ ⁻]	[K ⁺]	[Cl ⁻]	a _w exp.	Fällg.	[KOH]	[OH]	[Al(OH) ₄]	[Cl]	[SO ₄ ²⁻]	a _w ber.	φ ber.	pH	B	G	A	Modell
	Start	Start						Sart	Glgew.	Glgew.									
1	0,1757	0,9568	0,2578	1,4724	0,5272	0,9658	-	0,9565	0,2174	0,1757	0,5270	0,2529	0,9597	0,8540	13,24	1,36	1,19	-0,33	1_A
2	0,1699	0,9544	0,2726	1,4996	0,5096		-	0,9541	0,0284	0,1698	0,5095	0,2676	0,9592	0,8528	13,27	1,30	1,12	-0,29	1_A
3	0,1931	0,9330	0,5254	1,9838	0,5794		N	0,9329	0,0500	0,5789	0,5792	0,4020	0,9556	0,8208	13,03	1,69	1,51	0,11	1_A
4	0,1931	0,9330	0,5254	1,9838	0,5794		N	0,9334	0,2069	0,0301	0,5795	0,4009	0,9552	0,8283	13,33	0,18	0,00	0,00	1_G_A
5	0,1971	0,9310	0,5507	2,0324	0,5914		N	0,9304	0,0981	0,5773	0,5913	0,4034	0,9557	0,8191	12,98	1,77	1,59	0,00	1_A
6	0,1971	0,9310	0,5507	2,0324	0,5914		N	0,9348	0,1506	0,0291	0,5941	0,4013	0,9552	0,8274	13,32	0,18	0,00	0,00	1_G_A
7	0,1924	0,9444	0,2564	1,4573	0,5773	0,9663		0,9442	0,2069	0,0311	0,5771	0,2511	0,9601	0,8283	13,33	0,17	0,00	-0,34	1_A
8	0,2028	0,9455	0,2612	1,4680	0,6085			0,9456	0,0851	0,2028	0,6085	0,2555	0,9604	0,8435	12,96	1,82	1,65	-0,34	1_A
9	0,1925	0,9170	0,5231	1,9632	0,5776		N	0,9170	0,0851	0,1926	0,5776	0,4061	0,9560	0,8182	12,99	1,74	1,56	0,00	1_A
10	0,1925	0,9170	0,5231	1,9632	0,5776		N	0,9166	0,1079	0,0289	0,5774	0,4052	0,9557	0,8257	13,31	0,18	0,00	0,00	1_G_A
11	0,1925	0,9170	0,5231	1,9632	0,5776		N	0,9166	0,3052	0,0289	0,5774	0,5122	0,9519	0,8115	13,31	0,18	0,00	0,19	1_G
12	0,1929	0,9178	0,5239	1,9656	0,5788		N	0,9182	0,1926	0,1929	0,5788	0,4059	0,9560	0,8183	12,99	1,74	1,57	0,00	1_A
13	0,1929	0,9178	0,524	1,9656	0,579	N	0,9182	0,1975	0,0289	0,5788	0,4048	0,9556	0,8258	13,31	0,18	0,00	0,00	1_G_A	
14	0,1929	0,9178	0,524	1,9656	0,579	N	0,9182	0,3026	0,0289	0,5788	0,5130	0,9519	0,8115	13,31	0,18	0,00	0,19	1_G	
15	0,0701	1,6608	1,4720	4,6047	0,2104	0,9280		1,6614	1,3809	0,0701	0,2104	0,2418	0,9306	0,9869	14,06	-0,17	-0,36	0,00	1_A
16	0,0447	1,6465	1,4919	4,6303	0,1342			1,6476	1,4686	0,0447	0,1342	0,2404	0,9305	0,9962	14,09	-0,47	-0,66	0,00	1_A
17	0,0722	1,6809	0,7430	3,1669	0,2165			1,6811	1,3923	0,0722	0,2166	0,2394	0,9299	0,9890	14,06	-0,16	-0,35	0,00	1_A
18	0,1119	1,7414	0,2181	2,1776	0,3358			1,7571	1,3055	0,1129	0,3387	0,2154	0,9288	0,9855	14,04	0,13	-0,06	-0,05	1_A
19	0,2348	1,7644	1,1735	4,1114	0,7045			1,7634	0,8252	0,2348	0,7044	0,2480	0,9306	0,9341	13,82	0,82	0,63	0,00	1_A
20	0,0668	1,6582	0,2627	2,1835	0,2005		0,9124		1,6586	1,3913	0,0668	0,2004	0,2418	0,9306	0,9879	14,06	-0,20	-0,40	0,00
21	0,1194	1,7858	0,5625	1,1250	0,3583			1,7857	1,3081	0,1194	0,3582	0,2314	0,9272	0,9840	14,04	0,16	-0,03	0,00	1_G

Konzentrationen in [mol/kg]
exp. = experimentelle Daten
B = Boehmit

Wasseraktivität a_w und osmotischer Koeffizient φ mit Einheit [1]
ber. = berechnete Daten
G = Gibbsit

Affinität in [kcal/mol]
Start = Startkonzentration Glgew = Gleichgewichtskonzentration
A = Arcanit N.: Niederschlag Fäll.g. = Fällung

8.4.2.6 Übersicht zu den empfohlenen Modell-Parametern

Zur Modellierung wurden die in Tab. 8.105 angegebenen log(K)-Werte der Hydroxokomplexe verwendet.

Tab. 8.105 Log(K)-Werte für Ionenpaare (IP) und Spezies der Systeme $\text{Al(OH)}_4^- - \text{Na}^+$
- $\text{SO}_4^{2-} - \text{Cl}^- - \text{H}_2\text{O}$ bzw. $\text{Al(OH)}_4^- - \text{K}^+ - \text{SO}_4^{2-} - \text{Cl}^- - \text{H}_2\text{O}$

Spezies	Reaktion(2) (Bildung)	Log(K) Modell
$[\text{Al(OH)}]^{2+}$	$\text{Al}^{3+} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + [\text{Al(OH)}]^{2+}$	-4,9800
$[\text{Al(OH)}_2]^+$	$\text{Al}^{3+} + 2 \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2 \text{H}^+ + [\text{Al(OH)}_2]^+$	-10,5400
$\text{Al(OH)}_{3(\text{aq})}$	$\text{Al}^{3+} + 3 \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 3 \text{H}^+ + \text{Al(OH)}_{3(\text{aq})}$	-17,3400
$[\text{Al(OH)}_4]^-$	$\text{Al}^{3+} + 4 \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 4 \text{H}^+ + [\text{Al(OH)}_4]^-$	-22,7800

Mit diesem Datensatz sowie den Pitzerparametern von Wesolowski von [WES1992] gelingt es die Daten zur Löslichkeit von Säure behandeltem Gibbsit in NaOH-Lösungen von [WES1992] (naturgemäß) sehr gut, sowie die Daten von [BER/SZI1970] befriedigend zu modellieren.

Tab. 8.106 Pitzer-Parameter zu K⁺- und Na⁺-Aluminat-Systemen

Parameter	Quelle [WES1992]
$\beta_0 \text{Na}^+ \text{-Al(OH)}_4^-$	0,051
$\beta_1 \text{Na}^+ \text{-Al(OH)}_4^-$	0,25
$C \text{Na}^+ \text{-Al(OH)}_4^-$	-0,0009
$\Psi \text{Na}^+ \text{-OH}^- \text{-Al(OH)}_4^-$	-0,0048
$\Psi \text{Na}^+ \text{-Cl}^- \text{-Al(OH)}_4^-$	-0,05526 ^d
$\Psi \text{Na}^+ \text{-CO}_3^{2-} \text{-Al(OH)}_4^-$	-
$\Psi \text{Na}^+ \text{-SO}_4^{2-} \text{-Al(OH)}_4^-$	-
$\Psi \text{Al(OH)}_4^- \text{-Na}^+ \text{-K}^+$	-
$\Psi \text{Al(OH)}_4^- \text{-Na}^+ \text{-Ca}^{2+}$	-
$\Psi \text{Al(OH)}_4^- \text{-Na}^+ \text{-Mg}^{2+}$	-
$\Theta \text{OH}^- \text{-Al(OH)}_4^-$	0,01436
$\Theta \text{Cl}^- \text{-Al(OH)}_4^-$	-0,08565 ^d
$\Theta \text{CO}_3^{2-} \text{-Al(OH)}_4^-$	0
$\Theta \text{SO}_4^{2-} \text{-Al(OH)}_4^-$	0
$\beta_0 \text{K}^+ \text{-Al(OH)}_4^-$	0,094
$\beta_1 \text{K}^+ \text{-Al(OH)}_4^-$	0,32
$C \text{K}^+ \text{-Al(OH)}_4^-$	-0,0012
$\Psi \text{K}^+ \text{-OH}^- \text{-Al(OH)}_4^-$	-0,0048
$\Psi \text{K}^+ \text{-Cl}^- \text{-Al(OH)}_4^-$	0
$\Psi \text{K}^+ \text{-SO}_4^{2-} \text{-Al(OH)}_4^-$	0
$\Psi \text{K}^+ \text{-CO}_3^{2-} \text{-Al(OH)}_4^-$	0
$\Psi \text{Al(OH)}_4^- \text{-K}^+ \text{-Na}^+$	0

Aufgrund der Problematik der Löslichkeit von Gibbsit im sauren Milieu wurde von einer Modellierung in saurem Bereich abgesehen, da unklar ist, ob die Ergebnisse zum Säure behandelten Gibbsit tatsächlich repräsentativ sind. Da die Hydroxospezies Al(OH)^+ bis $\text{Al(OH)}_{3(\text{aq})}$ hauptsächlich für die Modellierung im sauren Bereich eine Rolle spielen, wird für die Modellierung der Aluminatlöslichkeit letztlich nur die Spezies Al(OH)_4^- eingesetzt. Die Modelliererergebnisse zu den von Park und Englezos [PAR/ENG1998] sowie von Meyer [MEY2006] durchgeführten isopiestic Messungen zeigen, dass das System $\text{Na}^+ \text{-Al(OH)}_4^- \text{-OH}^- \text{-SO}_4^{2-} \text{-Cl}^-$ bei kleinen Aluminium- (0,05 -0,17 mol/kg), Chlorid- (0,20 -0,50 mol/kg) und Sulfat-Konzentrationen (SO_4^{2-} : 0,04 bis 0,091 mol/kg) und einem großen Alkaliüberschuß (20x) durch den Parametersatz aus Tab. 8.105 bei Verwendung der Pitzer-Parameter von Wesolowski [WES1992] modellierbar ist.

Für die Modellierung im basischen Bereich bei Abwesenheit von weiteren Zusätzen können Lösungen mit Natriumaluminatkonzentrationen von etwa 0,05 mol/kg bei etwa 20-fachem Alkaliüberschuß bezüglich der Wasseraktivität und der Löslichkeit exakt

modelliert werden. Nur für diesen Bereich kann für das Modell von Wesolowski [WES1992] eine Empfehlung ausgesprochen werden. Für Lösungen mit höheren Konzentrationen ist die Modell-Vorhersage einer Fällung häufig falsch, jedoch stimmte die Vorhersage der Abwesenheit einer Gibbsitfällung in allen Fällen mit der Realität überein. Allerdings können in den angegebenen Grenzen die Wasseraktivitäten bei Unterdrückung der Fällung korrekt berechnet werden. Somit ist das Modell für diesen Bereich nur eingeschränkt zu empfehlen.

Die Löslichkeit von Gibbsit in Kaliumhydroxidlösungen oder deren Wasseraktivitäten konnten nicht modelliert werden, so dass das Modell von Wesolowski [WES1992] für die Modellierung dieser Lösung nicht zu empfehlen ist.

Da das Reardonmodell [REA1990] keine Aluminiumspezies Al^{3+} beinhaltet, sind die Modelle im Prinzip nicht vergleichbar, da dadurch prinzipielle Probleme der Aluminiumchemie umgangen werden. Dies wird auch an dem von Reardon [REA1990] gewählten, veraltetem Wert für die Gibbsitlöslichkeit in Alkalilaugen deutlich ($\log(K) = 0,90 \pm 0,20$), der im Gegensatz zu allen neueren Messungen steht, jedoch durch den großen Fehler auch neuere ermittelte $\log(K)$ -Werte einschließt. Daher wurde von einem Vergleich abgesehen.

Da aufgrund der Uneinheitlichkeit der Löslichkeitsresultate hier kein eindeutig zu bevorzugendes, erweitertes Modell für Aluminium empfohlen werden kann, sollten die anliegenden Fragen erst geklärt werden, bevor das Reardonmodell [REA1990] durch ein besseres ersetzt wird.

8.4.2.7 Zusammenfassung

Während für Teilsysteme wie $\text{Na}^+ - \text{Al}(\text{OH})_4^- - \text{SO}_4^{2-} - \text{Cl}^- - \text{H}_2\text{O}$ für eingeschränkte Konzentrationsbereiche brauchbare Modellparameter zur Verfügung stehen, ist dies bereits beim entsprechenden System mit Kalium nicht mehr der Fall. Die zur Verfügung stehenden Parameter des Systems $\text{K}^+ - \text{Al}(\text{OH})_4^- - \text{SO}_4^{2-} - \text{Cl}^- - \text{H}_2\text{O}$ von Wesolowski [WES1992] vermögen die in dieser Arbeit verwendeten Daten nicht befriedigend zu modellieren. Für die entsprechenden Calcium- und Magnesiumsysteme, deren Aluminate schwerlöslich sind, konnten Parameter ermittelt werden. Somit ist kein geeignetes Gesamtmodell verfügbar. Das von Reardon [REA1990] zur Modellierung von Zementsystemen angegebene thermodynamisches Modell vermeidet die kritischen Punkte der in der Literatur zu Aluminiumsystemen verfügbaren Daten: Die Spezies Al^{3+} wird nicht

einbezogen, womit die Löslichkeit von Gibbsit im sauren Milieu unbestimmt bleibt. Stattdessen wird die Aluminatspezies als Basisspezies verwendet. Desweiteren wird der $\log(K)$ -Wert von Reardon [REA1992] für die Reaktion mit einem fast 20% igen Fehler versehen ($\log(K_{\text{Gibbsit}}) = 0,9 \pm 0,20$), der somit fast alle jemals ermittelten Messergebnisse umfasst. Es ist insofern nicht mit dem Modell von Wesolowski [WES1992] vergleichbar, der den Anspruch eines Fehlers von wenigen Prozent erhebt.

Für die Modellierung kommen aufgrund der ungeklärten Probleme in der Thermodynamik der Aluminiumhydroxidphasen und -spezies ein Ersatz des Modells von Reardon [REA1992] oder eine Erweiterung nicht in Frage.

Für das Teilsystem $\text{Al}(\text{OH})_4^- - \text{Na}^+ - \text{SO}_4^{2-} - \text{Cl}^- - \text{H}_2\text{O}$ können die Wasseraktivitäten von Lösungen mit kleiner Aluminatkonzentration und relativ kleinen Sulfat- und Chloridkonzentrationen durch das Modell von Bénézéth und Palmer [BÉN/PAL2001] bzw. Wesolowski [WES1992] relativ gut modelliert werden, bei höheren können jedoch weder die Löslichkeit noch die Wasseraktivitäten sicher vorausgesagt werden. Somit scheinen einige Parameter unsicher zu sein und noch Parameter zu fehlen, da die Löslichkeit der Aluminatlösungen bei eigenen Experimenten nicht modelliert werden konnte (Fällung unterdrückt bei Rechnung) und in vielen Fällen deutlich differierende Wasseraktivitäten auf der Basis der in der Literatur vorhandenen Modelle, insbesondere bei Sulfatzugabe und höheren Aluminatkonzentrationen (1 mol/kg), resultieren. Damit werden in dieser Arbeit teilweise die gleichen Probleme angetroffen, wie sie auch von anderen Autoren (z. B. [GUS/BER2001]) beobachtet werden, auf der Basis der Parameter von Wesolowski et al. ([PAL/WES1992] [WES1992] etc.) die Aluminiumlöslichkeit zu modellieren. Da andererseits für die Aluminium-Industrie funktionierende Pitzermodelle zur Verfügung [KÖN/MAY2006] stehen, besteht die einzige Erklärung für die Probleme die gewünschten Bereiche zu modellieren zum einen darin, dass die Löslichkeit bei höheren Temperaturen deutlich besser untersucht (und die Modellierung bei diesen leichter) ist als bei 25 °C (und darunter), und zum anderen darin, dass die Mehrzahl der existierenden Arbeiten, den Bedürfnissen der Industrie entsprechend, auf die Modellierung des Einflusses bestimmter Verunreinigungen (Fe^{3+} , F, Oxalat) sowie bestimmter pH-Bereiche (pH 14) spezialisiert ist, nicht jedoch auf die in dieser Arbeit interessierenden Standardbedingungen. Desweiteren sind außer den Modellen von Wesolowski et al. (z. B. [WES/PAL1994], [BÉN/PAL2001] [WES1992]) auf der Basis von Säure behandeltem Gibbsit, die aufgrund der diskutierten Unklarheiten nicht verlässlich erscheinen (Kapitel 8.4.2.4.5), keine vollständigen verlässlichen Datensätze mit entsprechenden Pitzerparametern verfügbar, da von den Autoren ent-

weder nicht alle Spezies einbezogen [KIT1966] wurden, oder Puffer verwendet wurde [MAY/HEL1979]. Gerade letzteres Modell wird jedoch zumindest in der älteren Literatur (vor 1990) fast ausschließlich verwendet.

Die zur Erstellung eines thermodynamischen Modells für Aluminium unter Standardbedingungen über weite Konzentrations- und pH-Bereiche verfügbaren Daten sind teilweise noch mit erheblichen Unsicherheiten behaftet. Eine grundsätzlich ungeklärte Frage ist die Herkunft des deutlichen Unterschiedes der von mehreren Autoren [PAL/WES1992] gefundenen Löslichkeit von säurebehandeltem und unbehandeltem Gibbsit in saurer Lösung, für die in dieser Arbeit die Interpretation von Hemingway et al. [HEM/ROB1991] eine gewisse Unterstützung findet. Eine Entscheidung diesbezüglich kann aber in dieser Arbeit nicht getroffen werden.

Für die oligomeren Spezies gibt es zwar erhebliches Datenmaterial, aber nicht immer wurde die Abwesenheit von Fällungen durch Lichtstreuung abgesichert. Desweiteren ist unklar, ab welcher Größe die Spezies bereits Kolloide, also Teilchen im Nanobereich, darstellen, wie dies bei der Al_{13} -Spezies der Fall ist. Darüber hinaus ist die thermodynamische Stabilität nicht sichergestellt. Angesichts der von Couturier et al. [COU/MIC1984] gefundenen unterschiedlichen thermodynamischen Daten für Al^{3+} unter sauren und alkalischen Bedingungen, stellt sich die Frage, ob dies möglicherweise an dem Einfluss von Oligomeren auf die erhaltenen Parameter liegt. Es fällt auf, dass Pokrovskii und Helgeson [POK/HEL1995] wie auch Wesolowski [WES1992] zwar die - gemäß Hayden und Rubin [HAY/RUB1986] nicht relevante – $Al(OH)_2^+$ -Spezies zur Verbesserung der Modellierung der Löslichkeitskurve im neutralen Bereich verwenden, nicht jedoch die gemäß Hayden und Rubin [HAY/RUB1986] deutlich relevantere Al_8 -Spezies oder andere oligomere Spezies (Al_{13} -Spezies). Möglicherweise könnte die Genauigkeit der Messung der $\log(K)$ -Werte der monomeren Spezies durch eine genauere Kenntnis der oligomeren Spezies im entsprechenden pH-Bereich verbessert werden.

8.4.3 Thermodynamisches Modell für Silizium

In natürlichen Wässern wird allgemein eine Spezies beobachtet, die unter der Bezeichnung $SiO_2(aq)$, auch häufig als "gelöste" Kieselsäure (H_4SiO_4) bezeichnet, bekannt ist und auf der Auflösung von Siliziumdioxid haltigen Mineralen (Quarz, amorphe Kieselsäure etc.) beruht. Dabei ist die Löslichkeit von Silizium deutlich vom pH-Wert abhängig. Während sie, relativ zu neutralen Lösungen, in sauren Lösungen leicht ab-

nimmt, ist sie bei höheren pH-Werten, vor allem im stark alkalischen Bereich, sehr viel größer. Daher wird die Löslichkeit jeweils für einen bestimmten pH-Wert-Bereich diskutiert, in dem eine Speziationsart vorherrscht.

8.4.3.1 Löslichkeit von Siliziumdioxid bei pH < 4

Für saure, wässrige Lösungen unter Standardbedingungen konnten keine Löslichkeitsdaten ermittelt werden, nur für einige Lösungen bei höheren Temperaturen. Elmer und Nordberg [ELM/NOR1958], welche die Löslichkeit von SiO₂ in HNO₃-Lösungen untersuchen, beobachteten bei 36 °C eine Abnahme der Siliziumdioxid-Konzentration von 0,16 mg/mL auf 0,004 mg/mL bei einer Erhöhung der Salpetersäurekonzentration von 0,001 M HNO₃ auf 8,56 M HNO₃. Nutting [NUT1944] beobachtet eine Abnahme der Löslichkeit von 6,97 mMol SiO₂ in Wasser bis auf 0,97 mMol SiO₂ in 18,6 % HCl-Lösung. Die gemessene Temperaturabhängigkeit der Löslichkeit beider Autoren wird durch den von Lenher und Merrill [LEN/MER1917] bei 90 °C ermittelten Messwert bestätigt.

Es zeigt sich, dass in saurer Lösung eine deutliche Löslichkeitsabnahme auftritt. Zwar scheint es keine genaueren Untersuchungen zu geben, jedoch wird die Spezies SiO₂(aq) vermutlich nicht chemisch verändert, so dass die Änderung der Löslichkeit ausschließlich auf der Aktivitätsänderung der jeweiligen zugesetzten Säure beruhen sollte.

8.4.3.2 Löslichkeit von Siliziumdioxid bei 4 < pH < 10

8.4.3.2.1 Löslichkeit von Quarz in Wasser

Die Speziation und Thermodynamik von Siliziumspezies in verdünnten neutralen Lösungen ist gut untersucht und wird von Eikenberg [EIK1990] zusammengefasst (siehe Tab. 8.107). Die feste Phase Quarz umgibt sich gemäß [EIK1990] in wässriger Lösung, auch bei neutralem pH, langsam mit einer sehr dünnen Schicht ([BAU1955] und [STÖ1956]) von amorpher Kieselsäure, deren Auflösung als undissoziierte Spezies SiO_{2(aq)} das Gleichgewicht bestimmt. Nachgewiesen werden konnte dieses jedoch nicht. Das Auflösungs-gleichgewicht wird durch Gl. (8.24) beschrieben:



Aus den von Eikenberg [EIK1990] ermittelten Literaturstellen (Tab. 8.107) folgt für diese Reaktion ein Wert von $\log(K) = -3,99$ [MOR/FOU1962], [KEL/BAL1963], [JØR1968], [BAE/MES1976], [SMI/MAR1976], [FOU/POT1982], [RIM/BAR1980].

8.4.3.2.2 Löslichkeit von Kieselsäure in Wasser

Die in den Literaturstellen angegebenen Gleichgewichtskonstanten von amorpher Kieselsäure (siehe Tab. 8.107) gemäß (8.25) streuen deutlich ([ALE/HES1954], [GOT1955], [GRE/PRI1957], [JØR1968], [MAR/KLE1975], [ILE1979], [RIM/BAR1980]). Gemäß Eikenberg [EIK1990] beruht die Streuung der Angaben ($\log(K) = 2,55$ bis $3,02$) auf den unterschiedlichen Analytikmethoden und Formen amorpher Kieselsäure. Näher liegt es allerdings, deren Neigung zur Übersättigung als Grund zu erwägen. Lösungen, die an amorphen SiO_2 übersättigt sind, scheiden $\text{SiO}_2(\text{am})$ nur sehr langsam aus⁶⁷. Der Wert $\log(K) = -2,70$ soll gemäß Eikenberg [EIK1990] repräsentativ sein für die in der Literatur ermittelten $\log(K)$ -Werten.



Alexander [ALE1957] weist darauf hin, dass die Löslichkeit zwischen pH 2 und pH 8 bei gegebener Korngröße nicht variiert, jedoch von der spezifischen Oberfläche abhängt, gemäß

$$\text{Log}(S) = 0,00048 * A - 2,043 \quad (8.26)$$

S : Löslichkeit, A: Oberfläche (bei 25 °C)

⁶⁷ Bei fortschreitender Anreicherung tritt desweiteren eine Polymerisation zu oligomeren Spezies ein, die solange fortfährt, bis sich eine kolloide Lösung gebildet hat [BUS/MES1977].

Tab. 8.107 Übersicht zu den log(K)-Werten gemäß Gl. (8.24) und (8.25) für die Löslichkeit von Quarz und Kieselsäure in Wasser (gemäß [EIK1990])

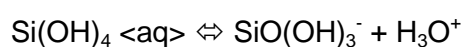
log(K)-Werte		Methode	Quelle
SiO ₂ (amorph)	SiO ₂ (Quarz)		
-2,70		Silikomolybdat	[ALE/HES1954]
-2,55		Silikomolybdat	[GOT1955]
-2,74		Silikomolybdat	[GRE/PRI1957]
	-3,74	berechnet	[LIE/BRU1960]
	-4,00	Silikomolybdat	[MOR/FOU1962]
	-3,97	berechnet	[MOR/FOU1962]
	-4,00	Silikomolybdat	[KEL/BAL1963]
-2,89		potentiometrisch	[JØR1968]
	-4,00	berechnet	[HEN/SYR1970]
-2,70		Silikomolybdat	[MAR/KLE1975]
	-4,00	berechnet	[BAE/MES1976]
-3,02	-3,98	empfohlen	[SMI/MAR1976]
-2,60	-4,00	empfohlen	[ILE1979]
-2,70	-3,97	berechnet	[RIM/BAR1980]
	-3,98	berechnet	[FOU/POT1982]

Es gibt einige Anzeichen, die auf die Existenz von ungeladenen Dimeren (z. B. HO-SiO-O-SiO-OH) bei pH 7 hinweisen [APP1987], gemäß Alexander et al. [ALE/HES1954] und Iler [ILE1979] ist deren Bildung in neutralen Lösungen jedoch vernachlässigbar, so dass es genügt, Kieselsäure als monomeres SiO₂(aq) zu berücksichtigen.

Gemäß Eikenberg [EIK1990] liegen bei kleinen Konzentrationen und einem pH < 10, unterhalb von 0,01 mol/L, neben gelöster monomerer Kieselsäure ausschließlich das einfach- und das doppeltgeladene monomere Anion vor.

8.4.3.2.2.1 Die Spezies H₃SiO₄⁻

Die Dissoziation des ersten Protons der Kieselsäure ist gut untersucht:



(8.27)

Sie führt zu einer erhöhten Löslichkeit von SiO_2 ab $\text{pH} = 10$. Wenngleich lange Zeit unklar war, wie hoch die Dissoziationskonstante der Kieselsäure ist, so zeigt schon Harman [HAR1928] im Jahr 1928 anhand von zahlreichen Untersuchungen (Transportzahlbestimmungen, Leitfähigkeitsmessungen usw.) stark alkalischer, verdünnter Lösungen auf, dass Silikationen vorliegen und gibt einen Bereich von $\log(K) = -10$ bis -15 an. Die neueren, durch unterschiedliche Methoden ermittelten, Ionenstärke korrigierten⁶⁸ $\log(K)$ -Werte variieren zwischen $-9,77$ und $-9,86$. (Alexander et al. [ALE/HES1954], Greenberg und Price [GRE/PRI1957], Greenberg [GRE1958], Ryzhenko [RYZ1967], Freud [FRE1973], Marsh et al. [MAR/KLE1975], Sjöberg et al. ([SJÖ/NOR1981], [SJÖ/ÖHM1985a]), Baes und Mesmer [BAE/MES1976], Busey und Mesmer [BUS/MES1977]. Der minimale Wert von $-9,60$ und der maximale Wert von $-9,90$ scheinen Ausreißer zu sein. Von Parks und Englezos [PAR/ENG1998] wird acidometrisch ein vergleichbarer pK_1 -Wert von $-9,77$ ermittelt. Der von der NEA [NEA1989] empfohlene Wert ist $-9,81$. In diesem Bericht wird der, von Felmy et al. [FEL/CHO2001] aus Hershey und Millero [HER/MIL1986] übernommene, Wert von $\log(K) = -9,82$ empfohlen, der mit dem Ionenstärke korrigierten Wert von Sjöberg [SJÖ/ÖHM1985a], übereinstimmt und durch ab-Initio-Methoden theoretisch abgesichert ist. Dieser ist auch Grundlage des von Felmy et al. [FEL/CHO2001] erstellten thermodynamischen Modells.

8.4.3.2.2 Die Spezies $\text{SiO}_2(\text{OH})_2^{2-}$

Bei pH -Werten von über 12 tritt die Abspaltung eines weiteren Protons gemäß



auf, was zu einer weiteren Löslichkeitserhöhung führt. Parks und Englezos [PAR/ENG1998] finden acidometrisch einen Wert von $\text{pK}_2 = 11,70$, womit der nicht Ionenstärke korrigierte Wert $\log(\beta_2) = -21,47$ resultiert. Die für diese Reaktion in der Literatur angegebenen Werte für $\log(\beta_2)$ [ROL/ERV1940], [GRE1958], [LAG1959], [ING1959], [RYZ1967], [BAE/MES1976], [BUS/MES1977], [SJÖ/NOR1981], [SJÖ/ÖHM1985a] variieren deutlich stärker als die der einfach geladenen Spezies. Von

⁶⁸ Daneben werden nicht Ionenstärke korrigierte Werte von Lagerström [LAG1959], Ingri [ING1959] und Bilinski und Ingri [BIL/ING1967] aufgelistet. Sjöberg et al. [SJÖ/NOR1981] ermittelt potentiometrisch aus Lösungen zwischen $0,00075 \text{ mol/L}$ und $0,008 \text{ mol/L}$ Silizium-Konzentration bei $0,6 \text{ M NaCl}$ den nicht Ionenstärke korrigierten Wert $\log(K) = -9,472$.

den angeführten Autoren werden Werte $\log(\beta_2)$ zwischen -21,6 und -23,27 ermittelt, Freud [FRE1973] gibt einen Wert von -22,2 an. Eikenberg [EIK1990] verwendet den auch von der NEA empfohlenen Wert $\log(\beta_2) = -23,14$. Von Sjöberg [SJÖ/NOR1981] und Hershey und Millero [HER/MIL1986] wird $\log(\beta_2)$ Ionenstärke korrigiert zu -23,27 bestimmt. Dieser wird von Felmy et al. [FEL/CHO2001] übernommen.

Tab. 8.108 Übersicht der $\log(K)$ -Werte zu (8.24) und (8.25) gemäß [EIK1990]

$\text{SiO}(\text{OH})_3^-$	$\text{SiO}_2(\text{OH})_2^{2-}$	T [°C]	Methode	Quelle
$\log(K)$ (8.24)	$\log(\beta_2)$ (8.25)			
-9,80		25	Silikomolybdat	[ALE/HES1954]
-9,77			Silikomolybdat	[GRE/PRI1957]
-9,85	-21,65		Leitfähigkeit	[GRE1958]
-9,91***			Leitfähigkeit	[SCH/MÜL1958]
-9,46*	-22,02*		potentiometrisch	[LAG1959]
-9,43*	-22,14*		potentiometrisch	[LAG1959]
-9,51*	-22,20*		potentiometrisch	[ING1959]
-9,46*			potentiometrisch	[BIL/ING1967]
-9,80	-21,61		Leitfähigkeit	[RYZ1967]
-9,90	-21,60		berechnet	[RYZ1967]
-9,80	-22,20		RAMAN	[FRE1973]
-9,80			Silikomolybdat	[MAR/KLE1975]
-9,86	-22,92		berechnet	[BAE/MES1976]
-9,82			berechnet	[BUS/MES1977]
-9,83	-23,10		potentiometrisch	[SJÖ/NOR1981]
-9,84	-23,27		berechnet	[SJÖ/ÖHM1985a]
-9,81	-23,14		Berechnet	[NEA1989]
-9,77*	-21,47*		Acidometrisch	[PAR/ENG1998]**
-9,80	-21,96	30	Leitfähigkeit	[ROL/ERV1940]

* auf $I = 0$ korrigiert

** nicht in [EIK1990]

*** in [EIK1990] falsch

8.4.3.2.2.3 Die Spezies $\text{SiO}_3(\text{OH})^{3-}$ und weitere Spezies

Von Felmy et al. [FEL/CHO2001] werden kristallographische Daten des entsprechenden Natriumsalzes zur Bestätigung eines Modells der Wasserstoffbindungen auf der Basis von ab-initio Rechnungen eingesetzt, die Spezies wird jedoch nicht im thermodynamischen Modell berücksichtigt. Von Freud [FRE1973] wird von dem RAMAN-spektroskopischen Nachweis einer weiteren einkernigen, mehrfachgeladenen Hydrogensilikat-Spezies ($\text{SiO}_3(\text{OH})^{3-}$) berichtet, deren pK-Wert ($\text{pK} = 15$) so hoch ist, dass ih-

re Konzentration vernachlässigbar sein dürfte. Der für diese Spezies von Parks und Englezos [PAR/ENG1998] angegebene Wert $pK = 12$ ist deutlich zu niedrig. Gasteiger et al. [GAS/FRE1992] setzt sie als dominierend in dem von ihm erstellten thermodynamischen Modell zur Löslichkeit von Aluminiumsilikaten in alkalischen Lösungen bei 90 °C voraus. Ein verlässlicher $\log(K)$ -Wert konnte für diese Spezies nicht ermittelt werden. Da die von Freud [FRE1973] für die anderen Spezies angegebenen $\log(\beta_n)$ -Werte relativ gut sind, ergibt sich unter Berücksichtigung der anderen monomeren Hydrogensilikat-Anionen für die Spezies $\text{SiO}_3(\text{OH})^{3-}$ ein Wert von $\log(\beta_3) = -48,09$, wobei jedoch aller Wahrscheinlichkeit diese Spezies sofort weiter zu sphärisch gebauten Oligosilikaten reagiert. Die Silikat-Spezies SiO_4^{4-} konnte Freud [FRE1973] RAMAN-spektroskopisch nicht detektieren, was auf den hohen Wert von, gemäß Freud [FRE1973], $pK_4 = 18$ für die Dissoziation des letzten Protons zurückführt wird, woraus sich mit dem pK_3 -Wert von Freud [FRE1973] $\log(\beta_4) = -66,09$ ergibt.

8.4.3.2.3 Löslichkeit von Kieselsäure in binären Salzlösungen

Die Löslichkeit (S) von $\text{SiO}_2(\text{aq})$ in Salzlösungen verglichen mit der Löslichkeit (S°) in reinem Wasser lässt sich gemäß Chan und Chen [CHA/CHE1995] durch

$$\log(S^\circ/S) = k \cdot m \quad (8.29)$$

mit S° : Löslichkeit von $\text{SiO}_2(\text{aq})$ in H_2O ; S: Löslichkeit in Salzlösung mit Molalität m;
k: Aussalzungskonstante

beschreiben. Sie geben Werte für Natrium- und Kaliumchlorid, sowie Magnesiumsulfat an:

Tab. 8.109 Aussalzungskonstanten k einiger Salze gemäß [CHA/CHE1995] für $\text{Si}(\text{OH})_4 \langle 0 \rangle$

Salz	Aussalzungskonstante
NaCl	0,08223
KCl	-0,03275
MgSO4	0,15921

Die Aussalzungskonstante lässt sich als additiv aus einem Kationenanteil und einem Anionenanteil zusammen gesetzt denken. Durch diese Aufteilung der Aussalzungskonstanten können Wechselwirkungsparameter für Kationen und Anionen getrennt ermittelt werden. Die folgenden Tabellen (Tab. 8.110 Tab. 8.111) geben einen Überblick über die in der Literatur gefundenen Daten.

Tab. 8.110 Pitzerparameter λ für Kation - $\text{Si}(\text{OH})_4\langle 0 \rangle$ – Wechselwirkungen bei 25 °C

Spezies	Pitzer-Parameter	Datenherkunft	Quelle
	λ_0		
$\text{Na}^+ - \text{Si}(\text{OH})_4\langle 0 \rangle$	0,10	geschätzt	[REA1990]
	0,0925	gemessen	[AZA/FOU1997]
$\text{K}^+ - \text{Si}(\text{OH})_4\langle 0 \rangle$	0,051	geschätzt	[REA1990]
	0,0324	gemessen	[AZA/FOU1997]
	0,02959	gemessen	[MEY2006]
$\text{Ca}^{2+} - \text{Si}(\text{OH})_4\langle 0 \rangle$	0,1830	geschätzt	[REA1990]
	0,2925	gemessen	[AZA/FOU1997]
	0,32793	gemessen	[MEY2006]
$\text{Mg}^{2+} - \text{Si}(\text{OH})_4\langle 0 \rangle$	0,1830	geschätzt	[REA1990]
	0,2925	gemessen	[AZA/FOU1997]
	0,35339	gemessen	[MEY2006]

Die von Meyer [MEY2006] ermittelten Pitzerparameter wurden auf der Basis von in der GRS ermittelten experimentellen Daten sowie den Daten von Marshall [MAR1980] bzw. Marshall und Warakomski [MAR/WAR1980] ermittelt⁶⁹. Die aus der Zunahme der Ionenaktivität resultierende Löslichkeitsabnahme des $\text{SiO}_2(\text{aq})$ erfolgt im Falle der Alkalichloride nahezu linear, im Falle der Erdalkalichloride ist der Abfall der Löslichkeitskurve dagegen eindeutig exponentiell. Die bei hohen Erdalkalichloridkonzentrationen erreichten SiO_2 - Löslichkeiten sind um den Faktor 10 kleiner als bei Alkalichloriden. Dies deutet darauf hin, dass es sich nicht um eine einfache Aussalzung handelt, die sich auf die Änderung der Aktivität zurückführen lässt, sondern um eine chemische Reaktion. Einen Hinweis darauf liefern Sanchi und Schindler [SAN/SCH1974], welche eine Komplexbildung zwischen Ca^{2+} und H_4SiO_4 beobachten.

⁶⁹ Aus den Daten von Marshall [MAR1980] wurden auch bereits von Felmy et al. [FEL/SCH1994] Pitzerparameter bzw. Temperaturfunktionen für die Wechselwirkungen mit Anionen und Kationen erstellt.

Der stärkere Abfall ließe sich dann dadurch erklären, dass durch weitere Polymerisation der Teilchen zum Teil Calciumsilikat entsteht, welches ausfällt.

Tab. 8.111 Parameter λ für $\text{Si(OH)}_4<0>$ - Anionenwechselwirkungen bei 25 °C

Spezies	Pitzer-Parameter	Datenherkunft	Quelle
	λ_0		
$\text{Cl}^- - \text{Si(OH)}_4<0>$	-0,0050	geschätzt	[REA1990]
	-0,01	gemessen	[AZA/FOU1997]
	0,0	gemessen	[MEY2006]
$\text{SO}_4^{2-} - \text{Si(OH)}_4<0>$	0,097	geschätzt	[REA1990]
	-0,13963	gemessen	[AZA/FOU1997]
	-0,21476	gemessen	[MEY2006]
$\text{HCO}_3^- - \text{Si(OH)}_4<0>$	0	geschätzt	[REA1990]
	0,0016	gemessen	[AZA/FOU1997]
$\text{CO}_3^{2-} - \text{Si(OH)}_4<0>$, $\text{OH}^- - \text{Si(OH)}_4<0>$, Silikat- und $\text{Al(OH)}_4^- - \text{Si(OH)}_4<0>$	0	geschätzt	[REA1990]

Während die Löslichkeit mit zunehmender Elektrolytkonzentration allgemein deutlich oder, wie bei Natriumsulfat, geringfügig abnimmt (bzw. nahezu konstant bleibt), fällt beim Kaliumsulfat (Abb. 8.96) die Erhöhung der Siliziumdioxidlöslichkeit mit zunehmender Konzentration auf. Von Marshall und Chen-Tung [MAR/CHE1981] wird daher eine Komplexbildung aus Kaliumsulfat und Siliziumdioxid postuliert. Weitere Literaturstellen zu diesem Thema konnten nicht ermittelt werden⁷⁰.

⁷⁰ Es wurde mit SCI-Finder das Zitat zu [HAM/ELM2001] gefunden, dies ist jedoch falsch. Trotz etwa 10-fachen Kontaktversuches per Telefon, Email und Fax wurde keine Antwort vom Autor Prof. Dachraoui der Universität Tunis erhalten.

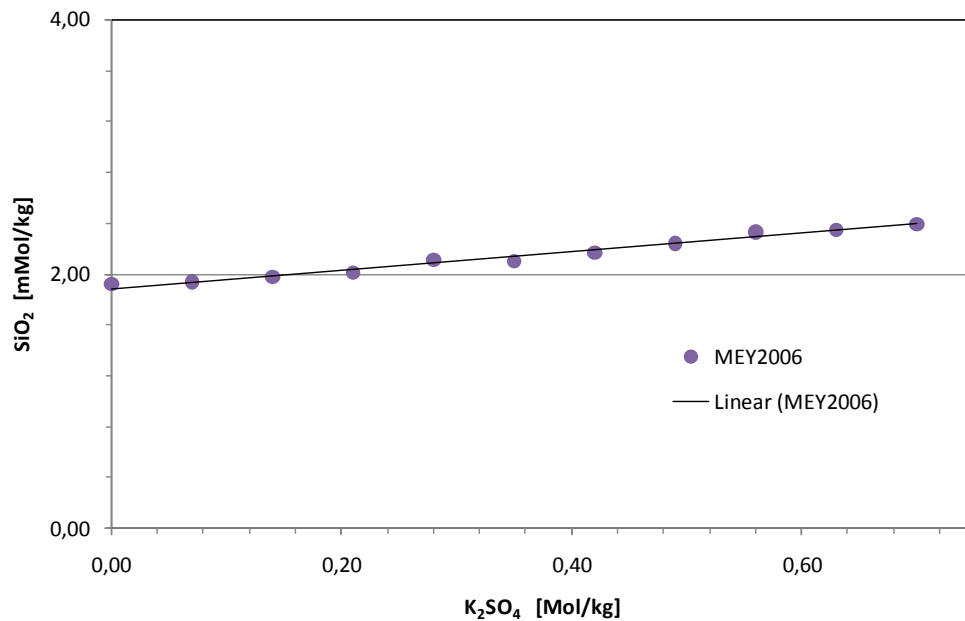


Abb. 8.96 Löslichkeit von SiO_2 als Funktion der Kaliumsulfatkonzentration

8.4.3.2.4 Löslichkeit von Kieselsäure in ternären Salzgemischen

Von Meyer [MEY2006] werden neben den binären Parametern für SiO_2 -Spezies auch χ - Pitzer-Parameter in ternären Salzlösungen ermittelt. Die Auswertung der ternären Löslichkeitsversuche erfolgte unter Verwendung der von Meyer [MEY2006] ermittelten binären Pitzer-Parameter (siehe 8.4.3.2.3) und ist in Tab. 8.112 wiedergegeben. Von Reardon [REA1990] werden keine Schätzwerte angegeben, weitere Literaturstellen zu diesem Thema konnten nicht ermittelt werden.

Tab. 8.112 Pitzer-Parameter χ für Kation – Anion- $Si(OH)_4<0>$ – Wechselwirkungen

Kation \ Anion	Na^+	K^+	Mg^{2+}	Ca^{2+}
Cl^-	0,00176	0,00147	-0,000149	-0,00072
SO_4^{2-}	0,00401	-0,09868	0,03900	0,00000

8.4.3.2.5 Pitzerparameter für H_3SiO_4^- - und $\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}$ - Anion – Wechselwirkungen

Für diese Wechselwirkung gibt es nur die Schätzwerte von Reardon [REA1990], da wie bereits erwähnt der Wert von [PAR/ENG1998] aufgrund der diskutierten Grundannahmen (Kapitel 8.4.3.3.4.1) unbrauchbar ist.

Tab. 8.113 Pitzer-Parameter für Silikat – Anion – Wechselwirkungen

Spezies	Pitzer				Datenherkunft	Quelle
	β_{\square}	β_{\square}	β_{\square}	C_{γ}		
$\text{H}_3\text{SiO}_4^- - \text{Cl}^-$	-0,006	-	-	-	geschätzt	[REA1990]
$\text{H}_3\text{SiO}_4^- - \text{OH}^-$	0				geschätzt	[REA1990]
$\text{H}_3\text{SiO}_4^- - \text{SO}_4^{2-}$	0				geschätzt	[REA1990]
$\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-} - \text{Cl}^-$	0	-	-	-	geschätzt	[REA1990]
$\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-} - \text{OH}^-$	0				geschätzt	[REA1990]
	-0,2703	3,343	-37,23	0,025	gemessen	[PAR/ENG1998]
$\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-} - \text{SO}_4^{2-}$	0				geschätzt	[REA1990]

8.4.3.3 Löslichkeit von Siliziumdioxid bei pH > 10

Bei pH > 10 ändert sich die Speziation in Abhängigkeit von der Siliziumkonzentration erheblich, daher werden zunächst einige Grundlagen zur Speziation in diesem Bereich dargestellt.

8.4.3.3.1 Allgemeines zu Oligosilikaten

Sowohl Harman [HAR1926] als auch Greenberg und Sinclair [GRE/SIN1955] schließen aufgrund Ihrer Untersuchungen (Transportzahlbestimmung bzw. Leitfähigkeit und Lichtstreuung) kolloidaler Kieselsäure-Lösungen bereits auf die Existenz komplexer Silikate, die gemäß Greenberg und Sinclair [GRE/SIN1955] ausschließlich sphärisch sein sollen. Es war früher umstritten, wie weit eine Oligomerisierung der Siliziumspezies fortschreitet. Busey und Mesmer [BUS/MES1977] berichten, dass eine Lösung mit

$[\text{Si}]_{\text{ges.}} = 0,001 \text{ m}$ und $[\text{NaClO}_4] = 1 \text{ m}$ bei $25 \text{ }^\circ\text{C}$ nur monomere Spezies enthält⁷¹. Nach Dove und Rimstidt [DOV/RIM1994] liegen unter diesen Bedingungen etwa 40 % des gelösten Si als Dimer $\text{H}_6\text{Si}_2\text{O}_7$ vor. Dietzel [DIE2000] fand dagegen Anteile von etwa 10 %. Bei der potentiometrischen Bestimmung der ersten Dissoziationskonstanten der Kieselsäure werden von Sjöberg et al. [SJÖ/NOR1981], trotz der sehr kleinen Konzentrationen ($< 0,008 \text{ mol/L}$), bereits geringe Konzentrationen an oligomeren Silikaten gefunden, die jedoch noch vernachlässigt werden konnten. Durch ^{29}Si -Kernresonanzspektroskopie (^{29}Si -NMR) wurde dagegen in konzentrierteren Lösungen das Auftreten von mehreren polymeren Spezies nachgewiesen. Bei einer späteren Untersuchung identifizieren Sjöberg et al. [SJÖ/ÖHM1985a] dann zwei Dimere, zwei Trimere und ein Tetramer und geben $\log(K)$ -Werte an. Da in der Literatur keine allgemeingültige Formel und Gleichung gefunden werden konnte, seien diese hiermit durch Formel (8.30) angegeben:



p: Anzahl der Siliziumatome, m: Anzahl der Verzweigungen
(linear: $m = 0$, sonst $m > 0$), q: Ladungszahl

In der Literatur ([FEL/CHO2001], [WEB/HUN2003]) werden in verallgemeinerter Form nur schematische Gleichungen angegeben, die die Anzahl der Siliziumatome und Ladungen beinhalten. In dieser Arbeit wird entsprechend der vorgeschlagenen Gleichung und Formel erstmals eine vollständig charakterisierende Kurzschreibweise (p, q, m) angegeben.

Die Bildung der Oligosilikate entspricht somit einer Kondensation [ILE1979], [APP1987]. Die Anzahl der entstehenden Wassermoleküle hängt von der Art des sich bildenden Oligomers (z. B.: linear ($m = 0$), zyklisch ($m = 1$), substituiert, bityklisch ($m = 2$) etc. ab. Oligosilikate werden typischerweise durch die Anzahl der Siliziumatome p und die Ladung q beschrieben, wobei diese Charakterisierung jedoch nicht immer ausreicht. Unter den Oligomeren scheinen die vierkernigen und dreikernigen Komplexe, die auch von Koller et al. [KOL/ENG1990] gefunden werden, am stabilsten zu sein, daneben liegen jedoch weitere vor. Gemäß Dietzel [DIE2000] nimmt zwischen pH 10 und pH 11,3 die Konzentration der Oligomeren in der Reihenfolge $[\text{Si}_4\text{O}_8(\text{OH})_4^{4-}]$

⁷¹ In [MEY2006] falsch und ohne pH- Angabe: "[BUS/MES1977] berichten, dass eine bei $25 \text{ }^\circ\text{C}$ mit amorpher Kieselsäure gesättigte Lösung nur monomere Spezies enthält".

$> [\text{Si}_4\text{O}_6(\text{OH})_6^{2-}] > [\text{Si}_3\text{O}_5(\text{OH})_5^{3-}]$ ab. Oligomere treten besonders bei höheren Silizium-Konzentrationen sowie verstärkt bei $r(\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}) > 1$ auf.

8.4.3.3.1.2 Speziation in Abhängigkeit vom SiO_2 -Base-Verhältnis

Silikatlösungen sind komplexe Gemische aus einer Vielzahl verschiedener Spezies, die durch die NaOH-Konzentration und das SiO_2 -Base-Verhältnis $r(\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O})$ charakterisierbar sind. Wie Weldes und Lange [WEL/LAN1969] zeigen, resultieren dabei zum Teil gleiche pH-Werte (Abb. 8.97) aus unterschiedlichen Gemischen. Betrachtet man die maximale Löslichkeit, dann wird in dem angegebenen Konzentrationsbereich bei dem Verhältnis $r(\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}) = 4$, wie es der untersten Kurve entspricht, der pH 11,4 nicht erreicht. Allgemein erfolgt die Beschreibung von Silikat-Lösungen, wie auch in Abb. 8.97 geschehen, durch Angabe des Gewichts-Verhältnisses, das im Falle des Natriums dem molarem Verhältnis $r(\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2)$ etwa entspricht (z. B. $r(\text{Gew } \%) = 3,3 \sim r(\text{mol } \%) = 3,2$). Abb. 8.97 zeigt die Abhängigkeit des pH-Wertes von $r(\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O})$ bei verschiedenen Na_2O -Gehalten.

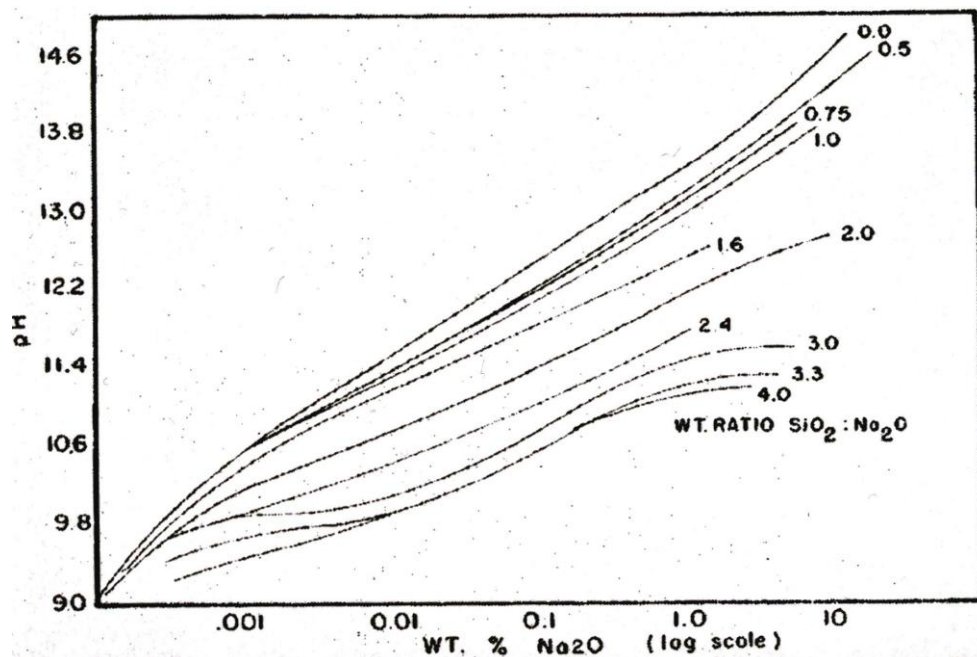


Abb. 8.97 Abhängigkeit des pH-Wertes von dem Natriumoxid-Gehalt bei verschiedenen Verhältnissen $r(\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O})$ bei 20 °C [WEL/LAN1969]

Mit zunehmendem Verhältnis $r(\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O})$ steigt die Viskosität der entstehenden Lösung, so dass ab $r = 4$ die Lösungen technisch schwer bzw. nicht mehr handhabbar

werden. Gelierung tritt bei Säurezusatz unter $\text{pH} = 11,0$ auf. Desweiteren nimmt, gemäß Iler [ILE1979], mit zunehmenden $r(\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O})$ der Anteil des abtrennbaren, also vermutlich kolloidal gelösten, Siliziumdioxids durch eine Membran vom Durchmesser $\varnothing > 1,8 \text{ nm}$ zu (Tab. 8.114).

Tab. 8.114 Membran-abtrennbares SiO_2 bei $r(\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}) = 3,75$ [ILE1979]

Nominaler Membranporendurchmesser \varnothing [nm]	Abtrennbar durch Membran % SiO_2
1,8	38
2,4	25
3,3	15
5,2	0

Tab. 8.114 zeigt, dass 38% der Kolloidalteilchen bei $r(\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}) = 3,75$ größer als 1,8 nm, nm, jedoch alle Teilchen kleiner als 5,2 nm sind.

Tab. 8.115 Anteil des abtrennbaren SiO_2 in Abhängigkeit vom Mol-Verhältnis r [ILE1979]

Mol-Verhältnis $r(\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O})$	% SiO_2 abtrennbar durch Membran
2,4	0,7
3,25	1,4
3,75	2,5

Entsprechend Tab. 8.115 liegt mit zunehmendem $r(\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O})$ -Verhältnis immer mehr Siliziumdioxid nicht molekular sondern kolloidal gelöst vor. Die kolloidalen Teilchen stellen offenbar Oligomere der Kieselsäuren dar. Ein Vergleich der Molmassen in Tab. 8.116 mit der Molmasse des SiO_2 zeigt, dass bei $r(\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}) = 3,90$ also bei maximal gelöster SiO_2 -Menge die vorwiegenden kolloidalen Spezies im Durchschnitt aus 6 bis 7 SiO_2 -Einheiten bestehen, also aus Hexameren und Heptameren. Die Stabilität der kolloidalen Lösungen ist durch die hohen Ladungen der Kolloidteilchen bedingt, die eine gegenseitige Abstoßung bewirken.

Tab. 8.116 Mittlere Molmassen der SiO₂-Spezies in Natriumsilikatlösungen bei verschiedenen r(SiO₂/Na₂O) -Verhältnissen [ILE1979]

r(SiO ₂ /Na ₂ O)	Mittlere Molmasse d. SiO ₂ -Spezies [g/mol]
0,48	60
1,01	70
2,03	150
3,32	325
3,90	400

Ein Vergleich mit den Daten von Felmy et al. [FEL/CHO2001] und Chow et al. [CHO/FEL2006] zeigt, dass diese Spezies im NMR als höhere Anteile an oktameren und hexameren Oligosilikaten gefunden werden. Engelhardt et al. [ENG/ZEI1975] untersuchen die Bildung von Oligosilikaten bei höheren Konzentrationen und verschiedenen Verhältnissen r(Na₂O/SiO₂) mittels NMR. Nur bei extrem hohen Natriumoxidüberschüssen (Na₂O/SiO₂ = 20 bzw. n = NaOH/SiO₂ = 40) wird ausschließlich das Monosilikat-Signal beobachtet (Abb. 8.98, Signal A, ganz links). Die Bereiche B, C, D und E entsprechen Signalen von Oligosilikaten, die ab einem Verhältnis r(SiO₂/Na₂O) > 1 (Abb. 8.98: n(NaOH/SiO₂) < 2), in diesem Fall bei 1,84 mol/L Natriumsilikat, einen deutlichen Anteil ausmachen.

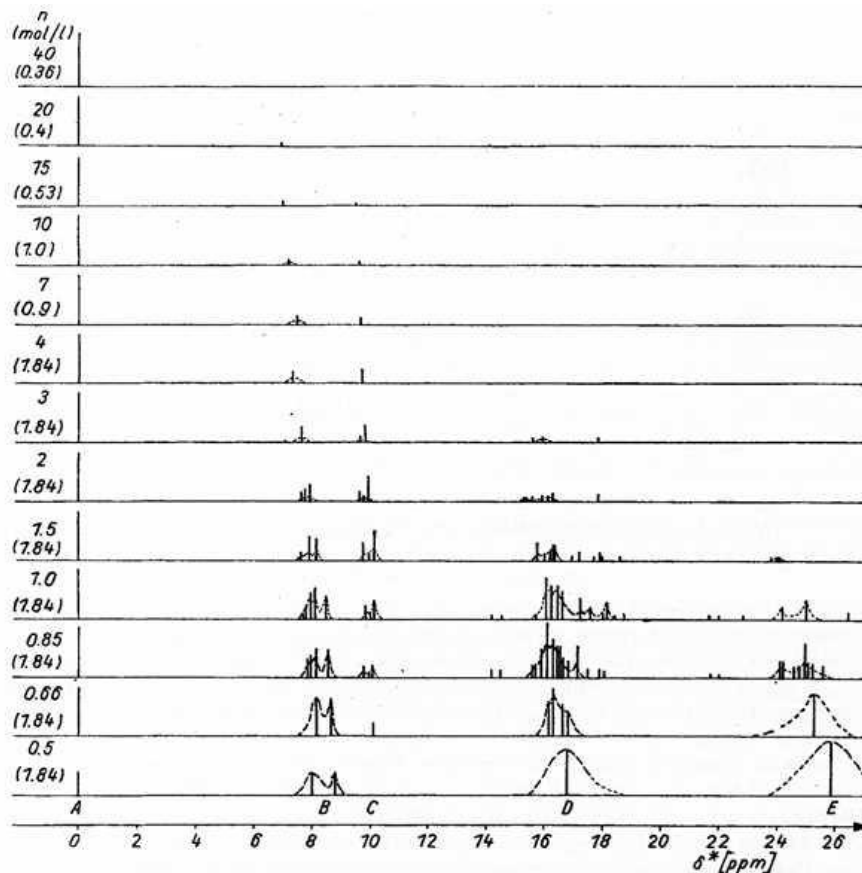


Abb. 8.98 Entwicklung der ^{29}Si -Spektren bei unterschiedlichem Verhältnis $n = \text{NaOH}/\text{SiO}_2$, [ENG/ZEI1975]
(δ^* = chemische Verschiebung relativ zu Monosilikat)

Mariangeli et al. [MAR/MOR1978] untersuchen die Änderung der Anteile der Oligosilikate und des Monosilikates in NaOH-Lösungen mittels RAMAN- und IR-Spektroskopie. Gemäß RAMAN- und IR-Studien von Mariangeli et al. [MAR/MOR1978] dominiert zwar die Spezies $\text{SiO}_2(\text{OH})_2^{2-}$ in NaOH-Lösungen (4 M NaOH, 2,5 molare $\text{Na}_2\text{H}_2\text{SiO}_4$) bei $\text{pH} > 14$, jedoch treten bei pH 13,4 bis 14 dimere Spezies sowie das HSiO_4^- Ion auf. Unterhalb von pH 13,3 bis 12,5 (2,5 molare Natriumsilikatlösung in HCl-Lösung zunehmender Konzentration) verschwinden die für lineare Moleküle typischen Signale und es werden Anzeichen für zyklische Moleküle deutlich, was die Angaben von Felmy et al. [FEL/CHO2001] bestätigt. Bei einem pH von 12,5 schließlich entstehen noch komplexere Silikate, die strukturell der Kieselsäure ähneln. Diese Ergebnisse zeigen, dass viele der in der Literatur angegebenen oligomeren Spezies mit hohem Oligomerisationsgrad bereits kolloidal sein sollten, und, dass zur vollständigen Erfassung der Löslichkeit von Siliziumdioxid bei beliebig hohen pH -Werten kolloidal gelöste Siliziumspezies eingeschlossen werden müssten. Desweiteren dominiert nur bei sehr hohem

Überschuss an Na_2O die Monosilikatspezies, ansonsten liegen mehr oder minder große Anteile an Oligomeren vor. Mittels ^{29}Si -NMR konnte, unter Anwendung einer Kreuzpolarisierungstechnik, die Zusammensetzung der festen und flüssigen Phase einer Natriumsilikat-Schmelze untersucht werden. Gemäß Koller et al. [KOL/ENG1990] erfolgt auch in der Schmelze bei 322 K Bildung von Oligomeren⁷², die jedoch beim Abkühlen wieder zerfallen.

8.4.3.3.2 Kristallisation von Natriumsilikatlösungen

Das Eintrocknen von kommerziell erhältlichen Natriumsilikatlösungen, mit $r(\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}) = 3$ führt gemäß Roggendorf und Böschel [ROG/BÖS2002] praktisch nicht⁷³ zu Kristallen, sondern nur zu amorphen Festkörpern, die etwa 12 % Wasser enthalten⁷⁴, was sich durch den kolloidalen Charakter der meisten Spezies erklärt. Gemäß Koller et al. [KOL/ENG1990] lassen sich dagegen nach Zusatz einer entsprechenden Menge Natriumhydroxid zu den kommerziell erhältlichen Silikatlösungen Kristalle aus Dinatriumdihydrogenorthosilikat-Nonahydrat⁷⁵ herstellen. Ein $\log(K)$ -Wert für die Fällung für ein definiertes Alkalisilikat kann gemäß Iler [ILE1979] nicht angegeben werden. Von Kahlenberg und Lange [LAN/STA1948] wurden bei 25 °C verschiedene aus der Lösung kristallisierende Natriumsilikathydrate, darunter neben dem Nonahydrat auch das Penta- und das Hexahydrat des Metasilikats sowie das Undekahydrat des Natriumdisilikates ($\text{Na}_6\text{Si}_2\text{O}_7 \cdot 11 \text{H}_2\text{O}$) erhalten und kristallographisch untersucht. Die Art des aus der Lösung kristallisierenden Hydrates hängt dabei von der Natriumhydroxid- und -silikatkonzentration ab. Die Existenz weiterer, von anderen Autoren gefundener, niedrigerer Hydratstufen konnte dagegen von Lange und Stackelberg [LAN/STA1948] sowie Baker und Jue [BAK/JUE1958] nicht bestätigt werden.

Die Auflösung von Dihydrogenorthosilikat- als auch von Trinatriumhydrogenorthosilikathydrat des Natriums in Natronlauge führt gemäß Koller et al.

⁷² Das NMR-Spektrum der Natriumsilikatschmelze $r(\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2) = 1$ ist nahezu identisch mit dem einer 5,5 M-Natriumsilikatlösung und weist hohe Anteile an Oligosilikaten auf.

⁷³ Wenn, dann in so untergeordnetem Maße, dass sie nicht zu einer Röntgenstrukturanalyse ausreichen.

⁷⁴ Beim Erhitzen des entstehenden Festkörpers bis zum Schmelzpunkt tritt nach Abkühlung der Übergang in einen glasartigen Zustand auf. Das Erhitzen auf höhere Temperaturen eines entsprechenden Gemisches führt gemäß Subasri [SUB/NÄF2008] bis 700 °C ausschließlich zu β -Natriumdisilikat/ Quarz-Gemischen, bei noch höheren Temperaturen entsteht $\text{Na}_6\text{Si}_8\text{O}_{19}$, das schließlich amorph wird.

⁷⁵ Neben Koller et al. ([KOL/ENG1990] [KOL/ENG1995]) bestätigen Schmidt et al. [SCH/FEL1985, [SCH/FEL1984)], Felsche et al. [FEL/KET1987] und Williams [WIL/GLA1971] diese Struktur, letztere durch Neutronendiffraktion am Dihydrogen- und Dideuterium-Orthosilikat.

[KOL/ENG1990] ebenfalls zur Bildung der bereits erwähnten Oligomere, neben der stattfindenden Hydrolyse. Eine derartige Lösung ist noch befähigt, weiteres Siliziumdioxid aufzulösen, wobei dann wieder vermehrt Disilikate, Trisilikate etc. gebildet werden. Diese Erhöhung der Anteile höherer Oligomere und des durchschnittlichen Polymerisationsgrades erfolgt bei weiterer Zugabe solange, bis schließlich die ganze Lösung geliert.

Wie Kahlenberg und Lincoln [KAH/LIN1898] bereits anhand von Gefrierpunktserniedrigungsmessungen zeigen, werden dagegen alle Alkalisilikatlösungen bei Verdünnung mit Wasser, d. h. bei sehr kleinen Alkaligehalten, zunehmend zu den entsprechenden Alkalihydroxidlösungen und zu kolloidaler Kieselsäure, die keinen Einfluß mehr auf die Gefrierpunktserniedrigung hat, hydrolysiert.

8.4.3.3.2.1 Wirkung von Salzzusätzen

Die Depolymerisationsgeschwindigkeit von Oligosilikaten ist von der Zusammensetzung der Lösung und der Temperatur abhängig. Verdünnung durch elektrolythaltige Lösungen führt zu einem schnellen Zerfall [DIE2000]. Daher liegt in einem Gemisch aus Alkalisilikat und Alkalichlorid oder -sulfat, je nach Zusammensetzung, eine andere Speziesverteilung als in reiner Lösung vor. Die Umwandlung der Spezies ineinander scheint schnell abzulaufen [DIE2000].

8.4.3.3.2.2 Ionenpaare

Gemäß den Ausführungen von Eikenberg [EIK1990] scheint eine Ionenpaarbildung des Silikations H_3SiO_4^- hauptsächlich mit höher geladenen Kationen wie denen von Schwermetallen (Fe^{2+} , Fe^{3+}) oder Erdalkalimetallen stattzufinden. So wird von Weber und Stumm [WEB/STU1965] zum ersten Mal von dem Auftauchen eines Ionenpaares in natürlichen Gewässern berichtet, wobei es sich um den Komplex $\text{FeSiO}(\text{OH})_3^{2+}$ handelt. Desweiteren wird, wie im Kapitel 8.4.3.3.4.3 näher ausgeführt, von Santschi und Schindler [SAN/SCH1974] von Calcium- und Magnesiumkomplexen berichtet, die gemäß Eikenberg [EIK1990] eine bedeutende Rolle bei der Silikatspeziation in Porenwässern von Zement eine Rolle spielen könnten.

Gemäß Eikenberg [EIK1990] wird die Ionenpaarbildung zwischen Natrium und Silikationen von mehreren Autoren diskutiert ([APP1987], [BAE/MES1976], [SJÖ/HÄG1983]),

die zu dem Schluss kommen, dass seine Anwesenheit in neutralen oder leicht alkalischen Lösungen vernachlässigbar ist. In stärker alkalischen Lösungen wurde die Bildung des Ionenpaares NaOSi(OH)_3 von Sewart [SEW1974] untersucht, der auch $\log(K)$ -Werte zwischen 135 und 301 °C bestimmt. Busuy und Mesmer [BUS/MES1977], die diese Arbeit kritisch untersuchten, zeigten jedoch, dass aus mehreren technischen Gründen die Daten von Sewart möglicherweise fehlerhaft sind. Desweiteren finden sie nur einen sehr geringen Einfluss der Salzkonzentration auf die Gleichgewichtskonstante der Deprotonierung in konzentrierten NaCl-Lösungen (1 – 5 mol/kg), so dass sie auf die Vernachlässigbarkeit einer Ionenpaarbildung mit Natrium schliessen. Zu diesem Ergebnis kommen, zumindest bei niedrigen Temperaturen, auch Marshall [MAR1980] und Marshall und Warakomski [MAR/WAR1980], die die Löslichkeit von Kieselsäure in Salzlösungen untersuchen, da eine Abnahme der Löslichkeit beobachtet wird. Bei höheren Temperaturen allerdings nimmt die Löslichkeit mit der Salzkonzentration zu, woraus auf eine Ionenpaarbildung unter diesen Bedingungen geschlossen werden kann. Weiterhin werden für stark alkalische Silikatlösungen (> 0,1 M NaOH) gemäß den Ausführungen von Eikenberg [EIK1990] die Existenz von Ionenpaaren vorausgesagt. Von Eikenberg [EIK1990] wie auch in dieser Arbeit werden Ionenpaare der Silikatspezies nicht berücksichtigt.

8.4.3.3.3 Speziation bei $[\text{Si}] < < 0,01 \text{ m}$

Bei sehr kleinen Konzentrationen liegen die gleichen Verhältnisse wie in neutraler Lösung vor, die Spezies $\text{Si(OH)}_4^{<0>}$ und monomere Silikationen dominieren (Kapitel 8.4.3.2).

8.4.3.3.4 Speziation bei $0,01 < [\text{Si}] < 0,1 \text{ m}$

Ein wichtiger Hinweis auf Speziationsunterschiede bei hohen pH-Werten unter Standardbedingungen ergibt sich aus der erhöhten Löslichkeit, die insbesondere ab $\text{pH} > 11,5$ ⁷⁶ durch die Bildung von Oligosilikaten (siehe Kapitel 8.4.3.3.1.1) erklärt wird⁷⁷.

⁷⁶ Alexander [ALE1953] beobachtet, dass nur die monomeren Silikationen schnell mit Molybdatreagenz reagieren. Daher erklärt sich eine unter diesen Bedingungen deutlich verlangsamte Molybdat-Nachweisreaktion so: Der monomere Anteil der Silikatprobe reagiert innerhalb von 2 Minuten, der Rest jedoch benötigt bis zu 40 Minuten. Folglich handelt es sich um Polysilikat, welches noch hydrolysiert werden muss.

⁷⁷ Mit steigender Temperatur geht die Konzentration der Oligomere bei gleicher SiO_2 -Konzentration zurück, so dass bei 0,1 mol/kg und 90 °C praktisch keine Oligosilikate vorliegen.

8.4.3.3.4.1 Das System $\text{SiO}_2(\text{aq}) - \text{Na}^+ - \text{OH}^- - \text{H}_2\text{O}$

8.4.3.3.4.1.1 Spezies und Gleichgewichtskonstanten

Eikenberg [EIK1990] zeigt durch Testen mehrerer Modelle mit verschiedenen Spezies und $\log(K)$ -Werten, dass die ausschließliche Verwendung monomerer Spezies die Löslichkeit nicht zu simulieren vermag (Modelle 2A, 2B). Er benutzt für seine Modellierung sechs oligomere Siliziumspezies und die entsprechenden von der NEA angegebenen $\log(K)$ -Werte, wobei er die Ionenstärke bis zu $I = 0,5 \text{ M}$ ⁷⁸ durch die Davis-Gleichung korrigiert⁷⁹. Erst die Variation der $\log(K)$ -Werte der Oligosilikate aus [NEA1989] (Modell 1A)⁸⁰ führte zu einer guten Modellierung (Modell 1B). Felmy et al. [FEL/CHO2001] variieren die Si-Konzentration, den pH-Wert und die Salzkonzentration und untersuchen die Zusammensetzung der Siliziumspezies⁸¹. Dabei liegen bei einer Si-Konzentration $[\text{Si}] = 0,06 \text{ mol/kg}$ und bei einem Molverhältnis von $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ von 1,20 bis 2,0 durchschnittlich etwa 63 % als Monomer und 37 % des Siliziums als Oligosilikat⁸² vor. Bei einer höheren Si-Konzentration $[\text{Si}] = 0,15 \text{ mol/kg}$ und einem Molverhältnis von $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ zwischen 1,67 und 1,25 geht die Konzentration des Monomers auf ~33 % zurück.

Felmy et al. [FEL/CHO2001] führen ein kritisches Review der einschlägigen Literatur durch und ergänzt die Daten durch eigene Messungen unter Anwendung einer Kopplung von moderner ^{29}Si -NMR und pH-Messung. Durch die Weiterentwicklung der ^{29}Si -NMR-Technik, die seit 1985 deutliche Fortschritte gemacht hat, gelingt es Felmy et al. [FEL/CHO2001], sieben oligomere Spezies zu identifizieren sowie die Genauigkeit der $\log(K)$ -Werte zu verbessern und ein konsistentes thermodynamisches Modell für die oligomeren Spezies⁸³ anzugeben. Er bestätigt dabei die von Eikenberg [EIK1990] vermuteten Tendenzen für die Größe der $\log(K)$ -Werte⁸⁴. Die von Felmy et al.

⁷⁸ Dies erscheint schon ziemlich hoch, da die Grenze von $I = 0,1 \text{ M}$ realistischer ist [NEA1988]

⁷⁹ $\log(f_i) = -b \cdot z^2 \cdot [I^{0,5}/(1+I^{0,5}) - c \cdot I]$ mit Aktivitätskoeffizient f_i der Spezies i , Konstanten b, c , Ladung z sowie Ionenstärke I .

⁸⁰ Er entdeckt, dass zwei Parameter zu hoch sind und erreicht durch deren Variation eine bessere Modellierung der Löslichkeit.

⁸¹ Gleichzeitig wird allerdings die Ionenstärke durch Natriumnitrat variiert (bei $0,06 \text{ mol/kg} [\text{Si}]$: $0,43 \text{ mol/l NaNO}_3$, bei $0,15 \text{ mol/kg} [\text{Si}]$: $2,78 \text{ mol/l NaNO}_3$. Im Allgemeinen führen Salze zur Oligomerspaltung.

⁸² Es konnten nur durchschnittlich etwa 13% der Oligosilikate bestimmt werden, eine pH-Abhängigkeit ist nicht erkennbar.

⁸³ Dabei werden einige von [EIK1990] angegebene Spezies nicht aufgeführt, so die Spezies mit $\langle p, q \rangle = \langle 5, 5 \rangle$ und $\langle 3, 2 \rangle$.

⁸⁴ Der Wert -34,9 für $\langle p, q \rangle = \langle 4, 4 \rangle$ aus (dem Entwurf) [NEA1989] ist laut [NEA1992] fehlerhaft gewesen.

[FEL/CHO2001] angegebenen Gleichgewichtskonstanten und Pitzer-Koeffizienten gestatten die Simulation der von Zarubin und Nemkina [ZAR/NEM1990] und Ingri [ING1959] angegebenen Löslichkeitseigenschaften in Elektrolytlösungen bis zu Ionenstärken von $I = 3 \text{ M}$ bei einer Maximalkonzentration von $0,1 \text{ mol/kg}$ Silizium. Bei 25 °C stellen die Oligosilikate bei $r(\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}) \geq 1$ Anteile von 35 bis 63 % dar, jedoch werden von Felmy et al. [FEL/CHO2001] bei $[\text{Si}]_{\text{total}} = 0,06 \text{ mol/kg}$ nur 78 mol% und bei $[\text{Si}]_{\text{total}} = 0,15$ sogar nur etwa 44 mol% der Siliziumspezies erfasst. Das Modell ist konsistent mit allen NMR-Messungen und moleküldynamischen Rechnungen. Es bewährt sich für den angegebenen Konzentrationsbereich ebenfalls bei der Erstellung eines thermodynamischen Modells für die Löslichkeit von Thoriumdioxid von Rai et al. [RAI/YUI2008]. Dabei erweist es sich den von [NEA1989] angegebenen SIT-Modellparametern als gleichwertig. Tab. 8.117 gibt eine Übersicht über Ionenstärke korrigierte $\log(K)$ -Werte wieder.

Tab. 8.117 Gleichgewichtskonstanten ($\log(\beta_n)$ -Werte) Bildung der oligomeren Spezies $\text{Na}_q [\text{Si}_p\text{O}_{p+m+q-1}(\text{OH})_{2p+2-2m-q}]^q$ ((p: Anzahl Si-Atome, q: Ladung, m: Verzweigungsgrad) gemäß Gl. (8.30) unter Standardbedingungen)

Spezies (gemäß [FEL/CHO2001])	P	q		m		log(β_n)					
						[ROL/ERV1940]	[BAE/MES1976]	[NEA1989]	[EIK1990]	[FEL/CHO2001]	
$\text{Si}_2\text{O}_2(\text{OH})_5^-$	1	2	0	-6,46	-	-	-8,1	-8,1	-8,50		
$\text{Si}_2\text{O}_3(\text{OH})_4^{2-}$	2	2	0	-16,26	-	-	-19,0	-19,0	-19,4		
$\text{Si}_2\text{O}_3(\text{OH})_3^{3-}$	2	3	0	-29,06	-	-	-	-	-		
$\text{Si}_3\text{O}_6(\text{OH})_3^{3-}$ (cycl.)	3	3		1	-	-	-28,6	-28,6	-29,3		
$\text{Si}_3\text{O}_5(\text{OH})_5^{3-}$ (lin.)	3	3		0	-	-	-27,5	-30	-29,4		
$\text{Si}_4\text{O}_8(\text{OH})_4^{4-}$ (subst.)	4	4		1	-	-35,8		-38	-39,1		
$\text{Si}_4\text{O}_8(\text{OH})_4^{4-}$ (cycl.)	4	4		1	-	-	-34,9		-39,2		
$\text{Si}_4\text{O}_7(\text{OH})_6^{4-}$ (lin.)	4	4		0	-	-			-39,1		
$\text{Si}_4\text{O}_7(\text{OH})_5^{3-}$ (cycl.) ^a	4	4		1	-	-	-25,5	-25,5	-		
$\text{Si}_4\text{O}_6(\text{OH})_6^{2-}$ (cycl.)	2	4		1	-	-13,44	-	-	-15,6		
$\text{Si}_6\text{O}_{15}^{6-}$ (prismat.) ^b	6	6		4	-	-	-	-	-61,8		

a: wie die Analyse zeigt, muss entsprechend des $m=1$ eine Verzweigung auftreten.

b: [FEL/CHO2001] gibt für diese Spezies eine falsche Bildungsgleichung an, daher beschreiben die angegebenen Parameter nicht die dort angegebene Gleichung für diese Spezies.

8.4.3.3.4.1.2 Pitzerparameter

Hershey und Millero [HER/MIL1986] ermitteln aus den potentiometrischen Daten von Sjöberg et al. [SJÖ/ÖHM1985a] Pitzerparameter, die auch von Felmy et al. [FEL/CHO2001] übernommen werden. Als einzige isopiestic Untersuchung, sowie eines der wenigen Pitzer-Modelle für Natriummetasilikatlösungen in der Literatur, soll die Publikation von Park und Englezos [PAR/ENG1998] genauer untersucht werden. Park und Englezos [PAR/ENG1998] untersuchen zum einen das System $\text{Na}^+ - \text{H}_2\text{SiO}_4^{2-} - \text{H}_2\text{O}$, zum anderen das System $\text{Na}^+ - \text{H}_2\text{SiO}_4^{2-} - \text{OH}$ und beschreiben beide Systeme als Natriummetasilikat-Lösungen Na_2SiO_3 , obwohl bereits Ingri [ING1959] darauf hinweist, dass auch der kristalline Festkörper ($\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$) als $\text{Na}_2\text{H}_2\text{SiO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ⁸⁵ zu formulieren ist. Der Konzentrationsbereich des Natriumdihydrogenorthosilikates im binären System liegt zwischen 0,060 und 2,37 mol/kg, bei etwa konstantem $r(\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2)$ -Verhältnis = 1. Die Autoren geben an, dass der pH-Wert aller Lösungen im Bereich von 12,5 bis 14 liegt und daher nur $\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}$ vorliegt. Das von Park und Englezos [PAR/ENG1998] gewählte Vorgehen, und damit der ermittelte Parametersatz, lässt sich in dem Maße rechtfertigen, wie tatsächlich Dihydrogenorthosilikationen in dem gewählten Bereich vorliegen und sich Kieselsäurespezies und das Monoanion vernachlässigen lassen, wie dies von Park und Englezos [PAR/ENG1998] vorausgesetzt wird. Gemäß Weldes [WEL/LAN1969] liegen zwar in Lösungen mit einem Verhältnis $r(\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2) \geq 1$ hauptsächlich monomere Spezies vor, diese Behauptung wird jedoch nicht durch weitere Quellen gestützt. Die von Felmy et al. [FEL/CHO2001] verwendete Si-Konzentration ($\text{Si}_{\text{gesamt}} = 0,06 \text{ mol/L}$, $r(\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2) = 1$) ähnelt der des ersten Messpunktes der von Park und Englezos [PAR/ENG1998] untersuchten Lösungen. Bei einer Konzentration von 0.10 mol/L NaOH ($r(\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2) = 0,833$) finden Felmy et al. [FEL/CHO2001] nur etwa 63 % Monomer. Abb. 8.97 (Kapitel 8.4.3.3.1.2), zeigt, dass bei der Konzentration $[\text{Si}] = 1,84 \text{ Mol/L}$, (also einer noch höheren Konzentration in Mol/kg) bei einem Verhältnis⁸⁶ $r(\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2) = 1$ bereits erhebliche Mengen Oligosilikat vorliegen. Die von Svensson et al. [SVE/SJÖ1986] untersuchten Proben mit je $r(\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2) = 0,97$ sowie etwa 2,32 Mol/kg Silikat (pH = 13,62) bzw. 4,95 Mol/kg Sili-

⁸⁵ Neben Koller et al. [KOL/ENG1990] bestätigen Schmidt et al. [SCH/FEL1985), Felsche et al. [FEL/KET1987] und Williams et al. [WIL/GLA1971] durch Neutronendiffraktion am Dihydrogen- und Dideuterium-Orthosilikat diese Struktur.

⁸⁶ In der Publikation ist $n = (\text{NaOH}/\text{SiO}_2) = 2$

kat (pH= 14,09)⁸⁷ enthalten durchschnittlich nur etwa 17,4 Mol % Monosilikat. Dies zeigt, dass sowohl bei der niedrigsten als auch der höchsten Silikat-Konzentration von 2,37 mol/kg die von Park und Englezos [PAR/ENG1998] getroffenen Annahmen nicht zutreffen.

Tab. 8.118 Binäre Parameter für monomere Silizium-Spezies des Natriumsilikat-Systems unter Standardbedingungen. (Gesch: geschätzt, gem. gemessen)

Spezies	Pitzer-Parameter				SIT	Datenherkunft	Quelle
	β_0	β_1	β_2	C	$\varepsilon(i,k)$		
Na ⁺ - H ₃ SiO ₄ ⁻	0,0454	0,398	0	0	-	Gesch.	[REA1990]
	-	-	-	-	-0,080	Gesch.	[NEA1992]
	0,043±0,019	0,24±0,11	0	0	-	Gem.	[HER/MIL1986]
Na ⁺ - H ₂ SiO ₄ ²⁻	0,0196	1,1130	0	0	-	Gesch.	[REA1990]
	-	-	-	-	-0,10	Gesch.	[NEA1992]
	0,32 ±0,08	0,13±0,5	0	0	-	Gem.	[HER/MIL1986]
	0,0577	2,8965	0	977E-5	-	Gem.	[PAR/ENG1998]

Tab. 8.118 und Tab. 8.119 geben die von den verschiedenen Autoren⁸⁸ für das Na⁺-Silikat - OH⁻- H₂O-System ermittelten binären und ternäre Pitzer-Parameter wieder.

Tab. 8.119 Ternäre Parameter für das Natriumsilikat-Natriumhydroxid-System bei 25 °C

System	$\Psi(X,Y)$	$\Theta(X-Y)$	Quelle
Na ⁺ -H ₂ SiO ₄ ²⁻ -OH (M-X-Y)	-0,009	0	[REA1990]
Na ⁺ -H ₂ SiO ₄ ²⁻ -OH	0,0233	-0,2703	[PAR/ENG1998]

⁸⁷ Entspricht den von Svensson et al. [SVE/SJÖ1986] angegebenen Konzentrationen von 2,14 und 4,10 mol/L SiO₂

⁸⁸ Darüber hinaus behandeln [PAR/ENG1998] das System Na⁺-Silikat-H₂O so, als ob es ein rein binäres System wäre, was ganz offensichtlich falsch ist, da es Hydroxidionen durch Hydrolyse enthält.

Einerseits fällt auf, dass der Schätzwert des Pitzerkoeffizienten $\beta_0(\text{Na}^+ - \text{H}_3\text{SiO}_4^-)$ dem von Hershey und Millero [HER/MIL1986] nahezu entspricht, andererseits weichen die von Millero für gemessene binären Pitzer-Koeffizienten und Schätzwerte für dieses von [REA1990] für das Dianion deutlich voneinander ab. Für die ternären Parameter gibt es keine Werte, außer denen des Modells von [PAR/ENG1998]. Aufgrund der sich als falsch erwiesenen Annahmen wird dieses Modell abgelehnt. Von Felmy et al. [FEL/CHO2001] werden entsprechend der Oligosilikatbildung neben den vorstehenden Daten von Herrero und Millero [HER/MIL1986] folgende Pitzerparameter eingesetzt, die sich (wie in Kapitel 8.4.3.3.4.1 ausgeführt) bereits anderweitig bewährt haben.

Tab. 8.120 Modellparameter für oligomere Silikationen bei 25 °C

Spezies	[FEL/CHO2001]				[NEA1989]
	β_0	β_1	β_2	C_γ	(SIT) $\varepsilon(i,k)^{89}$
Na - $\text{Si}_2\text{O}_2(\text{OH})_5^-$	-	-	-	-	-0,08
Na - $\text{Si}_2\text{O}_3(\text{OH})_4^{2-}$	0,13	1,5	0	0	-0,15
Na - $\text{Si}_3\text{O}_6(\text{OH})_3^{3-}$ (cycl.)	0,49	4,0	0	0	-0,25
Na - $\text{Si}_3\text{O}_5(\text{OH})_5^{3-}$ (lin.)	0,52	4,0	0	0	-0,25
Na - $\text{Si}_4\text{O}_8(\text{OH})_4^{4-}$ (cycl.)	1,2	11	0	0	-
Na - $\text{Si}_4\text{O}_8(\text{OH})_4^{4-}$ (subst.)	1,1	11	0	0	-
Na - $\text{Si}_4\text{O}_6(\text{OH})_6^{2-}$	0,1	1,5	0	0	-
Na - $\text{Si}_4\text{O}_7(\text{OH})_6^{4-}$ (lin.)	1,2	11	0	0	-
Na - $\text{Si}_6\text{O}_{15}^{6-}$ (pris.)	4,4	30	0	0	-
Na - $\text{Si}_4\text{O}_7(\text{OH})_5^{3-}$ (lin.)	-	-	-	-	-0,10

Struktur der Moleküle: Cyclisch, linear, prismatisch und substituiert

8.4.3.3.4.2 Das System SiO_2 - K^+ - OH^- - H_2O

8.4.3.3.4.2.1 Gleichgewichtskonstanten

Zum Kaliumsilikat liegen Untersuchungen von Babadjan und Muradjan [BAB/MUR1966] zur Wasseraktivität von wässrigen Lösungen von SiO_2 in KOH bei 20 °C und verschiedenen $r(\text{SiO}_2/\text{K}_2\text{O})$ -Verhältnissen vor, jedoch ohne Angabe von

⁸⁹ SIT-Gleichung: $\text{Log}_{10}(\gamma_i) = -z_i^2 \cdot D + \sum \varepsilon(j,k,l) \cdot m_k$

Dichten und pH. Grigoryan [GRI1988] führt Löslichkeitsuntersuchungen zur Löslichkeit von Kaliumsulfat und Kaliumchlorid in Kaliumsilikat-Lösungen durch, jedoch fehlen auch hier genauere Angaben. Thermodynamische Modelle zur Löslichkeit in diesem System oder log(K)-Werte für die Kaliumsalze der monomeren oder oligomeren Silikatspezies konnten nicht ermittelt werden.

8.4.3.3.4.2.2 Pitzerdaten im System SiO₂- K⁺ - OH⁻ - H₂O

Es findet sich weder eine Modellierung mittels Gleichgewichtskonstanten auf der Basis des Pitzer-Modells noch eine Pitzerstudie. Neuere Untersuchungen zum System K⁺ - H₂SiO₄²⁻ - H₂O liegen ausschließlich von Provis et al. [PRO/DUX2005] vor, dessen Modell jedoch nicht auf Gleichgewichtskonstanten beruht.

Tab. 8.121 Binäre Parameter für das K⁺ – SiO_{2(aq)} -System bei 25 °C

Spezies	Pitzer				SIT	Daten-herkunft	
	β ₀	β ₁	β ₂	C	ε(i,k)		
K ⁺ – H ₃ SiO ₄ ⁻	-0,0003	0,1735	0	0	-	geschätzt	[REA1990]
K ⁺ – H ₂ SiO ₄ ²⁻	0,0499	0,7793	0	0	-	geschätzt.	[REA1990]

Da, wie beim Natriumsilikat-Wasser System bereits dargestellt, wässrige Silikatlösungen sehr komplexe Systeme darstellen, ist mit den zur Verfügung stehenden Daten weder eine Pitzer-Auswertung der existierenden Daten noch deren Modellierung möglich.

8.4.3.3.4.3 Calcium- und Magnesiumsilikat-Komplexe

8.4.3.3.4.3.1 Gleichgewichtskonstanten

Santschi und Schindler [SAN/SCH1974] beobachten in SiO₂ haltigen Erdalkalisalzlösungen die Bildung von Silikatkomplexen des Magnesiums bzw. Calciums ([Ca²⁺] bzw.

[Mg²⁺] = 1E-3 mol/L) und geben log(K)-Werte⁹⁰ für die Reaktion in 1 M NaClO₄ an (Tab. 8.122):

Tab. 8.122 Gleichgewichtskonstanten (log(K)) von Ca- und Mg-Silikat-Komplexen [SAN/SCH1974]

Reaktion	Kation M	
	Ca ²⁺	Mg ²⁺
M ²⁺ + H ₃ SiO ₄ ⁻ ⇌ MH ₃ SiO ₄ ⁺	0,39	0,64
M ²⁺ + 2H ₃ SiO ₄ ⁻ ⇌ M(H ₃ SiO ₄) ₂	2,89	3,82
M ²⁺ + H ₂ SiO ₄ ²⁻⁻ ⇌ MH ₂ SiO ₄	3,09	4,17

Greenberg und Chang [GRE/CHA1965] geben für die Dissoziation MH₂SiO₄ ⇌ M²⁺ + H₂SiO₄²⁻ in Gemischen (SiO₂/CaO = 1:1) den log(K)-Wert von -7,0 an. Der Wert variiert allerdings bei deutlich kleineren oder größeren Verhältnissen.

8.4.3.3.4.3.2 Pitzerkoeffizienten im System Mg²⁺ - und Ca²⁺ - Silikat - H₂O

Für Calcium- und Magnesiumsilikat gibt es Schätzwerte zu den Pitzerkoeffizienten von Reardon [REA1990] sowie Daten von Azaroual et al. [AZA/FOU1997] zur Wechselwirkung mit der neutralen Spezies SiO₂, es gibt jedoch keine Pitzerdaten für die Silikat-Anionen.

Tab. 8.123 Binäre Parameter für das Calciumsilikat-System bei 25 °C

Spezies	Pitzer				SIT	Daten	Quelle
	β ₀	β ₁	β ₂	C	ε(i,k)		
Ca ²⁺ – H ₃ SiO ₄ ⁻	0,2145	2,530	0	0	-	geschätzt	[REA1990]
Ca ²⁺ – H ₂ SiO ₄ ²⁻⁻	0,2000	3,1973	-54,25	0	-	geschätzt	[REA1990]

Santschi und Schindler [SAN/SCH1974] beobachten die Bildung von Silikatkomplexen des Calciums bei der Zugabe von Kieselsäure zu Calciumchloridlösungen. Es ist daher wahrscheinlich, dass es sich bei den ausgefallenen Niederschlägen weitgehend um Cal-

⁹⁰ auf mol/L basierend statt auf Molalitäten

ciumsilikate handelt. Tab. 8.124 enthält die entsprechenden von Reardon [REA1990] angegebenen Parameter für das System Mg^{2+} - SiO_2 - H_2O , in dem dieselbe Komplexbildung auftritt.

Tab. 8.124 Pitzerparameter des Magnesiumsilikat-Wasser-Systems

Spezies	Pitzer				SIT	Daten	Quelle
	β_0	β_1	β_2	C	$\varepsilon(i,k)$		
$\text{Mg}^{2+} - \text{H}_3\text{SiO}_4^-$	0,4746	1,729	0	0	-	geschätzt	[REA1990]
$\text{Mg}^{2+} - \text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}$	0,221	3,343	-37,23	0,025	-	geschätzt	[REA1990]

Sowohl im System $\text{Ca}^{2+} - \text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ als auch im System $\text{Mg}^{2+} - \text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ bleibt zu überprüfen, ob es sich bei den ausgefällten Phasen tatsächlich um amorphe Kieselsäure handelt oder, was wahrscheinlicher ist, um das jeweilige Erdalkalisilikat. Falls die Löslichkeitskurve nicht einfach durch die Fällung beschrieben wird, müsste darauf basierend dann die Pitzer-Auswertung unter Einbeziehung der Silikatfällungsreaktion erfolgen.

8.4.3.3.5 SiO_2 -Konzentration > 0,1 mol/kg

In konzentrierteren Silikatlösungen von $[\text{Si}] > 0,1$ mol/kg ist das Modell von Felmy et al. [FEL/CHO2001] aus mehreren Gründen nicht mehr gültig. Reynolds [REY2005] zeigt zum einen, dass die Abnahme der von Felmy et al. [FEL/CHO2001] angegebenen $\log(K)$ -Werte derjenigen Silikatspezies, bei denen **eine** Ladung pro Siliziumatom vorliegt (also $\text{Si}_n\text{O}_m^{n-}$ mit m), mit der Änderung der Partialladung korreliert und linear mit der mittleren Elektronegativitätsänderung der Spezies zusammenhängt⁹¹. Die von Lagerström [LAG1959] für eine Natriumsilikatlösung angegebenen Daten mit einer Si-Konzentration von 0,2 mol/kg werden unbefriedigend beschrieben. Den Fall, dass mehr als ein OH-Ion pro Si-Atom verbraucht wird, kann das Modell von Felmy et al. [FEL/CHO2001] nicht beschreiben. Eine ^{29}Si -NMR-spektroskopische Untersuchung von konzentrierten Natriumsilikatlösungen durch Svensson et al. [SVE/SJÖ1986], die die oligomeren Silikatspezies in konzentrierten Lösungen bei pH-Werten zwischen

⁹¹ Dies ist zwar, wie sich zeigen lässt, auch bei den Werten von Sjöberg et al. [SJÖ/ÖHM1985a] der Fall, aber deren Werte sind in der Einheit mol/L.

11,36 bis 14,09 und bei unterschiedlichem Verhältnis $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ untersucht, berichtet von weiteren Spezies der von Sjöberg [SJÖ/ÖHM1985a] beobachteten Oligosilikat-Klassen sowie auch Hexameren, Oktameren und einem noch deutlich höher polymerisiertem Oligosilikat mit einem Si_{32} -Gerüst. Mokos et al. [MOK/KOZ2001] ermitteln für die von Ihnen untersuchten Wasserglaslösungen einen Gesamtgehalt von 85 % von zwei isomeren Hexameren, was mit der in Iler [ILE1979] angegebenen mittleren Molmasse für $r(\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}) = 3,90$ übereinstimmt. Von Svensson et al. [SVE/SJÖ1986] wurden zusätzlich zu den von Felmy et al. [FEL/CHO2001] angegebenen Oligomeren weitere durch $\langle p, q \rangle = \langle 2, -4 \rangle, \langle 3, -6 \rangle, \langle 4, -8 \rangle, \langle 6, 4 \rangle, \langle 8, -6 \rangle, \langle 8, -8 \rangle$ und $\langle 32, -16 \rangle$ charakterisierte Spezies ermittelt und $\log(K)$ -Werte angegeben⁹². Dabei zeigt er auf, dass bei einer gegebenen Si-Konzentration in Abhängigkeit vom pH-Wert die pro Siliziumatom in den Oligomeren auftretende mittlere Ladung ($q/p = z$) in etwa parabolisch zunimmt. So ist bei etwa 20 Gew.-% SiO_2 bei einem $\text{pH} < 11,5$ der Wert $z \sim 0,6$, bei $\text{pH} = 14$ dagegen $z \sim 2$. Dies Problem wird auch von Felmy et al. [FEL/CHO2001] erkannt, der jedoch keine Lösung dieses Problems anzugeben vermag. Das Modell von Felmy et al. [FEL/CHO2001] ist bei sehr hohen Silikatkonzentrationen von $[\text{Si}]_{\text{tot}} \geq 0,2$ Mol/L nicht mehr gültig, da vorausgesetzt wird, dass pro Mol SiO_2 ein Verbrauch von einem Mol Hydroxid vorausgesetzt wird ($z = 1$). Auch die Identifikation aller in diesem Bereich auftretenden Spezies ist nicht vollständig. In Cho et al. [CHO/FEL2006] wird von weiteren Spezies bei höheren Konzentrationen berichtet, die durch zweidimensionale ^{29}Si -NMR-Spektroskopie untersucht werden. Die von Felmy et al. [FEL/CHO2001] vorgesehene Modellerstellung⁹³ auf der Basis der Ergebnisse von Cho et al. [CHO/FEL2006] konnte jedoch nicht erfolgen.

Eine weitere Arbeit zur Modellierung liegt von Weber et al. [WEB/HUN2003] vor. Angesichts der Problematik, dass das Verhältnis der Ladung zur Anzahl der Siliziumatome auch Werte $Z \neq 1$ annehmen kann, wird die Modellierung von Silikatlösungen höherer Konzentration durch eine ausgewählte Anzahl an Spezies für jeden, durch die Anzahl an Si-Atomen charakterisierten, Speziestyp durchgeführt. Dieses Modell wurde jedoch nicht weiter getestet, da die verwendeten Gibbsenergien bzw. die daraus berechneten $\log(K)$ -Werte nicht konsistent mit den Werten anderer Autoren sind.

⁹² Eine mögliche Erklärung ist die Verwendung der Einheit Mol/L anstelle von Mol/kg in den $\log(K)$ -Werten (wie auch in der gesamten Veröffentlichung).

⁹³ In der Veröffentlichung ist eine Fortsetzung angekündigt, die aber laut persönlicher Mitteilung nicht mehr erfolgen konnte.

Abb. 8.99 zeigt die Abhängigkeiten der $\log(K)$ -Werte der Oligosilikatspezies von der mittleren Elektronegativität entsprechend dem Teilladungsmodell von Reynolds [REY2005]. Das Modell erlaubt eine Berechnung bzw. Schätzung des ionenstärke-korrigierten $\log(K)$ -Wertes für die, von Svensson et al. [SVE/SJÖ1986] beobachtete, oktamere ($p=8$), cyclische Spezies $\text{Si}_8\text{O}_{20}^{8-}$ ($q = 8$), der in dieser Arbeit zu $-82,83$ ermittelt wird.

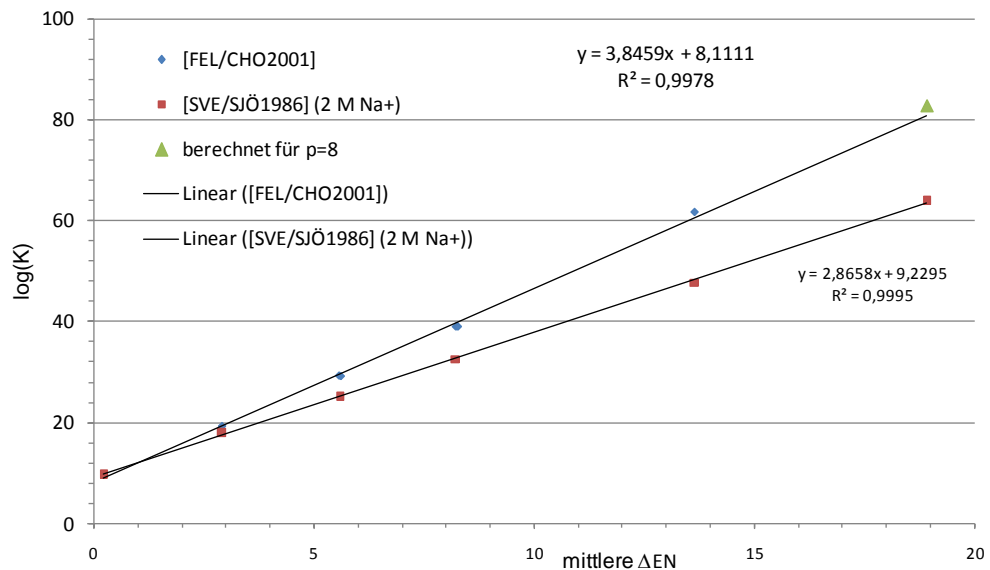


Abb. 8.99 Abhängigkeit des $\log(K)$ -Wertes von der mittleren Elektronegativität ΔEN nach dem Partialteilladungsmodell von [REY2005]

Von Provis et al. [PRO/DUX2005] werden für konzentrierte Natrium- und Kaliumsilikatlösungen aufgrund der Komplexität der Gemische eine Modellierung vorgeschlagen, die auf einer Minimierung der gesamten Gibbs-Energie als Funktion der chemischen Potentiale der Strukturfragmente der oligomeren Spezies beruht, also nicht auf Gleichgewichtskonstanten, da gemäß [PRO/DUX2005] die Gemische zu komplex sind, um über alle notwendigen Daten zu verfügen. Für die Aktivitätskoeffizienten wird von Provis et al. [PRO/DUX2005] der Pitzer-Ansatz verwendet, bei dem sich die Parameter aber nicht auf Spezies sondern nur auf deren Struktureinheiten beziehen.

Für Calcium und Magnesiumsalzlösungen ist der Fall hoher Silikatkonzentrationen nicht relevant, da die entsprechenden Erdalkalisilikate vorher ausfallen.

8.4.3.4 Modellierung des SiO₂-H₂O-Systems

Zur Modellierung des Silikatsystems wird das von Felmy et al. [FEL/CHO2001] angegebene Modell mit den folgenden Gleichgewichtskonstanten (Tab. 8.125) und Pitzerparametern übernommen (Tab. 8.126), das sich auch anderweitig bewährt hat (Kapitel 8.4.3.3.4.1). Alle angegebenen Daten wurden in die Datenbasis von EQ3/6 implementiert.

Tab. 8.125 Gleichgewichtskonstanten der Si-Spezies $\text{Na}_q[\text{Si}_p\text{O}_{p+m+q-1}(\text{OH})_{2p+2-2m-q}]^{-q}$ ($\log(K)$) gemäß [FEL/CHO2001] unter Standardbedingungen

Spezies-Formel	P	q	log(β_n)
SiO(OH) ₃ ⁻	1	1	-9,82
SiO ₂ (OH) ₂ ²⁻	1	2	-23,27
Si ₂ O ₂ (OH) ₅ ⁻	1	2	-8,50
Si ₂ O ₃ (OH) ₄ ²⁻	2	2	-19,4
Si ₃ O ₆ (OH) ₃ ³⁻ (cycl.)	3	3	-29,3
Si ₃ O ₅ (OH) ₅ ³⁻ (lin.)	3	3	-29,4
Si ₄ O ₈ (OH) ₄ ⁴⁻ (subst.)	4	4	-39,1
Si ₄ O ₈ (OH) ₄ ⁴⁻ (cycl.)	4	4	-39,2
Si ₄ O ₇ (OH) ₆ ⁴⁻ (lin.)	4	4	-39,1
Si ₄ O ₆ (OH) ₆ ²⁻	2	4	-15,6
Si ₆ O ₁₅ ⁶⁻ (prismat.)	6	6	-61,8

Zur Überprüfung des Modells wurden Löslichkeitsdaten der Kieselsäure in Wasser (Kapitel 8.4.3.4.1) sowie einige der von Park und Englezos [PAR/ENG1998] gemessenen Wasseraktivitäten (Kapitel 8.4.3.4.2) verwendet. Von dem Versuch, früher veröffentlichte Daten zur Gefrierpunktserniedrigung von Bennet [BEN1927] und Loomis [LOO1897] zu modellieren, wurde abgesehen.

Tab. 8.126 Verwendete Pitzerparameter von [FEL/CHO2001] im System $\text{SiO}_2(\text{aq}) - \text{Na}^+ - \text{OH}^- - \text{H}_2\text{O}$ unter Standardbedingungen

Spezies	Pitzer-Parameter				Quelle
	β_0	β_1	β_2	C_γ	
$\text{Na}^+ - \text{SiO}_2(\text{aq})$	0,0925	-	-	-	[AZA/FOU1997]
$\text{Na}^+ - \text{SiO}(\text{OH})_3^-$	$0,043 \pm 0,019$	$0,24 \pm 0,11$	0	0	[HER/MIL1986]
$\text{Na}^+ - \text{SiO}_2(\text{OH})_2^{2-}$	$0,320 \pm 0,08$	$0,13 \pm 0,5$	0	0	
$\text{Na}^+ - \text{Si}_2\text{O}_2(\text{OH})_5^-$	-	-	-	-	
$\text{Na}^+ - \text{Si}_2\text{O}_3(\text{OH})_4^{2-}$	0,13	1,5	0	0	
$\text{Na}^+ - \text{Si}_3\text{O}_6(\text{OH})_3^{3-}$ (cycl.)	0,49	4,0	0	0	
$\text{Na}^+ - \text{Si}_3\text{O}_5(\text{OH})_5^{3-}$ (lin.)	0,52	4,0	0	0	
$\text{Na}^+ - \text{Si}_4\text{O}_8(\text{OH})_4^{4-}$ (cycl.)	1,2	11,0	0	0	[FEL/CHO2001]
$\text{Na}^+ - \text{Si}_4\text{O}_8(\text{OH})_4^{4-}$ (subst.)	1,1	11,0	0	0	
$\text{Na}^+ - \text{Si}_4\text{O}_6(\text{OH})_6^{2-}$	0,1	1,5	0	0	
$\text{Na}^+ - \text{Si}_4\text{O}_7(\text{OH})_6^{4-}$ (lin.)	1,2	11,0	0	0	
$\text{Na}^+ - \text{Si}_6\text{O}_{15}^{6-}$ (pris.)	4,4	30,0	0	0	

Struktur: cyclisch linear substituiert

8.4.3.4.1 Die Löslichkeit von Kieselsäure in Wasser.

Die Daten von Alexander [ALE/HES1954], Goto [GOT1955], Greenberg und Prize [GRE/PRI1957] sowie Marsh [MAR/KLE1975], Iler [ILE1979], Morey und Fournier [MOR/FOU1964] sowie Spychalski [SPY1938] sind wurden nach Implementierung des Modells von Felmy et al. [FEL/CHO2001] in EQ36 modelliert. Bei der Rechnung wurden Wasser als Ausgangslösung und amorphe Kieselsäure als Reaktant im Titrationsmodus zugegeben. Bei einem weiteren Modell („mix1“) wurde testweise zu den Daten von Felmy et al. [FEL/CHO2001] der $\log(K)$ -Wert einer weiteren Oligosilikatspezies ($\text{Si}_4\text{O}_7(\text{OH})_5^{3-}$ (lin.)) aus Eikenberg [EIK1990] entnommen.

Abb. 8.100 verdeutlicht, dass die Löslichkeit bei höheren pH-Werten durch die Annahme von monomeren Spezies allein nicht zu modellieren ist. Bei der Modellierung zeigt sich, dass sich im Gegensatz zu den Aussagen von Felmy [FEL/CHO2001], die Löslichkeitskurve durch Einbeziehung der von Eikenberg [EIK1990] aufgeführten und auch von der NEA [NEA1992] verwendeten Spezies $\text{Si}_4\text{O}_7(\text{OH})_5^{3-}$ (lin.) noch besser an die vorliegenden Daten von Alexander et al. [ALE/HES1954] und Iler [ILE1979] anpassen lässt (siehe Abb. 8.100). Der Messwert von Greenberg [GRE1958] bei etwa $\text{pH} = 11,3$ und $\log([\text{SiO}_2]) = 0,2$ erscheint unsicher. Die Graphik von Weldes [WEL/LAN1969]

(Abb. 8.97) lässt sich so interpretieren, dass es bei maximaler Sättigung an Silizium und gegebenem Verhältnis $R(\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2)$ einen maximal erreichbaren pH-Wert ("Grenz-pH-Wert") gibt. Das Modell von Felmy et al. [FEL/CHO2001] ergibt einen höheren Grenz-pH-Wert als das in dieser Arbeit unter Hinzunahme der linearen tetrameren Spezies aufgestellte Modell mix1. Welches Modell geeigneter ist, könnte nur über eine höhere Anzahl von Daten in dem Bereich höheren pH-Wertes entschieden werden⁹⁴. Daher wird das Modell von Felmy et al. [FEL/CHO2001] zur Modellierung gewählt und empfohlen.

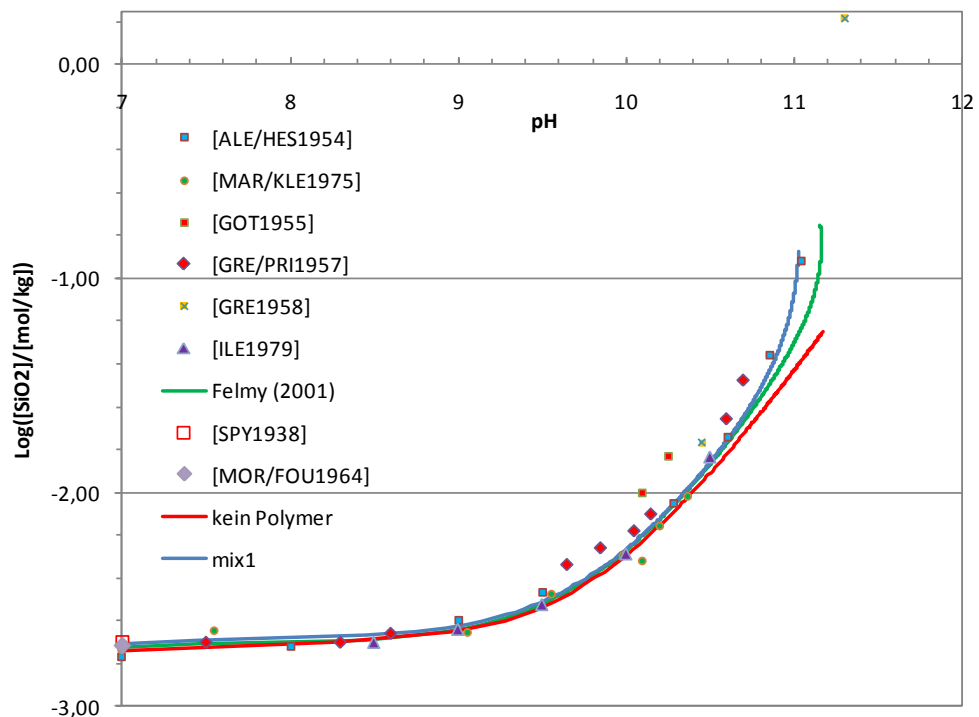


Abb. 8.100 Modellierung von SiO_2 in neutralem und alkalischem Milieu

8.4.3.4.2 Das System Na-Silikat- H_2O

Das Modell von Felmy et al. [FEL/CHO2001] wurde an den Ergebnissen der isopiestischen Messungen zum System $\text{Na}^+ - \text{H}_2\text{SiO}_4^{2-} - \text{H}_2\text{O}$ und $\text{Na}^+ - \text{H}_2\text{SiO}_4^{2-} - \text{OH} - \text{H}_2\text{O}$ von Park und Englezos [PAR/ENG1998] getestet. Es wurden neben binären und ternären

⁹⁴ Der Wert sollte zwischen 10,8 und maximal 11,4 liegen, wobei die Gelierung der Lösungen unterhalb von pH 11 darauf hinweist, dass dieser „Grenz-pH“ etwa 11 sein sollte, wie es dem Modell mix1 entspricht.

Pitzerparametern zu den Hydroxidspezies (Tab. 8.59) keine weiteren Parameter benötigt, auch auf die Einbeziehung von Ionenpaaren konnte verzichtet werden.

Es zeigt sich, dass der einzige in den Bereich des Gültigkeitsbereiches von Felmy et al. [FEL/CHO2001] fallende Messwert bei einer Natriumsilikatkonzentration von 0,0603 mol/kg Natriumsilikatlösung vom Modell nur unbefriedigend beschrieben wird, da ein deutlich niedrigerer Wasseraktivitätswert von $a_w = 0,9964$ statt 0,9971 resultiert. Auch die Hinzunahme von weiteren Spezies (wie z. B. Ionenpaaren wie $\text{NaCl}_{(\text{aq})}$ oder $\text{NaOH}_{(\text{aq})}$ oder der Spezies $\text{Na}^+ - \text{Si}_4\text{O}_7(\text{OH})_5^{3-}$ (lin.)) führt nicht zu einer besseren Anpassung.

Von den Messdaten des Systems $\text{Na}^+ - \text{H}_2\text{SiO}_4^{2-} - \text{OH} - \text{H}_2\text{O}$ werden die ersten drei (im Gültigkeitsbereich liegenden) Ergebnisse sehr gut bis befriedigend modelliert, wobei die bei 0,14 mol/kg Silikat erhaltene Wasseraktivität bereits deutlich zu niedrig ausfällt. Es fällt auf, dass für die beiden mittleren Konzentrationen die Beschreibungen durch das Modell von Park und Englezos [PAR/ENG1998] und durch das Modell von Felmy [FEL/CHO2001] praktisch äquivalent sind. Die berechneten pH-Werte liegen in allen Fällen im erwarteten Bereich.

Tab. 8.127 Modellierung der Messdaten von Park und Englezos [PAR/ENG1998] durch das Modell von Felmy [FEL/CHO2001]

Experiment [PAR/ENG1998]			Ergebnisse Park und Englezos [PAR/ENG1998]				berechnet mit Modell von [FEL/CHO2001]		
$\text{Na}_2\text{H}_2\text{SiO}_4$ [mol/kg]	NaOH [mol/kg]	pH	phi exp	phi- ber.	aw exp.*	aw ber.	aw- ber.*	phi- ber.	pH
0,0603	-	12,5 - 13,5	0,8925	0,8837	0,9971	0,9971	0,9964	0,8964	12,54
0,0466	0,0466		0,9572	0,8993	0,9960	0,9962	0,9958	0,8987	12,75
0,0970	0,0970		0,9267	0,8991	0,9919	0,9919	0,9918	0,8708	12,99
0,1481	0,1481		0,8816	0,8805	0,9883	0,9883	0,9857	0,9160	13,46

Der Vergleich der (hervorgehobenen) experimentellen und berechneten Wasseraktivitäten zeigt, dass das Modell von Felmy [FEL/CHO2001] bei einem Verhältnis von $r(\text{NaOH}/\text{SiO}_2) = 3$ eine sehr gute Beschreibung der Wasseraktivitäten liefert, soweit die Silizium-Konzentration im Bereich $[\text{Si}] = 0$ bis 0,1 mol/kg liegt. Liegt sie jedoch darüber oder ist das Verhältnis $r(\text{NaOH}/\text{SiO}_2) \leq 2$, dann ist die Modellierung weniger gut, bei dem untersuchten Punkt mit $r(\text{NaOH}/\text{SiO}_2) = 2$ ist sie noch befriedigend.

8.4.3.5 Übersicht zu den empfohlenen Modellparametern

Für Lösungen ohne Zusatz von Base liegen Pitzer-Parameter zu binären und ternären Salzlösungen von Meyer [MEY2006] vor, die in den Kapiteln 8.4.3.2.3 und 8.4.3.2.4 zusammengefasst sind und hier empfohlen werden.

Die Löslichkeit in Lösungen höheren pH-Wertes kann für den Fall einer NaOH-Lösung durch das Modell von Felmy [FEL/CHO2001] modelliert werden. Die verwendeten empfohlenen Spezies und Parameter sind in Tab. 8.125 und Tab. 8.126 zusammengefasst. Zusätzlich werden die binären Pitzer-Parameter für NaOH benötigt (siehe Tab. 8.59).

8.4.3.6 Zusammenfassung

Im neutralen Bereich kann die Modellierung der Löslichkeit von Kieselsäure in Salzlösungen anhand der von Meyer [MEY2006] bestimmten binären und ternären Pitzer-Parametern erfolgen (siehe Kapitel 8.4.3.2.3, 8.4.3.2.4), die nicht weiter getestet wurden.

Zu Alkalisilikatlösungen geringer oder hoher Konzentration gibt es zwar ein vollständiges auf Gleichgewichtskonstanten beruhendes Modell von Weber und Hunt [WEB/HUN2003], aber dies verwendet nicht allgemein akzeptierte $\log(K)$ -Werte für die in dieser Arbeit verwendeten Spezies. In dieser Arbeit konnten dagegen sowohl die Löslichkeit von Kieselsäure als auch, erstmals, einige experimentelle Daten von Park und Englezos [PAR/ENG1998], die im Gültigkeitsbereich des Modells von Felmy et al. [FEL/CHO2001] liegen, erfolgreich auf der Basis der generell akzeptierten $\log(K)$ -Werte der Siliziumspezies mittels des Modells von Felmy et al. [FEL/CHO2001] modelliert werden. Es zeigt sich, dass durch dieses Modell sämtliche Daten mit $[\text{Si}] < 0,06 \text{ mol/kg}$ sehr gut bis befriedigend dargestellt werden können. Eine Änderung bzw. Vereinfachung der Modellkomplexität erschien nicht angebracht, da dazu sämtliche Untersuchungen von Felmy et al. [FEL/CHO2001] nachzuvollziehen wären, um weiterhin die Gültigkeit des Modells sicherzustellen - was schon aufgrund der fehlenden, von Felmy et al. selbst ermittelten und verwendeten ^{27}Si -NMR-Daten praktisch nicht möglich ist. Damit kann ein Teilbereich ($\text{SiO}_{2(\text{aq})} - \text{Na}^+ - \text{OH}^- - \text{H}_2\text{O}$) des zu modellierenden hexären Systems sehr gut modelliert werden. Das Modell von Felmy et al. [FEL/CHO2001] wird für den getesteten pH-Bereich (12 – 14) und Konzentrationsbereich (2 mmol/kg bis 0,1 mol/kg) daher empfohlen.

Da die tatsächlich in Endlagern auftretenden Silikat-Konzentrationen gewöhnlich vielfach kleiner sind und ein Verhältnis von $r(\text{SiO}_2/\text{NaOH}) \leq 2$ sicherlich nicht angetroffen wird, ist das Modell von Felmy et al. [FEL/CHO2001] ausreichend und gewährleistet eine große Sicherheit bezüglich anderer möglicher Situationen, z. B. chemische Abfälle hoher Alkalizität.

Andererseits ist die Anwendbarkeit des getesteten Modells von Felmy et al. [FEL/CHO2001] insofern begrenzt, als dass es weder die Modellierung von Kaliumsilikatlösungen noch von Calcium- bzw. Magnesiumionen haltigen basischen Systemen einschließt und der Einfluss von Sulfat oder Chlorid auf keines der angegebenen Systeme untersucht wurde. Auch anderweitig sind keine derartigen Daten und auf Speziesgleichgewichten beruhenden Modelle verfügbar. Da diese Parameter im Modell von Reardon [REA1990] enthalten sind, können die in dieser Arbeit ermittelten Daten das Modell von Reardon [REA1990] nicht ersetzen.

8.4.4 Gesamtzusammenfassung und -Ausblick zu Si,Al

Die Modellierung der Aluminiumspeziation in NaOH-Lösungen geringer Aluminatkonzentration anhand der in der Literatur vorhandenen Modelle [WES1992] [BÉN/PAL2001] ist möglich. Jedoch sind die Modelle eher für höhere Temperaturen und zur Modellierung der Löslichkeit als der Wasseraktivität entwickelt worden, so dass die eigenen Daten bei 25 °C nicht immer hinreichend beschrieben werden. Die für Aluminatlösungen gewünschte Modelliergenauigkeit bezüglich der Wasseraktivitäten sowie der Löslichkeit ist unter Standardbedingungen bereits bei einem Verhältnis $[\text{OH}^-]/[\text{Al}^{3+}] < 20$ oder bei höheren Sulfatkonzentrationen nicht mehr gegeben. Auch bezüglich der Löslichkeit einzelner Aluminiumhydroxidphasen (besonders Gibbsit) gibt es wichtige, offene Fragen, die unbedingt zu klären sind. In dieser Arbeit konnte gezeigt werden, dass diese nur durch entsprechende Löslichkeitsexperimente – vermutlich Langzeitstudien – mit unterschiedlich behandelten (Säure oder Wasser) und unterschiedlich gearteten (Korngröße, Herkunft) Gibbsitproben gelöst werden können. Desweiteren sollten diese Untersuchungen klarstellen, warum im Rahmen von Experimenten mit Tonmineralen ([GUS/BER2001] [SU/HAR1994]) höhere Löslichkeiten beobachtet werden, obwohl andererseits – gemäß Hemingway et al. [HEM/ROB1991] andererseits keine Abhängigkeit von der Korngröße oder Kristallinität beobachtet wird. Da die Umwandlung von ausgefälltem Aluminiumhydroxid aus Aluminiumchloridlösungen zu Gibbsit nur etwa 3 Monate dauert, kommt die Anwesenheit amorpher Alumini-

umhydroxids angesichts der meist großen Versuchsdauer [SU/HAR1994] ebenfalls nicht in Frage. Zuverlässige Parameter für ein vollständiges thermodynamisches Modell der Aluminiumspeziation im hexären Salzsystem bei unterschiedlichen pH-Werten und Aluminiumkonzentrationen sind nicht verfügbar.

Silizium haltige hexäre Salzlösungen können im neutralen Bereich ($6 < \text{pH} < 8$), nicht zuletzt auf der Basis der Daten der GRS [MEY2006] modelliert werden. Die Modellierung wässriger bzw. NaOH haltiger Silizium haltigen Lösungen bis etwa pH 12 ist gut untersucht und kann durch das Modell von Felmy et al. [FEL/CHO2001] erfolgen. Für andere Systeme (K^+ - bzw. auch Cl^- , und SO_4^{2-} -haltig), ist dies jedoch nicht der Fall. Desweiteren stehen zwar für Natriumsilikatlösungen niedriger Silikatkonzentration geeignete – auf Speziesgleichgewichten beruhende -Modelle zur Verfügung, nicht aber für Lösungen höherer Konzentration oder anderer Kationen des hexären Salzsystems. Ebenso wenig liegen experimentell bestimmte Pitzer-Parameter zu Silikat-Anionenwechselwirkungen vor. Mangels Daten zu derartigen Systemen war auch eine Überprüfung durch das Modell von Reardon ([REA1990], [REA1992]) nicht möglich. Die Speziation von Lösungen des hexären Systems kann daher bereits ab etwa pH 8,5 nicht mehr modelliert werden, weil dann neben der $\text{SiO}_{2(\text{aq})}$ -Spezies auch vermehrt die Bildung von Silikatanionen auftritt und keine Parameter für alkalische, Silizium haltige, hexäre Salzlösungen existieren. Ein vollständiges thermodynamisches Modell zum Silizium ist somit für die Speziation in hexären Salzlösungen nicht verfügbar.

Entsprechend den vorhergehenden Ausführungen wäre es empfehlenswert, sowohl für den nahe neutralen pH-Bereich als auch für den alkalischen Bereich pH und möglicherweise sowohl bei 25 °C als auch – zum Vergleich – bei leicht niedrigeren und höheren Temperaturen in enger Kopplung einerseits Löslichkeits- und Fällungs-Langzeitstudien von jeweils Gibbsite (säurebehandelt/ unbehandelt; grob/fein etc.) bzw. Kieselsäure, und andererseits Wasseraktivitätsmessungen von Si bzw. Al haltigen Lösungen der Teilsysteme des hexären Systems durchzuführen- also auch unter Zusatz von Chlorid und Sulfat. Selbstverständlich müssen die Phasen in allen Fällen eindeutig unter Einsatz von Röntgendiffraktometrie (XRD, Scherermethode) charakterisiert werden. Dies ist einerseits für die bei den Siliziumdioxid-Löslichkeitsmessungen mit Erdalkalilösungen wichtig andererseits im Falle eventuell ausfallender Nichtaluminiumphasen aus entsprechenden Lösungen. Der Einsatz von – am besten zweidimensionaler – NMR, insbesondere für die Ermittlung der oligomeren Silikatspezies (^{27}Si -NMR) aber auch für die Überwachung der Existenz oligomerer Aluminiumspezies im nahe neutralen Bereich (^{29}Al -NMR) zur Analyse der vorhandenen Gleichgewichte wäre

dabei empfehlenswert bzw. für die Identifikation oligomerer Spezies zur Modellierung konzentrierterer Silikatlösungen unerlässlich. Entsprechende umfangreiche Untersuchungen sind in der Literatur aktuell nicht zu ermitteln.

8.5 As

8.5.1 Thermodynamisches Modell für Arsenat

8.5.1.1 Einleitung

Dieses Kapitel wurde zu einem Großteil [HAG/SCH2008] entnommen. Der Bericht wurde bis zum jetzigen Zeitpunkt, September 2009, nicht veröffentlicht. Um die Konsistenz der Datenbasis zu bewahren, wurden die Ionenwechselwirkungskoeffizienten für THEREDA neu ermittelt. Dabei wurden die in der Datenbasis vorhandenen Pitzerparameter des hexaozeanischen Systems sowie schon bekannte Bildungskonstanten verwendet. Desweiteren wurden neue Erkenntnisse zum experimentellen Teil von [HAG/SCH2008] berücksichtigt. Die in dieser Arbeit entwickelten Pitzerparameter, sowie die daraus ermittelten thermodynamischen Größen werden im Kapitel 8.5.1.11 „Übersicht“ zusammengefasst.

8.5.1.2 Das System Na-H_xAsO₄-H₂O (x=0-2)

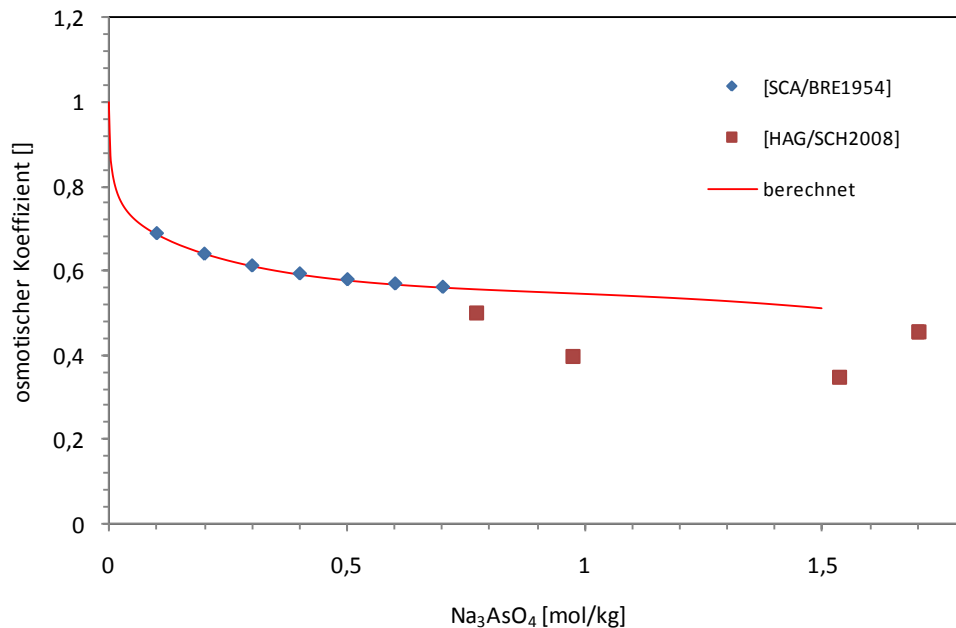


Abb. 8.101 Experimentelle und berechnete osmotische Koeffizienten im System Na₃AsO₄-H₂O bei 25 °C

Von [SCA/BRE1954] sind isopiestic Versuche zu den Arsenaten, Hydrogenarsenaten und Dihydrogenarsenaten von Natrium und Kalium bekannt. Für Na₃AsO₄ wurden osmotische Koeffizienten für Konzentrationen zwischen 0,1 und 0,7 mol/kg ermittelt. In [HAG/SCH2008] wurden isopiestic Versuche bei höheren Konzentrationen, zwischen 0,7 und 6,8 mol/kg durchgeführt. Ab etwa 3 mol/kg sind die Daten nicht zuverlässig, da ein Bodenkörper vorliegt. Aber auch unterhalb dieser Konzentration können die Werte nicht mit den Ergebnissen von [SCA/BRE1954] in Einklang gebracht werden. Für die Parameterbestimmung werden nur die Daten von [SCA/BRE1954] berücksichtigt. Mit dem so ermittelten Parametersatz lassen sich die Daten von [SCA/BRE1954] gut nachvollziehen. Die Parameter sind bis zu einer Konzentration von 0,7 mol/kg Na₃AsO₄ sicher verwendbar.

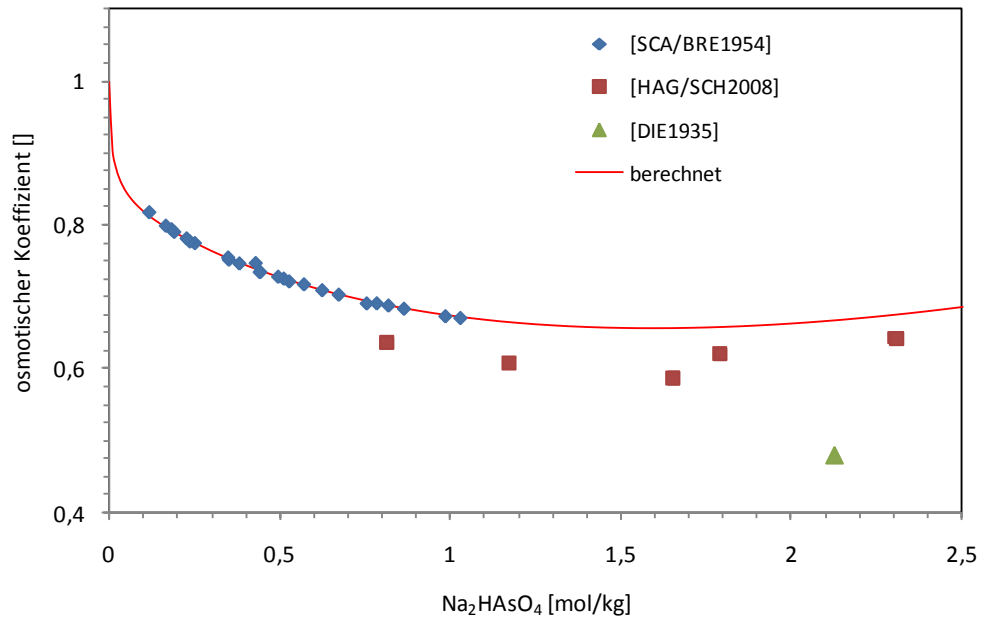


Abb. 8.102 Experimentelle und berechnete osmotische Koeffizienten im System $\text{Na}_2\text{HAsO}_4\text{-H}_2\text{O}$ bei 25 °C

Für das Hydrogenarsenat wurden Aktivitätskoeffizienten und osmotische Koeffizienten für Konzentrationen zwischen 0,1 und 1,3 mol/kg von [SCA/BRE1954] ermittelt. Zusätzliche isopiestic Messungen bei höheren Konzentrationen wurden bei [HAG/SCH2008] durchgeführt. Der Dampfdruck einer an Na_2HAsO_4 gesättigten wässrigen Lösung wurde von [DIE1935] und [DIE1937] bestimmt, jedoch ohne Angabe einer Sättigungskonzentration. Für die Bestimmung der binären Parameter wurden nur die Daten von [SCA/BRE1954] verwendet, da die übrigen Daten große Abweichungen hierzu aufweisen und [SCA/BRE1954] als Veröffentlichung am meisten Vertrauen entgegengebracht wird. Mit dem so bestimmten Parametersatz lassen sich die Ergebnisse von [SCA/BRE1954] gut nachvollziehen. Über 1,3 mol/kg Na_2HAsO_4 ist die Gültigkeit der Parameter nicht gesichert.

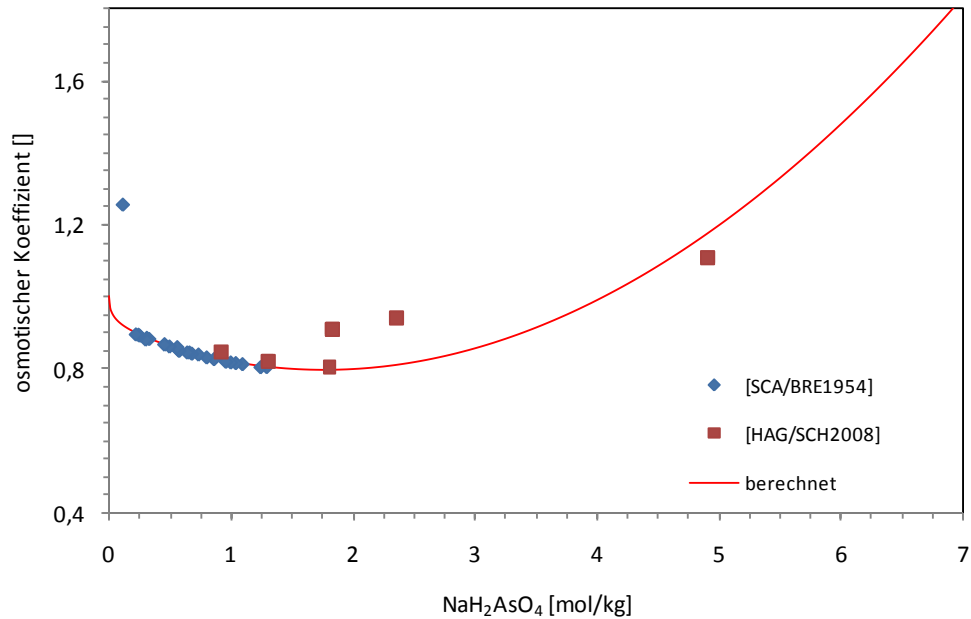


Abb. 8.103 Experimentelle und berechnete osmotische Koeffizienten im System NaH₂AsO₄-H₂O bei 25 °C

Für das System NaH₂AsO₄-H₂O liegen isopiestiche Daten von [SCA/BRE1954] zwischen 0,1 und 1,3 mol/kg und von [HAG/SCH2008] zwischen 0,9 und 1,9 mol/kg vor. Im direkt vergleichbaren Bereich zwischen 0,9 und 1,3 mol/kg NaH₂AsO₄ sind die von [HAG/SCH2008] bestimmten osmotischen Koeffizienten etwas größer als die von [SCA/BRE1954]. Aufgrund der starken Streuung werden die Messwerte von [HAG/SCH2008] nicht bei der Parameterentwicklung berücksichtigt. Auch der Messwert von [SCA/BRE1954] mit der geringsten Konzentration wird von der Auswertung ausgenommen, da er offensichtlich aus der Messreihe abweicht. Mit dem so bestimmten binären Parametersatz lassen sich die experimentellen Daten von [SCA/BRE1954] gut nachvollziehen. Auch einige Messdaten von [HAG/SCH2008] sind nahe der modellierten Aktivitätskurve. Dennoch kann über die Gültigkeit des Parametersatzes über 1,3 mol/kg NaH₂AsO₄ keine Aussage getroffen werden.

Löslichkeitsversuche für das System As₂O₅-Na₂O-H₂O wurden von [SER1939] bei 30 °C, von [MEN/HAG1937a] bei 20 °C, von [ROS/THO1927] bei 0 °C und von [GUE/MAT1957] bei 25 °C durchgeführt. Letztere Quelle ist für diese Arbeit durch die vorgegebene Temperatur relevant. Die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle zusammengefasst.

Tab. 8.128 Löslichkeitsversuche von [GUE/MAT1957] am System Na₂O-As₂O₅-H₂O

Na ₂ O [Gew.-%]	As ₂ O ₅ [Gew.-%]	Na ₂ O [mol/kg]	As ₂ O ₅ [mol/kg]	Bodenkörper	Löslichkeit des BK [mol/kg]
10,8	41,2	3,63	3,73	NaH ₂ AsO ₄ ·H ₂ O	7,47
9,3	17,15	2,04	1,01	Na ₂ HAsO ₄ ·7H ₂ O	2,03
7,05	8,76	1,35	0,45	Na ₃ AsO ₄ ·12H ₂ O	0,91

Die Analyse der Bodenkörper von [GUE/MAT1957] wird von [SER1939] trotz abweichender Temperatur vollständig bestätigt. Nach [MEN/HAG1937a] und [ROS/THO1927] beträgt die Anzahl der Hydratwasser des Hydrogenarsenats bei 0 und 20 °C 12. Temperaturabhängige Löslichkeitsversuche von [CHR/GEN1935] zeigen, dass Na₂HAsO₄ bis 20,4 °C 12 Hydratwasser bindet, deren Zahl sich zwischen 20,4 und 56,2 °C auf 7 verringert.

Für die Löslichkeit von Na₃AsO₄ in Wasser findet sich für 25 °C bei [URA/LIP1959] und ein Jahr später ein weiteres Mal veröffentlicht unter [URA/LIP1960] ein Wert von 13,80 Gew.-% oder 0,77 mol/kg, welches etwas geringer ist als bei [GUE/MAT1957]. Als Bodenkörper wurde Na₃AsO₄·8H₂O analysiert. Von [AKB1973] wurde für 40 °C ein Wert von 31,03 Gew.-% oder 2,16 mol/kg bestimmt. Als Bodenkörper wurde ebenfalls Na₃AsO₄·8H₂O gefunden. Auch [DRU/AKB1964] fanden den Bodenkörper mit acht Kristallwasser. Als Löslichkeit wird jedoch mit 1,953 mol/kg ein wesentlich höherer Wert als bei [URA/LIP1959] angegeben. Mit den Daten von [DRU/AKB1964] und dem hier ermittelten Pitzerparametern wird ein mittlerer Aktivitätskoeffizient von $\gamma_{\pm} = 6,096 \cdot 10^{-2}$ und eine Wasseraktivität von $a_w = 0,9387$ bestimmt, so dass sich für die Reaktion $3\text{Na}^+ + \text{AsO}_4^{3-} + 8\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Na}_3\text{AsO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ eine Bildungskonstante von $\log K = 2,4855$ ergibt. Von [GUE/MAT1957] wurde der Bodenkörper mit 12 Hydratwasser analysiert. Bei einer Konzentration von 0,91 mol/kg und 25 °C berechnet sich mit den ermittelten Pitzerparameter ein mittlerer Aktivitätskoeffizient von $\gamma_{\pm} = 9,003 \cdot 10^{-5}$ und eine Wasseraktivität von $a_w = 0,9645$, so dass sich für die Reaktion $3\text{Na}^+ + \text{AsO}_4^{3-} + 12\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Na}_3\text{AsO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ eine Bildungskonstante von $\log K = 2,9665$ ergibt. Da es keine verlässliche Aussage über die Zusammensetzung des Bodenkörpers gibt und auch die Gültigkeit der Pitzerparameter im Bereich der Sättigung nicht gesichert ist, sind auch die thermodynamischen Größen hierzu mit geringer Qualität zu bewerten.

Die Löslichkeit von Na₂HAsO₄ in Wasser wurde von [ROS/THO1927] bei 25 °C untersucht. Sie geben einen Wert von 28,3 Gew.-% oder 2,12 mol/kg an. [MEN/HAG1937b]

weisen darauf hin, dass dieser Wert zu niedrig ist und berichtigen auf 29,33 Gew.-%, entsprechend 2,32 mol/kg. Weitere Angaben sind bei [CHR/GEN1935] für 20,4 °C 26,2 Gew% oder 1,91 mol/kg und bei [GUE1956] für 20 °C 85 g/100 g H₂O, entsprechend 4,57 mol/kg. Der letzte Wert weicht stark von den übrigen ab und stimmt auch nicht mit ihren späteren Angaben aus [GUE/MAT1957] überein. Mit den Angaben von [ROS/THO1927], [MEN/HAG1937b] und [GUE/MAT1957] wird als Mittelwert für die Löslichkeit 2,128 mol/kg bestimmt. Für diese Konzentration ergibt sich $\gamma_{\pm} = 0,1827$ und $a_w = 0,9262$, so dass für die Bildungskonstante der Reaktion $2\text{Na}^+ + \text{HAsO}_4^{2-} + 7\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ein Wert von $\log K = 0,8620$ bestimmt wird. Dieser Wert ist jedoch stark fehlerbehaftet, weil für die Gültigkeit der binären Parameter bei der Sättigungskonzentration keine Aussage getroffen werden kann.

[GUE1956] bestimmte ebenfalls die Löslichkeit von NaH₂AsO₄ bei 20 °C in Wasser und gibt einen Wert von 199 g/100 g H₂O oder 12,1 mol/kg an. Dieser Wert ist vergleichbar mit dem von [LEV/AGU1938] gefundenen von 222,4 g/100 g H₂O oder 13,57 mol/kg bei 25 °C. Abweichend ist das Ergebnis von [GEN1937], wo für die Löslichkeit bei 17,3 °C 56,3 Gew.-% oder 7,86 mol/kg angegeben ist, und ebenfalls das schon diskutierte Ergebnis von [GUE/MAT1957]. Auf die Bestimmung der Bildungskonstante wird an dieser Stelle verzichtet, da zum einen die Löslichkeit nicht eindeutig ermittelt wurde und da zum anderen die binären Pitzerparameter im Bereich der Sättigung, sei es bei 7,47 oder 13,57 mol/kg, keine Gültigkeit haben.

8.5.1.3 Das System K-H_xAsO₄-H₂O (x = 0-2)

Wie schon im Fall des Natriums liegen für alle drei Systeme nur jeweils zwei voneinander unabhängige isopiestiche Messungen vor. [SCA/BRE1954] haben osmotische Koeffizienten für niedrige Konzentrationen bestimmt, während durch uns Messungen bei höheren Konzentrationen durchgeführt wurden. Im Fall des Arsenats stimmen die beiden Messreihen nicht miteinander überein. Es wird den Daten von [SCA/BRE1954] den Vorzug gegeben und nur diese bei der Auswertung einbezogen, da bei den Messungen von [HAG/SCH2008] vermutlich kein Gleichgewicht vorlag. Die berechnete Kurve für den osmotischen Koeffizienten stimmt mit den experimentellen Daten von [SCA/BRE1954] gut überein. Der ermittelte Parametersatz kann für Konzentrationen bis zu 0,7 mol/kg K₃AsO₄ sicher angewandt werden.

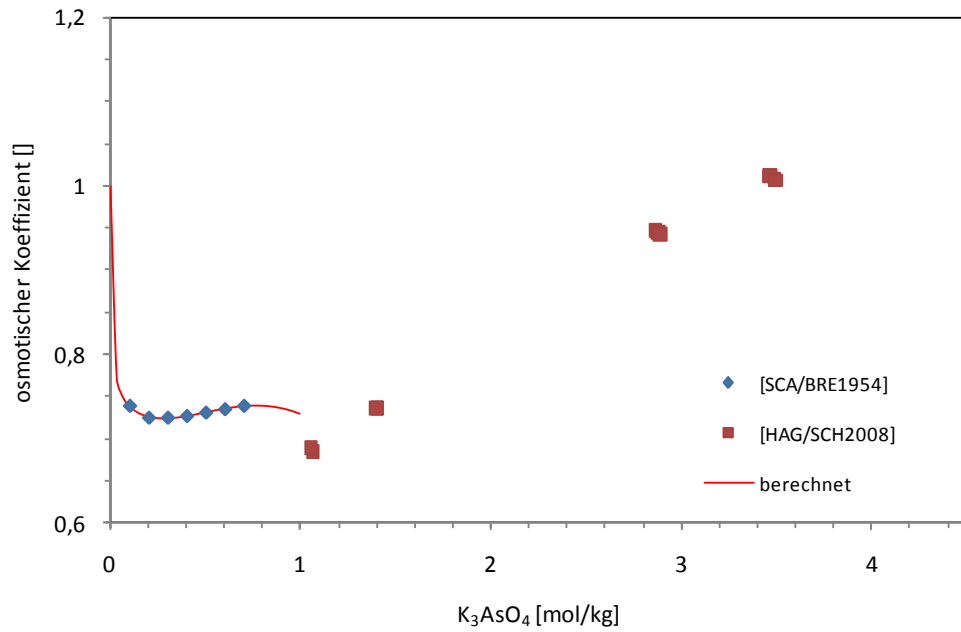


Abb. 8.104 Experimentelle und berechnete osmotische Koeffizienten im System K_3AsO_4 - H_2O bei 25 °C

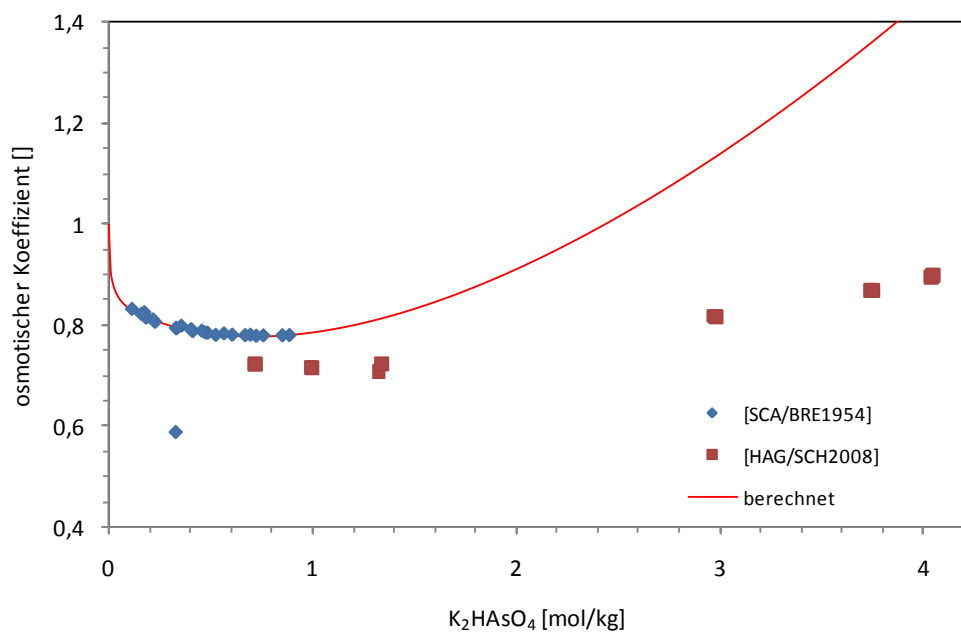


Abb. 8.105 Experimentelle und berechnete osmotische Koeffizienten im System K_2HAsO_4 - H_2O bei 25 °C

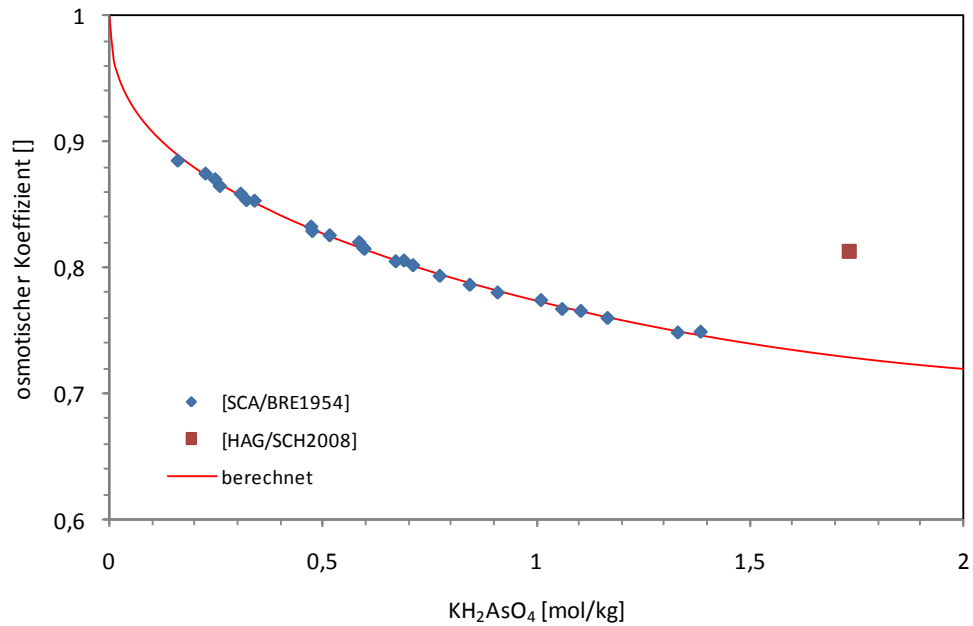


Abb. 8.106 Experimentelle und berechnete osmotische Koeffizienten im System $\text{KH}_2\text{AsO}_4\text{-H}_2\text{O}$ bei 25 °C

Im Fall des Hydrogenarsenats liegen isopiestiche Daten von [SCA/BRE1954] zwischen 0,1 und 0,9 mol/kg K_2HAsO_4 , sowie von [HAG/SCH2008] bei höheren Konzentrationen bis 4 mol/kg vor. Die beiden Messreihen weichen voneinander ab. Für die Bestimmung der binären Parameter wurden nur die Werte von [SCA/BRE1954] genutzt, da diesen veröffentlichten Daten mehr vertraut wird. Ein abweichender Wert, der sich vermutlich auf einen Schreibfehler in der Veröffentlichung zurückführen lässt, wurde ausgenommen. Mit den so erhaltenen Pitzerparameter lassen sich die experimentellen Daten von [SCA/BRE1954] gut nachvollziehen.

Das System $\text{KH}_2\text{AsO}_4\text{-H}_2\text{O}$ wurde von [SCA/BRE1954] zwischen 0,1 und 1,4 mol/kg untersucht. Von [HAG/SCH2008] liegen zwei Datenpunkte im Bereich der Sättigungskonzentration vor, die beide von der Auswertung ausgenommen werden, da sie nicht mit den Daten von [SCA/BRE1954] in Einklang stehen. In der Abbildung ist nur ein Messwert zu erkennen, da der zweite außerhalb des abgebildeten Bereichs liegt ($c = 1,15$ mol/kg, $\Phi = 3,87$). Der mit den Daten von [SCA/BRE1954] entwickelte binäre Datensatz beschreibt die experimentellen Werte gut bis 1,4 mol/kg. Darüber hinaus kann keine Aussage über die Gültigkeit des Parametersatzes getroffen werden.

Für das System $\text{K}_2\text{O-As}_2\text{O}_5\text{-H}_2\text{O}$ liegen von [DUC1958] Löslichkeitsdaten bei 20 °C vor. Die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle zusammengefasst:

Tab. 8.129 Löslichkeitsversuche von [DUC1958] bei 20 °C am System $K_2O-As_2O_5-H_2O$

K_2O [Gew.-%]	As_2O_5 [Gew.-%]	K_2O [mol/kg]	As_2O_5 [mol/kg]	Bodenkörper	Löslichkeit des BK [mol/kg]
5,7	14	0,75	0,76	KH_2AsO_4	1,52
28,5	34,6	8,20	4,08	$K_2HAsO_4 \cdot 3H_2O$	8,16
30	24,5	7,00	2,34	$K_3AsO_4 \cdot 7H_2O$	4,69

Drei Jahre zuvor haben [GUE/DUC1955] ebenfalls die Löslichkeit der drei Salze in Wasser bei 20 °C bestimmt. Für KH_2AsO_4 wurde ein ähnlicher Wert (28 g/100 g H_2O oder 1,56 mol/kg) gefunden. Für die beiden anderen Salze findet sich jedoch eine unerklärliche Abweichung. Nach [GUE/DUC1955] beträgt die Löslichkeit für K_2HAsO_4 426 g/100 g H_2O oder 19,5 mol/kg und für K_3AsO_4 438 g/100 g H_2O oder 17,1 mol/kg.

Neben dem Löslichkeitsdiagramm des Systems $K_2O-As_2O_5-H_2O$ wird von [DUC1958] ebenfalls die Temperaturabhängigkeit der Löslichkeit für K_3AsO_4 , $K_4As_2O_7$, welches in wässriger Lösung dem Hydrogenarsenat entspricht, und K_2HAsO_4 bestimmt. Dazu wurden für alle drei Salze zwischen 0 und 60 °C vier bis fünf Messpunkte aufgenommen. Durch Extrapolation lässt sich die Löslichkeit bei 25 °C abschätzen. Sie beträgt für K_3AsO_4 4,85 mol/kg, für $K_4As_2O_7$ 4,25 mol/kg, d. h. 8,50 mol/kg K_2HAsO_4 , und für KH_2AsO_4 1,73 mol/kg. [LEV/AGU1938] maßen direkt die Löslichkeit von KH_2AsO_4 bei 25 °C in Wasser und erhielten einen leicht nach oben abweichenden Wert von 1,94 mol/kg. Mit temperaturabhängigen Löslichkeitsdaten aus [PAU/LAL1953] wird mittels einer Extrapolation ein leicht nach unten abweichender Wert von 1,41 mol/kg erhalten.

Eine genauere Untersuchung der temperaturabhängigen Zusammensetzung der Bodenkörper liegt für das System K_3AsO_4 bei [DUC/CHA1957a] und für $K_4As_2O_7$ bei [DUC/CHA1957b] vor. Demnach liegt bindet das Arsenat zwischen -23 und 50,3 °C sieben Hydratwasser und das Hydrogenarsenat zwischen 17 und 66,5 °C drei. Diese Werte wurden auch in [DUC1958] angegeben.

Aus den ermittelten Pitzerparametern lässt sich keine Bildungskonstante für $K_3AsO_4 \cdot 7H_2O$ ermitteln. Im Bereich der Sättigung hat der Parametersatz keine Gültigkeit. Ebenso verhält es sich mit $K_2HAsO_4 \cdot 3H_2O$. Für das Dihydrogenarsenat liegen verlässliche isopiestic Daten bis nahe der Sättigung vor. Daher kann mit dem hier ermittelten Parametersatz die Bildungskonstante für KH_2AsO_4 bestimmt werden. Aus

den Angaben von [DUC1958], [LEV/AGU1938] und [PAU/LAL1953] ergibt sich als Mittelwert für die Löslichkeit 1,694 mol/kg. Bei dieser Konzentration wird für die Reaktion $K^+ + H_2AsO_4^{3-} \rightarrow KH_2AsO_4$ mit $\gamma_{\pm} = 0,3836$ und $a_w = 0,9564$ eine Bildungskonstante von $\log K = 0,3744$ berechnet.

8.5.1.4 Das System Mg-H_xAsO₄-H₂O (x=0-2)

Da die Magnesiumarsenate und auch die Calciumarsenate schwerlöslich sind, liegen keine isopiestic Daten vor. Pitzerparameter könnten daher nur aus ternären Daten oder besser aus Analogieschluss zu anderen Systemen ermittelt werden. Von Interesse sind diese beiden Systeme, da durch Ausfällung die Arsenkonzentration in Wasser verringert werden kann. Neben Calcium und Magnesium kommen hierfür auch Bariumverbindungen in Frage ([ROB1985] und [ZHU/ZHA2005a]). pH-Stabilitätsdiagramme für Eisen-, Calcium- und Magnesiumarsenate liegen von [ROB1981], [MAG2002] und [ZHU/ZHA2003] vor.

Löslichkeitsversuche zu dem System As₂O₅-MgO-H₂O bei 20 °C wurden von [MAT/GUE1960] durchgeführt. Jedoch existieren keine Messwerte, aus denen die Löslichkeit des Arsenats und Hydrogenarsenats abgeleitet werden kann.

[RAP/ZUL2004] führte pH-abhängige Löslichkeitsversuche mit konstanter Ionenstärke durch Zugabe von NaClO₄ (1,0 mol/l) durch und berechnete die Löslichkeitskonstante mittels der „Modified Bromley`s Methodology“ (MBM). Für das Arsenat wird $\log K = -22,32 \pm 0,09$ bestimmt. Als Bodenkörper wird Mg₃(AsO₄)₂·8H₂O gefunden. Im Falle des Hydrogenarsenats wird ein $\log K$ von $-5,66 \pm 0,07$ berechnet und als Bodenkörper wird MgHAsO₄·4H₂O bestimmt. [LEE/NRI2007] führten ebenfalls Löslichkeitsversuche, bei denen pH-Wert und Ionenstärke bekannt sind, durch. Sie berechnen als Löslichkeitsprodukt für Mg₃(AsO₄)₂ $8,16 \cdot 10^{-22}$ oder $\log K = -21,09$. Die Löslichkeitsversuche von [NIS/ITO1987] wurden ebenfalls pH-abhängig jedoch nicht mit konstanter Ionenstärke durchgeführt. Desweiteren wurden die Aktivitätskoeffizienten gleich eins gesetzt, so dass nur stöchiometrische und keine thermodynamischen Löslichkeitskonstanten erhalten wurden. Als $\log K$ wird für das Arsenat $-20,20$ angegeben. Auch die Analyse des Bodenkörpers führte zu abweichenden Ergebnissen. Nach [NIS/ITO1987] bindet das Arsenat zehn Hydratwasser. In einer weiteren Studie, [CUC1956], wird ebenfalls die stöchiometrische Löslichkeitskonstante von Mg₃(AsO₄)₂ in Wasser, jedoch bei 20 °C bestimmt. Hiernach beträgt sie $2,1 \cdot 10^{-20}$ oder $\log K = -19,7$.

Tab. 8.130 Bildungskonstante der Magnesiumarsenate

Quelle	T [°C]	log K	Bodenkörper
[RAP/ZUL2004]	25	22,32±0,09	Mg ₃ (AsO ₄) ₂ ·8H ₂ O
[NIS/ITO1987]	25	20,20	Mg ₃ (AsO ₄) ₂ ·10H ₂ O
[LEE/NRI2007]	25	21,09	Mg ₃ (AsO ₄) ₂ ·xH ₂ O
[CUC1956]	20	19,7	Mg ₃ (AsO ₄) ₂ ·xH ₂ O
[RAP/ZUL2004]	25	5,66±0,07	MgHAsO ₄ ·4H ₂ O

8.5.1.5 Das System Ca-H_xAsO₄-H₂O (x=0-2)

Die Löslichkeit von Ca₃(AsO₄)₂ in Wasser bei 25 °C wurde von [URA/LIP1960] als 0,026 Gew.-% oder 6,53·10⁻⁴ mol/kg bestimmt.

Löslichkeitsversuche am System As₂O₅-CaO-H₂O wurden bei 23 ± 1 °C von [BOT/BRO2002], bei 17 °C von [GUE1941] und bei 25 °C von [NIS/ROB1998] und [NIS/ITO1987] durchgeführt. In den ersten beiden Literaturstellen sind nur Messwerte vorhanden, bei denen neben der Calciumarsenatverbindung Reste von den Ausgangsverbindungen in Lösung sind. [NIS/ROB1998] geben nur molare Konzentrationen an ohne Zusatz einer Dichteangabe, so dass auch hier keine Werte für die Löslichkeit ermittelt werden kann. Jedoch findet sich unter [NIS/TOZ1983] die stöchiometrische Löslichkeitskonstante für die Arsenate. Für das CaHAsO₄·H₂O wird ein Wert von log K = -3,32 und für Ca₃(AsO₄)₂·4H₂O log K = -18,01 angegeben.

Die stöchiometrische Löslichkeitskonstante von Ca₃(AsO₄)₂ in Wasser bei 20 °C wurde von [CUC1956] zu 6,8·10⁻¹⁹ oder log K = -18,2 bestimmt. In [ZHU/ZHA2005] wird bei 25 °C ein Wert von 10^{-21,14} angegeben. [RAP/ZUL2004] führte pH-abhängige Löslichkeitsversuche in mit NaClO₄ (1,4 mol/l) angereicherten Lösungen durch und berechnete das thermodynamische Löslichkeitskonstante nach MBM. Für das Calciumarsenat wird ein Wert von log K = -21,21 ± 0,09 angegeben, was in guter Übereinstimmung mit [ZHU/ZHA2005] ist. Als Bodenkörper wurde Ca₃(AsO₄)₂·10H₂O bestimmt. Nach [ZHU/ZHA2005] handelt es sich um Ca₃(AsO₄)₂·3H₂O und nach [NIS/ROB1998] bindet das Arsenat vier Hydratwasser. Für Ca(H₂AsO₄)₂ wird von [NIS/ITO1987] eine Löslichkeitskonstante von log K = 1,1 angegeben.

Weitere stöchiometrische Löslichkeitskonstanten jedoch für 23 ± 1 °C liegen von [BOT/BRO1999] vor. Die Werte sind in Tab. 8.131 zusammengefasst.

Tab. 8.131 Bildungskonstanten der Calciumarsenate

Quelle	T [°C]	log K	Bodenkörper
[NIS/TOZ1983]	25	18,01	$\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
[ZHU/ZHA2005]	25	21,14	$\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
[RAP/ZUL2004]	25	21,21±0,09	$\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$
[BOT/BRO1999]	23	21,02	$\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 3\frac{2}{3}\text{H}_2\text{O}$
[BOT/BRO1999]	23	21,15	$\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 4\frac{1}{4}\text{H}_2\text{O}$
[CUC1956]	20	18,2	$\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$
[NIS/TOZ1983]	25	3,32	$\text{CaHAsO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$
[BOT/BRO1999]	23	4,74	$\text{CaHAsO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$
[NIS/ITO1987]	25	-1,1	$\text{Ca}(\text{H}_2\text{AsO}_4)_2$

8.5.1.6 Das System $\text{Na-H}_x\text{AsO}_4\text{-Cl-H}_2\text{O}$ ($x=0-2$)

Von [URA/LIP1959] liegen Daten zu Löslichkeitsversuchen von $\text{NaOH-NaCl-Na}_3\text{AsO}_4$ in Wasser bei 25 °C vor. Davon könnte ein Messwert, bei dem die Konzentration des Natriumhydroxids Null ist, für die Bestimmung von Pitzerparametern für dieses System verwendet werden. Jedoch fehlt die Angabe der ausgefallenden Phase. Die Werte wurden nicht bei der Bestimmung des Parametersatzes berücksichtigt. Des Weiteren liegen aus [HAG/SCH2008] isopiestic Daten vor. Drei Messwerte können für die Bestimmung von Pitzerparameter verwendet werden. Bei den übrigen Messungen bildete sich eine feste Phase, so dass sie nicht für eine weitere Auswertung geeignet sind.

Der auf Basis der wenigen isopiestic Daten bestimmte Parametersatz gibt die isopiestic Messwerte gut wieder. Weiterhin wurden mit den Pitzerparametern die Löslichkeitskurven dieses Systems modelliert. Dazu wurden Rechnungen für drei mögliche Phasen, $\text{Na}_3\text{AsO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ und $\text{Na}_3\text{AsO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ durchgeführt und im Phasendiagramm eingetragen. Es ist zu erkennen, dass die Messwerte von [URA/LIP1959] mit keiner der möglichen Arsenatphasen übereinstimmen. Für den Übergang zu Halit gibt es keine experimentelle Daten so dass eine Bewertung nicht stattfinden kann.

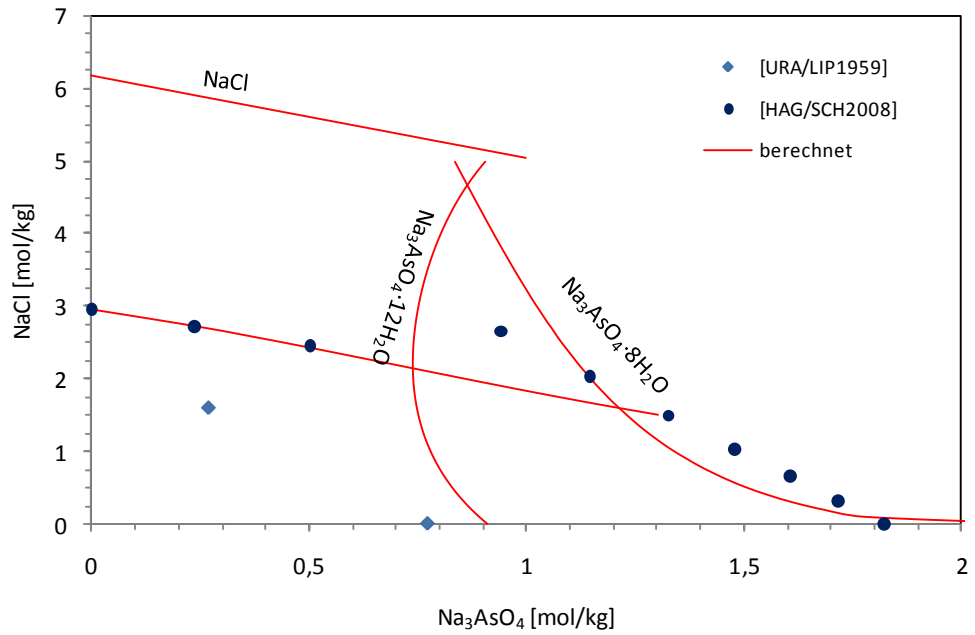


Abb. 8.107 Phasengleichgewicht im System Na₃AsO₄-NaCl-H₂O bei 25 °C

Zu dem ternären System Na₂HAsO₄-NaCl-H₂O lagen keine Literaturdaten vor. Die ermittelten Pitzer-Parameter stützen sich auf experimentelle Werte von [HAG/SCH2008]. Aufgrund der begrenzten Gültigkeit des binären Parametersatzes werden zur Bestimmung der ternären Parameter nur Messwerte mit Konzentrationen ≤ 1 mol/kg Na₂HAsO₄ verwendet. Der so ermittelte Parametersatz beschreibt die experimentellen Daten bei geringeren Konzentrationen zufriedenstellend.

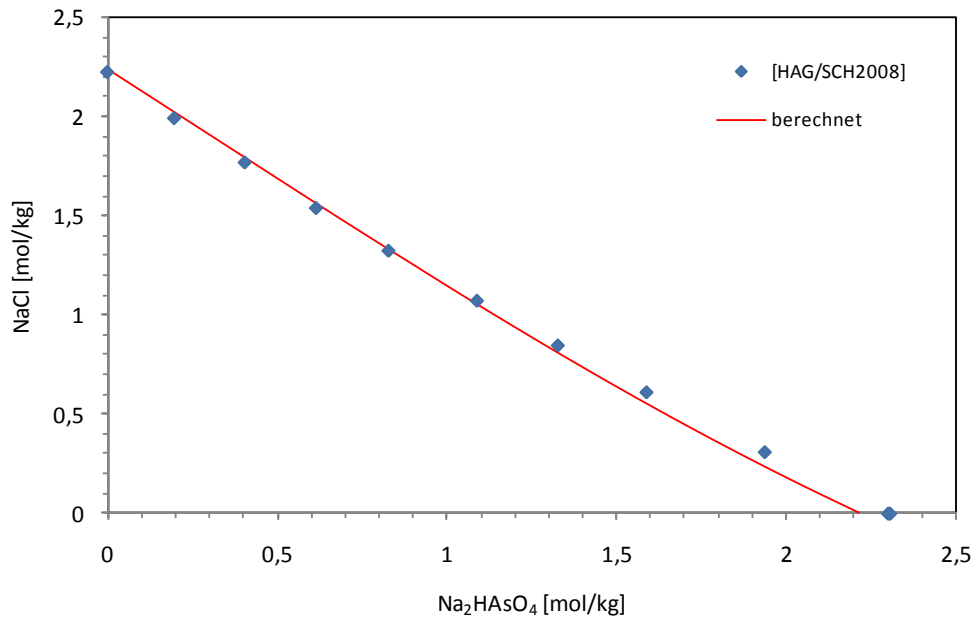


Abb. 8.108 Isoaktivitätslinie im System Na₂HAsO₄-NaCl-H₂O bei 25 °C

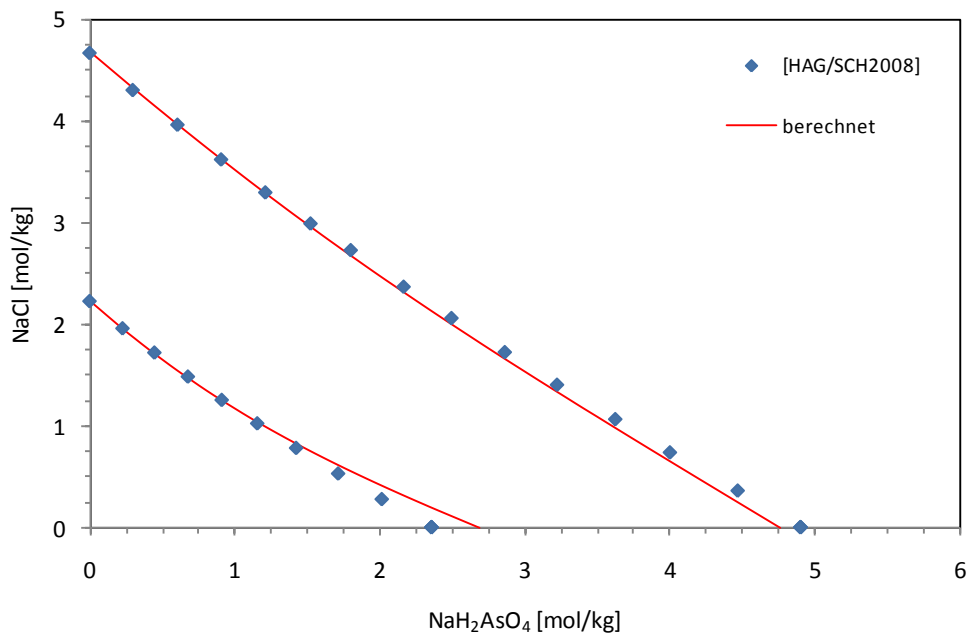


Abb. 8.109 Isoaktivitätslinien im System NaH₂AsO₄-NaCl-H₂O bei 25 °C

Auch zum System NaH₂AsO₄-NaCl-H₂O wurden während der Arbeit [HAG/SCH2008] die ersten isopiastischen Messungen durchgeführt. Alle Daten, bei denen die Konzentration unter 1,4 mol/kg NaH₂AsO₄ liegt, wurden zur Bestimmung der ternären Parame-

ter genutzt. Der so erhaltene Parametersatz ist geeignet um die experimentellen Daten bis zu dieser Konzentration zu beschreiben.

8.5.1.7 Das System $\text{Na}-\text{H}_x\text{AsO}_4-\text{SO}_4-\text{H}_2\text{O}$ ($x=0-2$)

Zu diesem System liegen Löslichkeitsdaten von [AKB/DRU1962] und mit einem ausführlicheren Datensatz in [DRU/AKB1964] bei 25 °C unter Angabe der ausgefallenen Phase vor. Demnach liegt bis zu einer Konzentration von 1,70 mol/kg Na_3AsO_4 als Bodenkörper $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ vor. Zwischen 1,70 und 1,80 mol/kg liegt der Koexistenzpunkt von $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ und $\text{Na}_3\text{AsO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ und bei größeren Konzentrationen reines $\text{Na}_3\text{AsO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. In dem zuletzt genannten Bereich wurden nur drei Messpunkte aufgenommen, von denen der mittlere stark von den äußeren abweicht. Isopiestic Daten liegen von [HAG/SCH2008] vor. Für die Bestimmung der Pitzerparameter werden nur isopiestiche Daten, bei denen die Konzentration des Na_3AsO_4 unter 1 mol/kg liegt verwendet. Die Löslichkeitsdaten bleiben unberücksichtigt.

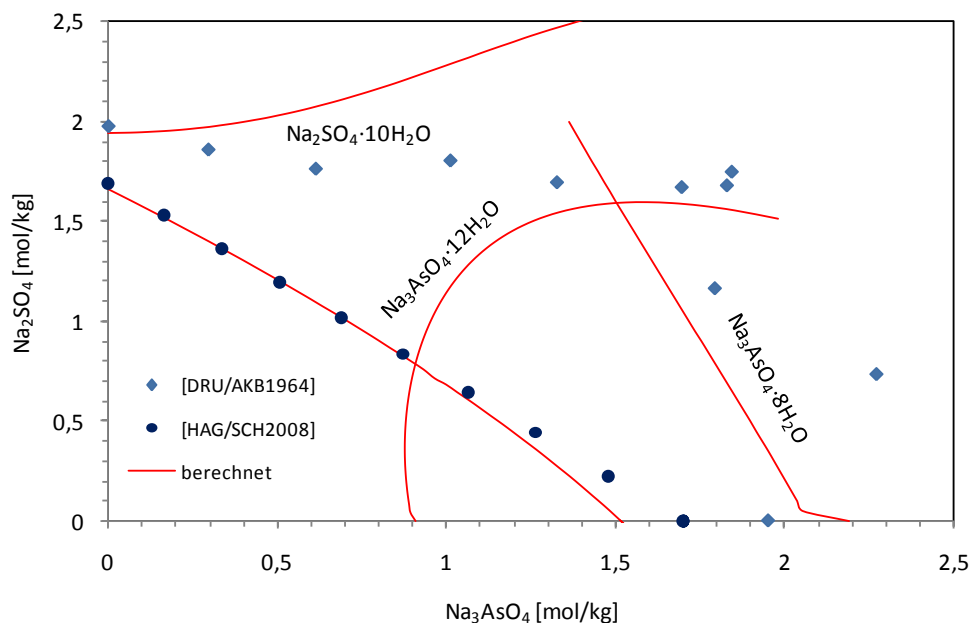


Abb. 8.110 Phasengleichgewicht im System $\text{Na}_3\text{AsO}_4-\text{Na}_2\text{SO}_4-\text{H}_2\text{O}$ bei 25 °C

Mit dem so erhaltenen Parametersatz lassen sich die isopiestiche Daten bis zu einer Konzentration von etwa 1 mol/kg Na_3AsO_4 gut nachvollziehen. Die von [DRU/AKB1964] gemessenen Phasengrenzen werden jedoch durch das Modell auch

bei geringen Konzentrationen an Arsenat nicht wiedergegeben. Aufgrund der schwachen Messlage ist es nicht möglich zu entscheiden, ob die Löslichkeitsdaten oder die isopiastischen Werte und damit die Pitzerparameter fehlerhaft sind.

Zum den Systemen $\text{Na}_2\text{HAsO}_4\text{-Na}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ und $\text{NaH}_2\text{AsO}_4\text{-Na}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ lagen bislang keine Literaturdaten vor. Die Bestimmung der Pitzerparameter erfolgte mit experimentellen Werten von [HAG/SCH2008]. Für das hydrogenarsenathaltige System wurden nur Messdaten mit Konzentrationen unter 1 mol/kg Na_2HAsO_4 verwendet. Die so berechnete Isoaktivitätskurve gibt die Messwerte in dem angegebenen Konzentrationsbereich gut wieder.

Für die Bestimmung des ternären Parametersatzes zum System $\text{NaH}_2\text{AsO}_4\text{-Na}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ wurden isopiastische Daten von [HAG/SCH2008], bei denen die Konzentration unter 1,3 mol/kg NaH_2AsO_4 lag verwendet. Bis zu dieser Konzentration lassen sich somit die experimentellen Daten gut nachvollziehen.

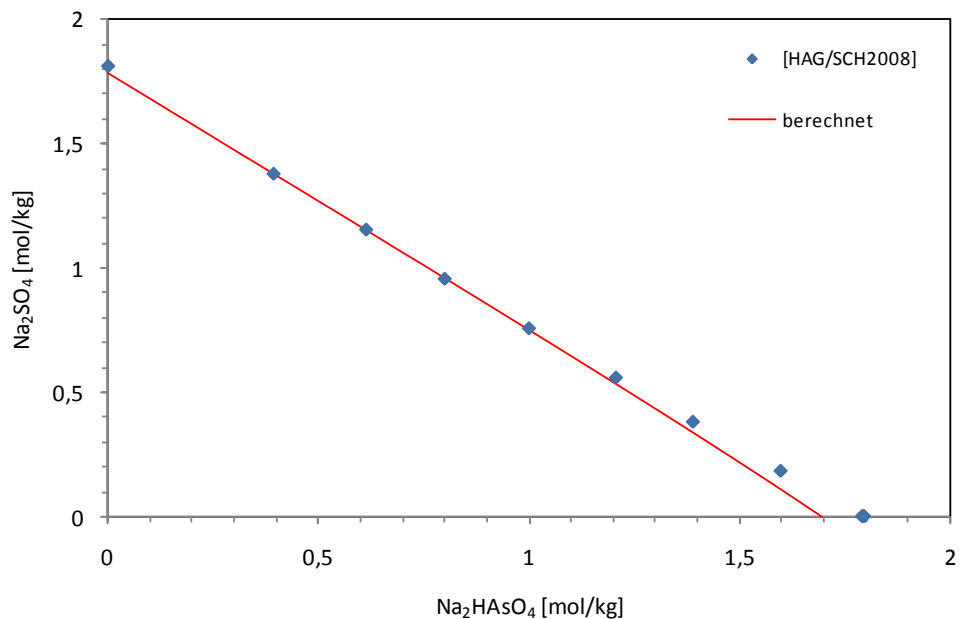


Abb. 8.111 Isoaktivitätslinie im System $\text{Na}_2\text{HAsO}_4\text{-Na}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ bei 25 °C

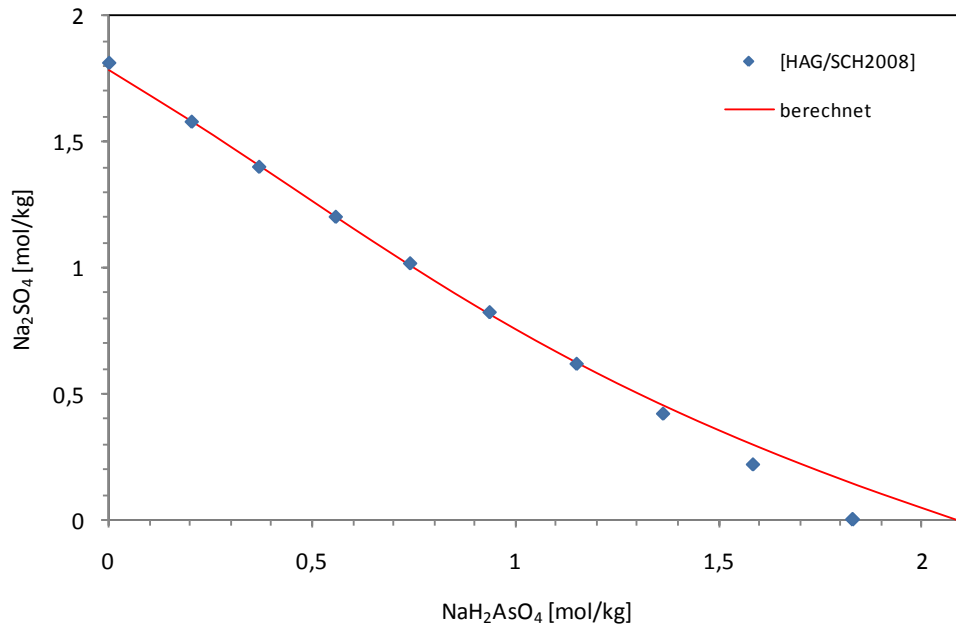


Abb. 8.112 Isoaktivitätslinie im System NaH₂AsO₄-Na₂SO₄-H₂O bei 25 °C

8.5.1.8 Das System K-H_xAsO₄-Cl-H₂O (x = 0 - 2)

Zu diesen Systemen lagen vor [HAG/SCH2008] keine Literaturdaten vor. Für die Bestimmung des Parametersatzes zum System K₃AsO₄-KCl-H₂O wurden die vorliegenden isopiesticen Daten bis zu einer Konzentration von 1 mol/kg K₃AsO₄ verwendet. Höhere Konzentrationen bleiben unberücksichtigt auf Grund der begrenzten Gültigkeit des binären Datensatzes. Die so berechneten Aktivitätslinien stimmen bei Konzentrationen unter 1 mol/kg K₃AsO₄ gut mit den Messwerten überein.

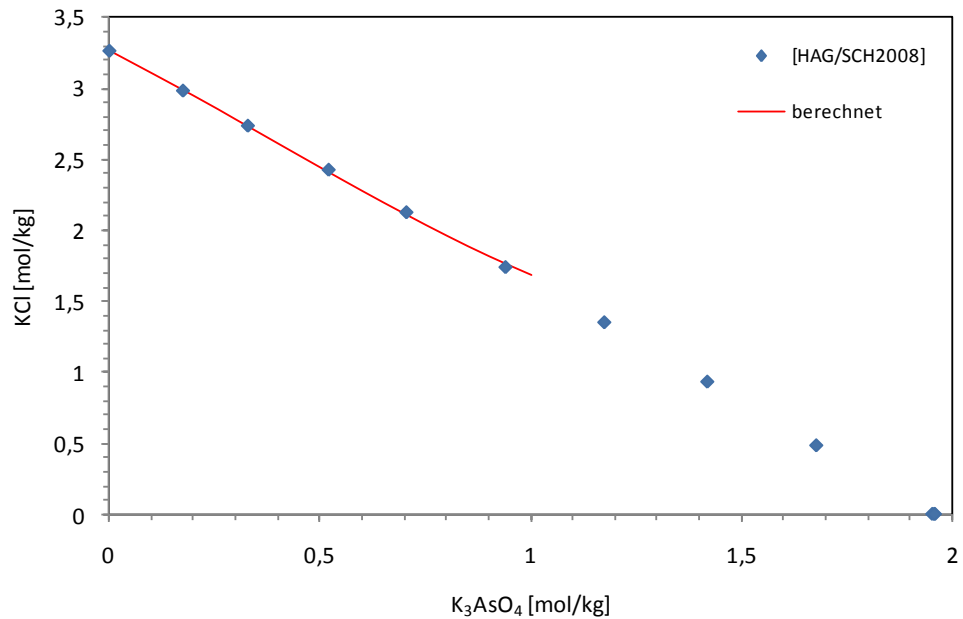


Abb. 8.113 Isoaktivitätslinie im System K_3AsO_4 -KCl- H_2O bei 25 °C

Zu dem System K_2HAsO_4 -KCl- H_2O liegen nur isopiestic Daten von [HAG/SCH2008] vor. Es wurden bei der Parameterbestimmung aufgrund der Limitierung des binären Parametersatzes nur Werte mit Konzentrationen von weniger als 1 mol/kg K_2HAsO_4 berücksichtigt. Mit den so bestimmten ternären Parametern lässt sich das System dementsprechend nur für geringe Konzentrationen gut nachvollziehen.

Für das System KH_2AsO_4 -KCl wurden bei der Parameterentwicklung die isopiestic Daten von [HAG/SCH2008] verwendet, bei denen die Konzentration unter 1,4 mol/kg KH_2AsO_4 liegt. Mit dem so gewonnenen Parametersatz lassen sich die experimentellen Daten nur für geringere Konzentrationen an KH_2AsO_4 modellieren. Über 1 mol/kg kommt es zu signifikanten Abweichungen zwischen Experiment und Modell.

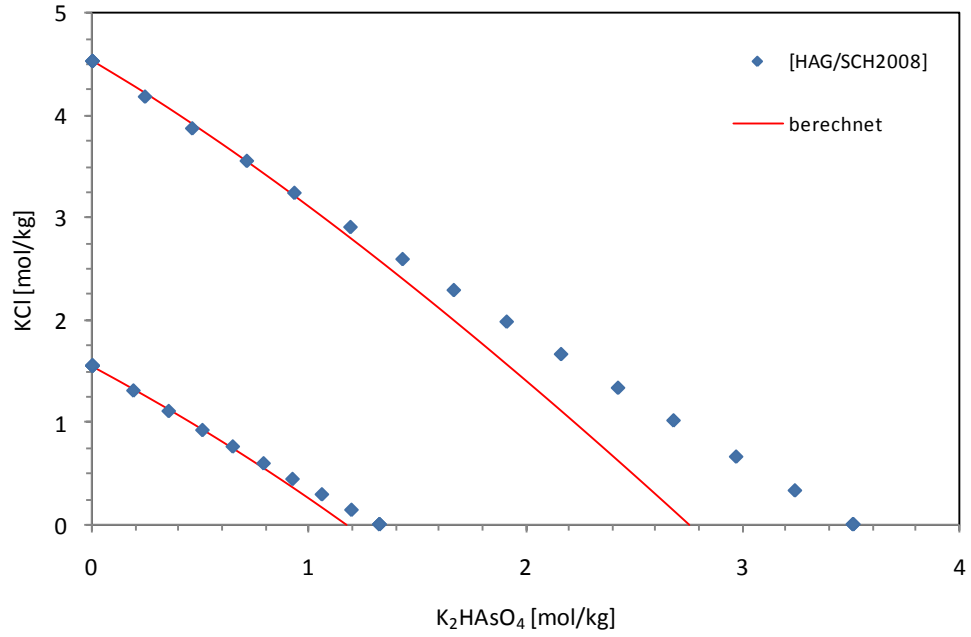


Abb. 8.114 Isoaktivitätslinien im System K_2HAsO_4 - KCl - H_2O bei 25 °C

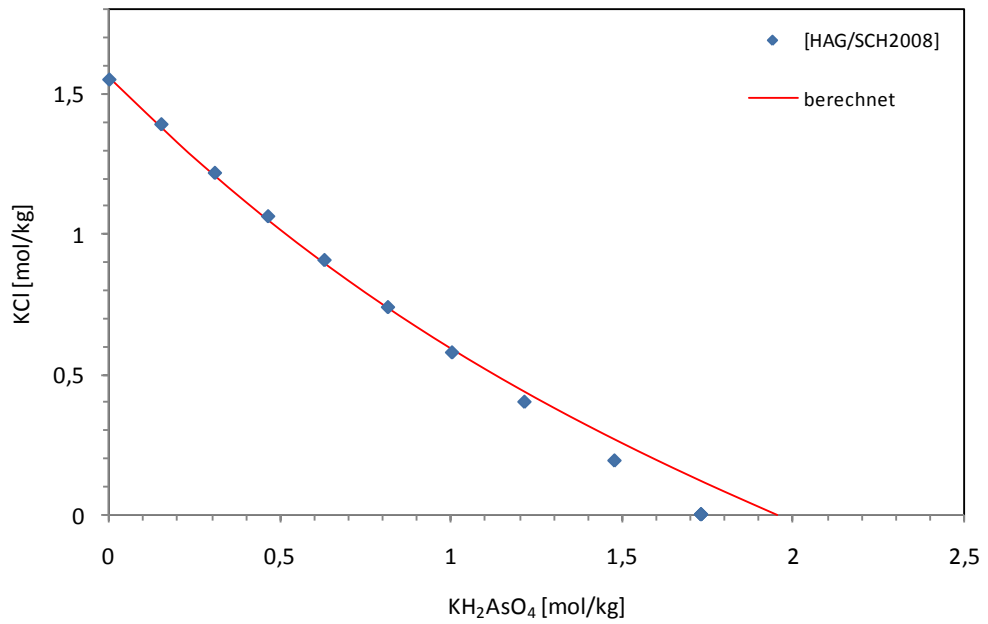


Abb. 8.115 Isoaktivitätslinie im System KH_2AsO_4 - KCl - H_2O bei 25 °C

8.5.1.9 Das System Ca-Na-AsO₄-H₂O

Von [ARI/GUE1973a],b] wurden Löslichkeitsversuche an dem System Na₃AsO₄-Ca₃(AsO₄)₂-H₂O bei 22 °C durchgeführt. Da im Vordergrund die Analyse der Mischkristalle stand, werden nur zwei Werte für das Phasendiagramm angegeben. Bei einer Konzentration von 1,28 Gew.-% oder $6,24 \cdot 10^{-2}$ mol/kg Na₃AsO₄ sowie $2,30 \cdot 10^{-3}$ Gew.-% oder $5,85 \cdot 10^{-5}$ mol/kg Ca₃(AsO₄)₂ wird als Bodenkörper Ca₃(AsO₄)·5H₂O+NaCaAsO₄·7,5H₂O gefunden. Mit 14,3 Gew.-% oder 0,81 mol/kg Na₃AsO₄ und weniger als 10⁻⁴ Gew.-% Ca₃(AsO₄)₂ fällt NaCaAsO₄·7,5H₂O+Na₃AsO₄·12H₂O aus. [RAP/ZUL2004] berechnete mittels Löslichkeitsversuchen und MBM die thermodynamische Löslichkeitskonstante von CaNaAsO₄ in Wasser bei 25 °C zu $\log K = -9,08 \pm 0,07$.

8.5.1.10 Das System Ca-K-AsO₄-H₂O

Analog zum vorangegangenen System wurden von [ARI/GUE1972] Löslichkeitsversuche an dem System K₃AsO₄-Ca₃(AsO₄)₂-H₂O bei 22±2 °C durchgeführt. Auch hier lag die Aufmerksamkeit bei der Analyse der Mischkristalle, so dass nur ein Messwert für das Phasendiagramm aufgeführt wird. Bei einer Konzentration von 55 Gew.-% oder 4,77 mol/kg K₃AsO₄ und 10⁻⁵ Gew.-% oder $8,57 \cdot 10^{-7}$ Ca₃(AsO₄)₂ wurde als Bodenkörper KCaAsO₄·8H₂O+K₃AsO₄·7H₂O gefunden.

8.5.1.11 Übersicht

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

Tab. 8.132 Binäre Pitzerparameter von Arsenaten

Ionenpaar	$\beta^{(0)}$	$\alpha^{(1)}$	$\beta^{(1)}$	$C\phi$	IP class	Data quality
$\text{Na}^+ - \text{AsO}_4^{3-}$	0,23876	2	3,9252	-0,047821	1	1
$\text{K}^+ - \text{AsO}_4^{3-}$	0,49909	2	4,3376	-0,12982	1	1
$\text{Na}^+ - \text{HAsO}_4^{2-}$	0,02252	2	1,6853	0,007406	1	1
$\text{K}^+ - \text{HAsO}_4^{2-}$	0,09170	2	1,8013	0,015707	1	1
$\text{Na}^+ - \text{H}_2\text{AsO}_4^-$	-0,092136	2	0,40021	0,034912	1	1
$\text{K}^+ - \text{H}_2\text{AsO}_4^-$	-0,081299	2	0,10243	0,018749	1	1

Tab. 8.133 Ternäre Pitzerparameter von Arsenaten

Ionenpaar	Ψ	θ	IP class	Data quality
$\text{AsO}_4^{3-} - \text{Cl}^-$		-0,19486	1	4
$\text{AsO}_4^{3-} - \text{SO}_4^{2-}$		-0,03058	1	4
$\text{HAsO}_4^{2-} - \text{Cl}^-$		-0,070156	1	4
$\text{HAsO}_4^{2-} - \text{SO}_4^{2-}$		5,62814	1	4
$\text{H}_2\text{AsO}_4^- - \text{Cl}^-$		0,34325	1	4
$\text{H}_2\text{AsO}_4^- - \text{SO}_4^{2-}$		0,69256	1	4
$\text{Na}^+ - \text{AsO}_4^{3-} - \text{Cl}^-$	0,06171		1	4
$\text{K}^+ - \text{AsO}_4^{3-} - \text{Cl}^-$	0,10185		1	4
$\text{Na}^+ - \text{AsO}_4^{3-} - \text{SO}_4^{2-}$	-0,01959		1	4
$\text{Na}^+ - \text{HAsO}_4^{2-} - \text{Cl}^-$	0,031998		1	4
$\text{Na}^+ - \text{HAsO}_4^{2-} - \text{SO}_4^{2-}$	-1,60838		1	4
$\text{K}^+ - \text{HAsO}_4^{2-} - \text{Cl}^-$	0,0052677		1	4
$\text{Na}^+ - \text{H}_2\text{AsO}_4^- - \text{Cl}^-$	-0,056790		1	4
$\text{Na}^+ - \text{H}_2\text{AsO}_4^- - \text{SO}_4^{2-}$	-0,18810		1	4
$\text{K}^+ - \text{H}_2\text{AsO}_4^- - \text{Cl}^-$	-0,069652		1	4

Tab. 8.134 Thermodynamische Größen arsenathaltiger Verbindungen bei Standardbedingungen (25 °C, 1 bar)

Verbindung	Th. Größe	Wert	Calc Mode	Data Class	Data Quality	Data Source	
Na ₃ AsO ₄ ·12H ₂ O	log k	2,9665	Entered	1R	3	Diese Arbeit	
Na ₃ AsO ₄ ·12H ₂ O	Δ _r G ⁰ (kJ·mol ⁻¹)	-4296,84	CRLOGK	-1R	-1	-1	Int.Calc.
Na ₃ AsO ₄ ·12H ₂ O	Δ _r G ⁰ (kJ·mol ⁻¹)	-16,933	CRLOGK	-1R	-1	-1	Int.Calc.
Na ₃ AsO ₄ ·8H ₂ O	log k	2,4855	Entered	1R	3	Diese Arbeit	
Na ₃ AsO ₄ ·8H ₂ O	Δ _r G ⁰ (kJ·mol ⁻¹)	-3345,53	CRLOGK	-1R	-1	-1	Int.Calc.
Na ₃ AsO ₄ ·8H ₂ O	Δ _r G ⁰ (kJ·mol ⁻¹)	-14,187	CRLOGK	-1R	-1	-1	Int.Calc.
KH ₂ AsO ₄	log k	0,3744	Entered	1R	3	Diese Arbeit	
KH ₂ AsO ₄	Δ _r G ⁰ (kJ·mol ⁻¹)	-933,01	CRLOGK	-1R	-1	-1	Int.Calc.
KH ₂ AsO ₄	Δ _r G ⁰ (kJ·mol ⁻¹)	-2,137	CRLOGK	-1R	-1	-1	Int.Calc.

8.5.1.12 Ausblick

Im Zuge der vorliegenden Arbeit wird deutlich, dass für das Arsenat nicht genügend Daten vorhanden sind um ein anwendbares thermodynamisches Modell zu erstellen. Die im Vorhaben [HAG/SCH2008] gewonnen isopiestic Daten sind nicht mit den einzigen in der Literatur vorhandenen von [SCA/BRE1954] im Einklang. Desweiteren weisen sie auch untereinander große Abweichungen auf. Mit den Messungen von [SCA/BRE1954] wird zwar der Konzentrationsbereich, der für untertägige Abfalldeponien relevant ist, abgedeckt, sie müssen aber noch mit unabhängigen Messungen bestätigt werden. Außerdem sind verlässliche Messungen für ternäre Systeme nötig. Insgesamt ist es nicht möglich mit den in dieser Arbeit bestimmten Parametern, das Verhalten von arsenathaltigen Phasen in salinaren Lösungen ausreichend zu beschreiben.

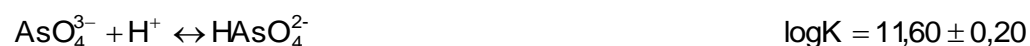
8.5.2 Thermodynamische Daten der NEA

Die im folgenden Kapitel beschriebenen Daten für kristalline Festphasen des Arsens stammen aus der Datensammlung des NEA-TDB Projektes. Dies betrifft einerseits thermodynamische Bildungsdaten von Arsen und Arsenspezies aus der Zusammenstellung der „auxiliary data“ [GRE/FUG1992] und zum anderen thermodynamische Bildungs- und Reaktionsdaten für Arsenspezies aus den NEA-Bänden für Uran [GRE/FUG1992] und Nickel [GAM/BUG2005]. Da diese Daten, die von der NEA schon

kritisch evaluiert wurden, in der THEREDA-Datenbasis den höchsten Qualitätsstatus erhalten, wurde auf eine weitere Evaluierung verzichtet.

8.5.2.1 Thermodynamische Reaktionsdaten für aquatische Spezies

Für Arsenverbindungen in THEREDA ist als Masterspezies AsO_4^{3-} festgelegt. Weitere aquatische Spezies, für die Daten aus der NEA-TDB bekannt sind, sind HAsO_4^{2-} , H_2AsO_4^- , $\text{H}_3\text{AsO}_4(\text{aq})$ und das Nickelarsenat $\text{NiHAsO}_4(\text{aq})$. In [GRE/FUG1992] und [GAM/BUG2005] sind die folgenden Reaktionsdaten angegeben:



In der Tab. 8.135 werden die Reaktionsgleichungen und Gleichgewichtskonstanten zusammengestellt. Da es sich um eine reine Umformung der Reaktionsgleichung und additive Umrechnung der Gleichgewichtskonstanten handelt, gilt als Referenz weiterhin [GRE/FUG1992] bzw. [GAM/BUG2005].

Tab. 8.135 Bildungsreaktionen und entsprechende Gleichgewichtskonstanten von Arsenatspezies für Eintrag in THEREDA

Spezies	Reaktionsgleichung	$\log K_{\pm 29}$
HAsO_4^{2-}	$\text{AsO}_4^{3-} + \text{H}^+ \leftrightarrow \text{HAsO}_4^{2-}$	$6,76 \pm 0,20$
H_2AsO_4^-	$\text{AsO}_4^{3-} + 2\text{H}^+ \leftrightarrow \text{H}_2\text{AsO}_4^-$	$18,36 \pm 0,40$
$\text{H}_3\text{AsO}_4(\text{aq})$	$\text{AsO}_4^{3-} + 3\text{H}^+ \leftrightarrow \text{H}_3\text{AsO}_4(\text{aq})$	$20,62 \pm 0,60$
$\text{NiHAsO}_4(\text{aq})$	$\text{Ni}^{2+} + \text{AsO}_4^{3-} + \text{H}^+ \leftrightarrow \text{NiHAsO}_4(\text{aq})$	$14,50 \pm 0,50$

8.5.2.2 Thermodynamische Bildungsdaten für Festphasen

8.5.2.2.1 Daten für Arsen und Arsenoxide

Die in Tab. 8.136 aufgeführten Daten sind der Zusammenstellung der „auxiliary data“ von Band 1 des NEA-TDB-Projektes entnommen [GRE/FUG1992] und beziehen sich auf den Standardzustand (T=298,15 K, p=0,1 MPa). Die angeführten Unsicherheiten repräsentieren das für den jeweiligen Wert statistisch definierte 95%-Konfidenzintervall.

Tab. 8.136 Thermodynamische Bildungsdaten für Arsen und Arsenoxide

Spezies	$\Delta_f G^0$ [kJ/mol]	$\Delta_f H^0$ [kJ/mol]	S^0 [J/(mol*K)]	C_p^0 [J/(mol*K)]	Quelle
As(cr)	0,000	0,000	35,100 ± 0,600	24,640 ± 0,500	[GRE/FUG1992]
As ₂ O ₅ (cr)	-782,449 ± 8,016	-924,870 ± 8,000	105,400 ± 1,200	116,520 ± 0,800	[GRE/FUG1992]
As ₄ O ₆ (cr) ¹⁾	-1152,445 ± 16,032	-1313,940 ± 16,000	214,200 ± 2,400	191,290 ± 0,800	[GRE/FUG1992]
As ₄ O ₆ (cr) ²⁾	-1154,008 ± 16,041	-1309,600 ± 16,000	234,000 ± 3,000		[GRE/FUG1992]
(As ₂ O ₅) ₃ ·5 H ₂ O(cr)		-4248,400 ± 24,000			[GRE/FUG1992]

¹⁾ kubische Form; ²⁾ monokline Form

Für das Element Arsen im Referenzzustand gilt vereinbarungsgemäß, dass die freie Bildungsenergie $\Delta_f G^0$ und die freie Bildungsenthalpie $\Delta_f H^0$ den Wert Null besitzen. Weitere Werte für die freie Bildungsenergie $\Delta_f G^0$, die in Tab. 8.136 enthalten sind, wurden anhand der Gl. (8.31) ermittelt:

$$\Delta_f G^0 = \Delta_f H^0 - T \cdot \sum_i S_i^0 \quad (8.31)$$

8.5.2.2.2 Daten für uranhaltige Arsenverbindungen

Die in Tab. 8.137 aufgeführten Daten sind dem Band 1 des NEA-TDB-Projektes entnommen [GRE/FUG1992] und beziehen sich auf den Standardzustand (T=298,15 K, p=0,1 MPa). Die angeführten Unsicherheiten repräsentieren das für den jeweiligen Wert statistisch definierte 95%-Konfidenzintervall.

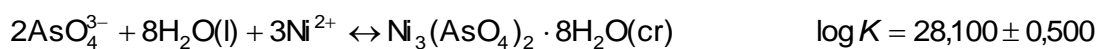
Tab. 8.137 Thermodynamische Bildungsdaten für uranhaltige Arsenverbindungen

Spezies	$\Delta_f G^0$ [kJ/mol]	$\Delta_f H^0$ [kJ/mol]	S^0 [J/(mol*K)]	C_p^0 [J/(mol*K)]	Quelle
UO ₂ (AsO ₃) ₂ (cr)	-1944,911 ± 12,006	-2156,600 ± 8,000	231,000 ± 30,000	201,000 ± 20,000	[GRE/FUG1992]
(UO ₂) ₂ As ₂ O ₇ (cr)	-3130,254 ± 12,006	-3426,000 ± 8,000	307,000 ± 30,000	273,000 ± 27,000	[GRE/FUG1992]
(UO ₂) ₃ (AsO ₄) ₂ (cr)	-4310,789 ± 12,007	-4689,400 ± 8,000	387,000 ± 30,000	364,000 ± 36,000	[GRE/FUG1992]

Sämtliche in Tab. 8.137 angegebenen Werte für die freie Bildungsenergie $\Delta_f G^0$ wurden anhand Gl. (8.31) berechnet (siehe Kapitel 2.1.1).

8.5.2.2.3 Daten für nickelhaltige Arsenverbindungen

Die thermodynamischen Bildungsdaten von Ni(AsO₄)₂·8H₂O, auch bekannt als Anabergit, wurden Band 6 des NEA-TDB Projektes [GAM/BUG2005] entnommen. $\Delta_f G^0$ wurde aus Reaktionsdaten berechnet.



Es sind weitere Nickelarsenate bekannt, von denen jedoch die Bildungsdaten nicht bestimmt oder nicht ausreichend evaluiert wurden.

Tab. 8.138 Thermodynamische Bildungsdaten für nickelhaltige Arsenverbindungen

Spezies	$\Delta_f G^0$ [kJ/mol]	$\Delta_f H^0$ [kJ/mol]	S^0 [J/(mol*K)]	C_p^0 [J/(mol*K)]	Quelle
Ni ₃ (AsO ₄) ₂ ·8 H ₂ O(cr)	-3491,557 ± 8,823	-4179,000 ± 20,000	540,771 ± 73,331		[GAM/BUG2005]

8.5.3 Anhang

Tab. 8.139 Isopiestic bzw. Dampfdruckmessungen der binären Systeme

Komp. 1	Konz [mol/kg]	Komp. 2	Konz [mol/kg]	ϕ	Quelle	berücksichtigt
Na ⁺	0,3000	AsO ₄ ³⁻	0,1000	0,6890	[SCA/BRE1954]	ja
Na ⁺	0,6000	AsO ₄ ³⁻	0,2000	0,6400	[SCA/BRE1954]	ja
Na ⁺	0,9000	AsO ₄ ³⁻	0,3000	0,6120	[SCA/BRE1954]	ja
Na ⁺	1,2000	AsO ₄ ³⁻	0,4000	0,5930	[SCA/BRE1954]	ja
Na ⁺	1,5000	AsO ₄ ³⁻	0,5000	0,5790	[SCA/BRE1954]	ja
Na ⁺	1,8000	AsO ₄ ³⁻	0,6000	0,5690	[SCA/BRE1954]	ja
Na ⁺	2,1000	AsO ₄ ³⁻	0,7000	0,5610	[SCA/BRE1954]	ja
Na ⁺	5,1024	AsO ₄ ³⁻	1,7008	0,4558	[HAG/SCH2008]	nein
Na ⁺	5,1049	AsO ₄ ³⁻	1,7016	0,4556	[HAG/SCH2008]	nein
Na ⁺	5,1082	AsO ₄ ³⁻	1,7027	0,4553	[HAG/SCH2008]	nein
Na ⁺	2,3209	AsO ₄ ³⁻	0,7736	0,5005	[HAG/SCH2008]	nein
Na ⁺	2,9253	AsO ₄ ³⁻	0,9751	0,3971	[HAG/SCH2008]	nein
Na ⁺	4,6078	AsO ₄ ³⁻	1,5359	0,3475	[HAG/SCH2008]	nein
Na ⁺	4,6046	AsO ₄ ³⁻	1,5349	0,3478	[HAG/SCH2008]	nein
K ⁺	0,3000	AsO ₄ ³⁻	0,1000	0,7380	[SCA/BRE1954]	ja
K ⁺	0,6000	AsO ₄ ³⁻	0,2000	0,7240	[SCA/BRE1954]	ja
K ⁺	0,9000	AsO ₄ ³⁻	0,3000	0,7240	[SCA/BRE1954]	ja
K ⁺	1,2000	AsO ₄ ³⁻	0,4000	0,7260	[SCA/BRE1954]	ja
K ⁺	1,5000	AsO ₄ ³⁻	0,5000	0,7300	[SCA/BRE1954]	ja
K ⁺	1,8000	AsO ₄ ³⁻	0,6000	0,7340	[SCA/BRE1954]	ja
K ⁺	2,1000	AsO ₄ ³⁻	0,7000	0,7380	[SCA/BRE1954]	ja
K ⁺	3,1909	AsO ₄ ³⁻	1,0636	0,6841	[HAG/SCH2008]	nein
K ⁺	3,1688	AsO ₄ ³⁻	1,0563	0,6889	[HAG/SCH2008]	nein
K ⁺	4,2074	AsO ₄ ³⁻	1,4025	0,7359	[HAG/SCH2008]	nein
K ⁺	4,2031	AsO ₄ ³⁻	1,4010	0,7367	[HAG/SCH2008]	nein
K ⁺	8,1104	AsO ₄ ³⁻	2,7035	0,9046	[HAG/SCH2008]	nein
K ⁺	8,6395	AsO ₄ ³⁻	2,8798	0,9455	[HAG/SCH2008]	nein
K ⁺	8,6644	AsO ₄ ³⁻	2,8881	0,9428	[HAG/SCH2008]	nein
K ⁺	10,4704	AsO ₄ ³⁻	3,4901	1,0081	[HAG/SCH2008]	nein
K ⁺	10,4885	AsO ₄ ³⁻	3,4962	1,0063	[HAG/SCH2008]	nein
K ⁺	10,4009	AsO ₄ ³⁻	3,4670	1,0111	[HAG/SCH2008]	nein
K ⁺	10,3889	AsO ₄ ³⁻	3,4630	1,0123	[HAG/SCH2008]	nein
K ⁺	8,5874	AsO ₄ ³⁻	2,8625	0,9476	[HAG/SCH2008]	nein
K ⁺	8,6210	AsO ₄ ³⁻	2,8737	0,9439	[HAG/SCH2008]	nein
Na ⁺	2,0583	HAsO ₄ ²⁻	1,0291	0,6714	[SCA/BRE1954]	ja
Na ⁺	1,9703	HAsO ₄ ²⁻	0,9852	0,6737	[SCA/BRE1954]	ja
Na ⁺	1,7267	HAsO ₄ ²⁻	0,8634	0,6841	[SCA/BRE1954]	ja

Komp. 1	Konz [mol/kg]	Komp. 2	Konz [mol/kg]	ϕ	Quelle	berücksichtigt
Na ⁺	1,6356	HAsO ₄ ²⁻	0,8178	0,6884	[SCA/BRE1954]	ja
Na ⁺	1,5668	HAsO ₄ ²⁻	0,7834	0,6915	[SCA/BRE1954]	ja
Na ⁺	1,5077	HAsO ₄ ²⁻	0,7539	0,6913	[SCA/BRE1954]	ja
Na ⁺	1,3433	HAsO ₄ ²⁻	0,6717	0,7034	[SCA/BRE1954]	ja
Na ⁺	1,2459	HAsO ₄ ²⁻	0,6230	0,7095	[SCA/BRE1954]	ja
Na ⁺	1,1391	HAsO ₄ ²⁻	0,5696	0,7176	[SCA/BRE1954]	ja
Na ⁺	1,0523	HAsO ₄ ²⁻	0,5261	0,7215	[SCA/BRE1954]	ja
Na ⁺	1,0202	HAsO ₄ ²⁻	0,5101	0,7254	[SCA/BRE1954]	ja
Na ⁺	0,9873	HAsO ₄ ²⁻	0,4936	0,7280	[SCA/BRE1954]	ja
Na ⁺	0,8821	HAsO ₄ ²⁻	0,4410	0,7345	[SCA/BRE1954]	ja
Na ⁺	0,8790	HAsO ₄ ²⁻	0,4395	0,7343	[SCA/BRE1954]	ja
Na ⁺	0,8551	HAsO ₄ ²⁻	0,4276	0,7467	[SCA/BRE1954]	ja
Na ⁺	0,7595	HAsO ₄ ²⁻	0,3798	0,7462	[SCA/BRE1954]	ja
Na ⁺	0,6976	HAsO ₄ ²⁻	0,3488	0,7514	[SCA/BRE1954]	ja
Na ⁺	0,6933	HAsO ₄ ²⁻	0,3467	0,7544	[SCA/BRE1954]	ja
Na ⁺	0,4978	HAsO ₄ ²⁻	0,2489	0,7741	[SCA/BRE1954]	ja
Na ⁺	0,4690	HAsO ₄ ²⁻	0,2345	0,7762	[SCA/BRE1954]	ja
Na ⁺	0,4493	HAsO ₄ ²⁻	0,2246	0,7806	[SCA/BRE1954]	ja
Na ⁺	0,3761	HAsO ₄ ²⁻	0,1880	0,7895	[SCA/BRE1954]	ja
Na ⁺	0,3606	HAsO ₄ ²⁻	0,1803	0,7932	[SCA/BRE1954]	ja
Na ⁺	0,3272	HAsO ₄ ²⁻	0,1636	0,7980	[SCA/BRE1954]	ja
Na ⁺	0,2296	HAsO ₄ ²⁻	0,1148	0,8165	[SCA/BRE1954]	ja
Na ⁺	4,2560	HAsO ₄ ²⁻	2,1280	0,4799	[DIE1935]	nein
Na ⁺	1,6237	HAsO ₄ ²⁻	0,8118	0,6360	[HAG/SCH2008]	nein
Na ⁺	1,6261	HAsO ₄ ²⁻	0,8130	0,6350	[HAG/SCH2008]	nein
Na ⁺	2,3430	HAsO ₄ ²⁻	1,1715	0,6075	[HAG/SCH2008]	nein
Na ⁺	2,3430	HAsO ₄ ²⁻	1,1715	0,6075	[HAG/SCH2008]	nein
Na ⁺	3,3102	HAsO ₄ ²⁻	1,6551	0,5862	[HAG/SCH2008]	nein
Na ⁺	3,3089	HAsO ₄ ²⁻	1,6544	0,5864	[HAG/SCH2008]	nein
Na ⁺	4,6191	HAsO ₄ ²⁻	2,3095	0,6417	[HAG/SCH2008]	nein
Na ⁺	4,6074	HAsO ₄ ²⁻	2,3037	0,6433	[HAG/SCH2008]	nein
Na ⁺	4,6171	HAsO ₄ ²⁻	2,3086	0,6420	[HAG/SCH2008]	nein
Na ⁺	3,5788	HAsO ₄ ²⁻	1,7894	0,6210	[HAG/SCH2008]	nein
Na ⁺	3,5844	HAsO ₄ ²⁻	1,7922	0,6200	[HAG/SCH2008]	nein
Na ⁺	3,5886	HAsO ₄ ²⁻	1,7943	0,6193	[HAG/SCH2008]	nein
K ⁺	1,7729	HAsO ₄ ²⁻	0,8865	0,7794	[SCA/BRE1954]	ja
K ⁺	1,7040	HAsO ₄ ²⁻	0,8520	0,7790	[SCA/BRE1954]	ja
K ⁺	1,5167	HAsO ₄ ²⁻	0,7584	0,7788	[SCA/BRE1954]	ja
K ⁺	1,4474	HAsO ₄ ²⁻	0,7237	0,7780	[SCA/BRE1954]	ja
K ⁺	1,3889	HAsO ₄ ²⁻	0,6945	0,7800	[SCA/BRE1954]	ja
K ⁺	1,3376	HAsO ₄ ²⁻	0,6688	0,7793	[SCA/BRE1954]	ja
K ⁺	1,2112	HAsO ₄ ²⁻	0,6056	0,7801	[SCA/BRE1954]	ja
K ⁺	1,1295	HAsO ₄ ²⁻	0,5647	0,7826	[SCA/BRE1954]	ja
K ⁺	1,0483	HAsO ₄ ²⁻	0,5242	0,7797	[SCA/BRE1954]	ja

Komp. 1	Konz [mol/kg]	Komp. 2	Konz [mol/kg]	ϕ	Quelle	berücksichtigt
K ⁺	0,9687	HAsO ₄ ²⁻	0,4843	0,7838	[SCA/BRE1954]	ja
K ⁺	0,9432	HAsO ₄ ²⁻	0,4716	0,7846	[SCA/BRE1954]	ja
K ⁺	0,9121	HAsO ₄ ²⁻	0,4560	0,7880	[SCA/BRE1954]	ja
K ⁺	0,8227	HAsO ₄ ²⁻	0,4113	0,7875	[SCA/BRE1954]	ja
K ⁺	0,8196	HAsO ₄ ²⁻	0,4098	0,7875	[SCA/BRE1954]	ja
K ⁺	0,8072	HAsO ₄ ²⁻	0,4036	0,7910	[SCA/BRE1954]	ja
K ⁺	0,7104	HAsO ₄ ²⁻	0,3552	0,7978	[SCA/BRE1954]	ja
K ⁺	0,6615	HAsO ₄ ²⁻	0,3308	0,7923	[SCA/BRE1954]	ja
K ⁺	0,6588	HAsO ₄ ²⁻	0,3294	0,7938	[SCA/BRE1954]	ja
K ⁺	0,6548	HAsO ₄ ²⁻	0,3274	0,5886	[SCA/BRE1954]	nein
K ⁺	0,4520	HAsO ₄ ²⁻	0,2260	0,8054	[SCA/BRE1954]	ja
K ⁺	0,4329	HAsO ₄ ²⁻	0,2165	0,8101	[SCA/BRE1954]	ja
K ⁺	0,3649	HAsO ₄ ²⁻	0,1825	0,8136	[SCA/BRE1954]	ja
K ⁺	0,3469	HAsO ₄ ²⁻	0,1735	0,8244	[SCA/BRE1954]	ja
K ⁺	0,3180	HAsO ₄ ²⁻	0,1590	0,8211	[SCA/BRE1954]	ja
K ⁺	0,2257	HAsO ₄ ²⁻	0,1128	0,8309	[SCA/BRE1954]	ja
K ⁺	2,6502	HAsO ₄ ²⁻	1,3251	0,7088	[HAG/SCH2008]	nein
K ⁺	2,6502	HAsO ₄ ²⁻	1,3251	0,7088	[HAG/SCH2008]	nein
K ⁺	2,6516	HAsO ₄ ²⁻	1,3258	0,7084	[HAG/SCH2008]	nein
K ⁺	8,0695	HAsO ₄ ²⁻	4,0347	0,8963	[HAG/SCH2008]	nein
K ⁺	8,0729	HAsO ₄ ²⁻	4,0365	0,8959	[HAG/SCH2008]	nein
K ⁺	7,4717	HAsO ₄ ²⁻	3,7359	0,8687	[HAG/SCH2008]	nein
K ⁺	7,4726	HAsO ₄ ²⁻	3,7363	0,8686	[HAG/SCH2008]	nein
K ⁺	1,4306	HAsO ₄ ²⁻	0,7153	0,7218	[HAG/SCH2008]	nein
K ⁺	1,4302	HAsO ₄ ²⁻	0,7151	0,7220	[HAG/SCH2008]	nein
K ⁺	1,4313	HAsO ₄ ²⁻	0,7156	0,7215	[HAG/SCH2008]	nein
K ⁺	1,4328	HAsO ₄ ²⁻	0,7164	0,7207	[HAG/SCH2008]	nein
K ⁺	1,9833	HAsO ₄ ²⁻	0,9916	0,7177	[HAG/SCH2008]	nein
K ⁺	1,9882	HAsO ₄ ²⁻	0,9941	0,7159	[HAG/SCH2008]	nein
K ⁺	2,6827	HAsO ₄ ²⁻	1,3414	0,7233	[HAG/SCH2008]	nein
K ⁺	2,6801	HAsO ₄ ²⁻	1,3401	0,7240	[HAG/SCH2008]	nein
K ⁺	7,4980	HAsO ₄ ²⁻	3,7490	0,8698	[HAG/SCH2008]	nein
K ⁺	7,4991	HAsO ₄ ²⁻	3,7495	0,8696	[HAG/SCH2008]	nein
K ⁺	8,0884	HAsO ₄ ²⁻	4,0442	0,8977	[HAG/SCH2008]	nein
K ⁺	8,0912	HAsO ₄ ²⁻	4,0456	0,8974	[HAG/SCH2008]	nein
K ⁺	5,9479	HAsO ₄ ²⁻	2,9740	0,8179	[HAG/SCH2008]	nein
K ⁺	5,9561	HAsO ₄ ²⁻	2,9780	0,8168	[HAG/SCH2008]	nein
Na ⁺	1,2860	H ₂ AsO ₄ ⁻	1,2860	0,8059	[SCA/BRE1954]	ja
Na ⁺	1,2363	H ₂ AsO ₄ ⁻	1,2363	0,8053	[SCA/BRE1954]	ja
Na ⁺	1,0885	H ₂ AsO ₄ ⁻	1,0885	0,8139	[SCA/BRE1954]	ja
Na ⁺	1,0339	H ₂ AsO ₄ ⁻	1,0339	0,8168	[SCA/BRE1954]	ja
Na ⁺	0,9927	H ₂ AsO ₄ ⁻	0,9927	0,8185	[SCA/BRE1954]	ja
Na ⁺	0,9528	H ₂ AsO ₄ ⁻	0,9528	0,8204	[SCA/BRE1954]	ja
Na ⁺	0,8561	H ₂ AsO ₄ ⁻	0,8561	0,8278	[SCA/BRE1954]	ja

Komp. 1	Konz [mol/kg]	Komp. 2	Konz [mol/kg]	ϕ	Quelle	berücksichtigt
Na ⁺	0,7964	H ₂ AsO ₄ ⁻	0,7964	0,8325	[SCA/BRE1954]	ja
Na ⁺	0,7294	H ₂ AsO ₄ ⁻	0,7294	0,8405	[SCA/BRE1954]	ja
Na ⁺	0,6756	H ₂ AsO ₄ ⁻	0,6756	0,8428	[SCA/BRE1954]	ja
Na ⁺	0,6559	H ₂ AsO ₄ ⁻	0,6559	0,8461	[SCA/BRE1954]	ja
Na ⁺	0,6371	H ₂ AsO ₄ ⁻	0,6371	0,8461	[SCA/BRE1954]	ja
Na ⁺	0,5712	H ₂ AsO ₄ ⁻	0,5712	0,8507	[SCA/BRE1954]	ja
Na ⁺	0,5677	H ₂ AsO ₄ ⁻	0,5677	0,8528	[SCA/BRE1954]	ja
Na ⁺	0,5562	H ₂ AsO ₄ ⁻	0,5562	0,8610	[SCA/BRE1954]	ja
Na ⁺	0,4927	H ₂ AsO ₄ ⁻	0,4927	0,8628	[SCA/BRE1954]	ja
Na ⁺	0,4524	H ₂ AsO ₄ ⁻	0,4524	0,8690	[SCA/BRE1954]	ja
Na ⁺	0,4518	H ₂ AsO ₄ ⁻	0,4518	0,8682	[SCA/BRE1954]	ja
Na ⁺	0,3271	H ₂ AsO ₄ ⁻	0,3271	0,8837	[SCA/BRE1954]	ja
Na ⁺	0,3079	H ₂ AsO ₄ ⁻	0,3079	0,8869	[SCA/BRE1954]	ja
Na ⁺	0,2982	H ₂ AsO ₄ ⁻	0,2982	0,8821	[SCA/BRE1954]	ja
Na ⁺	0,2494	H ₂ AsO ₄ ⁻	0,2494	0,8928	[SCA/BRE1954]	ja
Na ⁺	0,2396	H ₂ AsO ₄ ⁻	0,2396	0,8954	[SCA/BRE1954]	ja
Na ⁺	0,2185	H ₂ AsO ₄ ⁻	0,2185	0,8963	[SCA/BRE1954]	ja
Na ⁺	0,1119	H ₂ AsO ₄ ⁻	0,1119	1,2563	[SCA/BRE1954]	nein
Na ⁺	4,9007	H ₂ AsO ₄ ⁻	4,9007	1,1105	[HAG/SCH2008]	nein
Na ⁺	4,9037	H ₂ AsO ₄ ⁻	4,9037	1,1098	[HAG/SCH2008]	nein
Na ⁺	4,9034	H ₂ AsO ₄ ⁻	4,9034	1,1099	[HAG/SCH2008]	nein
Na ⁺	2,3572	H ₂ AsO ₄ ⁻	2,3572	0,9431	[HAG/SCH2008]	nein
Na ⁺	2,3586	H ₂ AsO ₄ ⁻	2,3586	0,9426	[HAG/SCH2008]	nein
Na ⁺	2,3583	H ₂ AsO ₄ ⁻	2,3583	0,9426	[HAG/SCH2008]	nein
Na ⁺	1,8288	H ₂ AsO ₄ ⁻	1,8288	0,9114	[HAG/SCH2008]	nein
Na ⁺	1,8286	H ₂ AsO ₄ ⁻	1,8286	0,9115	[HAG/SCH2008]	nein
Na ⁺	1,8291	H ₂ AsO ₄ ⁻	1,8291	0,9112	[HAG/SCH2008]	nein
Na ⁺	0,9128	H ₂ AsO ₄ ⁻	0,9128	0,8485	[HAG/SCH2008]	nein
Na ⁺	0,9140	H ₂ AsO ₄ ⁻	0,9140	0,8474	[HAG/SCH2008]	nein
Na ⁺	1,2977	H ₂ AsO ₄ ⁻	1,2977	0,8226	[HAG/SCH2008]	nein
Na ⁺	1,2993	H ₂ AsO ₄ ⁻	1,2993	0,8216	[HAG/SCH2008]	nein
Na ⁺	1,8059	H ₂ AsO ₄ ⁻	1,8059	0,8058	[HAG/SCH2008]	nein
Na ⁺	1,8058	H ₂ AsO ₄ ⁻	1,8058	0,8059	[HAG/SCH2008]	nein
K ⁺	1,3852	H ₂ AsO ₄ ⁻	1,3852	0,7482	[SCA/BRE1954]	ja
K ⁺	1,3317	H ₂ AsO ₄ ⁻	1,3317	0,7476	[SCA/BRE1954]	ja
K ⁺	1,1668	H ₂ AsO ₄ ⁻	1,1668	0,7592	[SCA/BRE1954]	ja
K ⁺	1,1042	H ₂ AsO ₄ ⁻	1,1042	0,7648	[SCA/BRE1954]	ja
K ⁺	1,0603	H ₂ AsO ₄ ⁻	1,0603	0,7663	[SCA/BRE1954]	ja
K ⁺	1,0108	H ₂ AsO ₄ ⁻	1,0108	0,7734	[SCA/BRE1954]	ja
K ⁺	0,9091	H ₂ AsO ₄ ⁻	0,9091	0,7795	[SCA/BRE1954]	ja
K ⁺	0,8438	H ₂ AsO ₄ ⁻	0,8438	0,7856	[SCA/BRE1954]	ja
K ⁺	0,7733	H ₂ AsO ₄ ⁻	0,7733	0,7928	[SCA/BRE1954]	ja
K ⁺	0,7107	H ₂ AsO ₄ ⁻	0,7107	0,8012	[SCA/BRE1954]	ja
K ⁺	0,6895	H ₂ AsO ₄ ⁻	0,6895	0,8050	[SCA/BRE1954]	ja

Komp. 1	Konz [mol/kg]	Komp. 2	Konz [mol/kg]	ϕ	Quelle	berücksichtigt
K ⁺	0,6701	H ₂ AsO ₄ ⁻	0,6701	0,8044	[SCA/BRE1954]	ja
K ⁺	0,5968	H ₂ AsO ₄ ⁻	0,5968	0,8142	[SCA/BRE1954]	ja
K ⁺	0,5939	H ₂ AsO ₄ ⁻	0,5939	0,8152	[SCA/BRE1954]	ja
K ⁺	0,5844	H ₂ AsO ₄ ⁻	0,5844	0,8195	[SCA/BRE1954]	ja
K ⁺	0,5152	H ₂ AsO ₄ ⁻	0,5152	0,8251	[SCA/BRE1954]	ja
K ⁺	0,4745	H ₂ AsO ₄ ⁻	0,4745	0,8284	[SCA/BRE1954]	ja
K ⁺	0,4715	H ₂ AsO ₄ ⁻	0,4715	0,8320	[SCA/BRE1954]	ja
K ⁺	0,3390	H ₂ AsO ₄ ⁻	0,3390	0,8525	[SCA/BRE1954]	ja
K ⁺	0,3201	H ₂ AsO ₄ ⁻	0,3201	0,8531	[SCA/BRE1954]	ja
K ⁺	0,3065	H ₂ AsO ₄ ⁻	0,3065	0,8582	[SCA/BRE1954]	ja
K ⁺	0,2577	H ₂ AsO ₄ ⁻	0,2577	0,8643	[SCA/BRE1954]	ja
K ⁺	0,2467	H ₂ AsO ₄ ⁻	0,2467	0,8697	[SCA/BRE1954]	ja
K ⁺	0,2240	H ₂ AsO ₄ ⁻	0,2240	0,8742	[SCA/BRE1954]	ja
K ⁺	0,1590	H ₂ AsO ₄ ⁻	0,1590	0,8845	[SCA/BRE1954]	ja
K ⁺	1,7330	H ₂ AsO ₄ ⁻	1,7330	0,8130	[HAG/SCH2008]	nein
K ⁺	1,7332	H ₂ AsO ₄ ⁻	1,7332	0,8129	[HAG/SCH2008]	nein
K ⁺	1,7332	H ₂ AsO ₄ ⁻	1,7332	0,8129	[HAG/SCH2008]	nein
K ⁺	1,1518	H ₂ AsO ₄ ⁻	1,1518	3,8711	[HAG/SCH2008]	nein
K ⁺	1,1524	H ₂ AsO ₄ ⁻	1,1524	3,8691	[HAG/SCH2008]	nein
K ⁺	1,1520	H ₂ AsO ₄ ⁻	1,1520	3,8704	[HAG/SCH2008]	nein

Tab. 8.140 Isopiestic Messungen der ternären Systemen

Komp. 1	Konz. [mol/kg]	Komp. 2	Konz. [mol/kg]	Komp. 3	Konz. [mol/kg]	ϕ	Quelle	berücksichtigt
Na ⁺	3,9631	AsO ₄ ³⁻	0,5033	Cl ⁻	2,4531	0,8945	[HAG/SCH2008]	ja
Na ⁺	3,4288	AsO ₄ ³⁻	0,2372	Cl ⁻	2,7173	0,9696	[HAG/SCH2008]	ja
Na ⁺	5,1344	AsO ₄ ³⁻	1,7161	Cl ⁻	0,3193	0,8248	[HAG/SCH2008]	nein
Na ⁺	5,0936	AsO ₄ ³⁻	1,6050	Cl ⁻	0,6538	0,8008	[HAG/SCH2008]	nein
Na ⁺	5,0097	AsO ₄ ³⁻	1,4799	Cl ⁻	1,0308	0,7754	[HAG/SCH2008]	nein
Na ⁺	4,9329	AsO ₄ ³⁻	1,3263	Cl ⁻	1,4936	0,7463	[HAG/SCH2008]	nein
Na ⁺	4,8622	AsO ₄ ³⁻	1,1464	Cl ⁻	2,0356	0,7149	[HAG/SCH2008]	nein
Na ⁺	2,6508	AsO ₄ ³⁻	0,9422	Cl ⁻	2,6508	0,6823	[HAG/SCH2008]	nein
Na ⁺	4,8839	AsO ₄ ³⁻	1,4777	SO ₄ ²⁻	0,2254	0,4708	[HAG/SCH2008]	nein
Na ⁺	4,6761	AsO ₄ ³⁻	1,2640	SO ₄ ²⁻	0,4421	0,4859	[HAG/SCH2008]	nein
Na ⁺	4,4798	AsO ₄ ³⁻	1,0652	SO ₄ ²⁻	0,6421	0,5012	[HAG/SCH2008]	nein
Na ⁺	4,2813	AsO ₄ ³⁻	0,8697	SO ₄ ²⁻	0,8361	0,5180	[HAG/SCH2008]	ja
Na ⁺	4,1026	AsO ₄ ³⁻	0,6909	SO ₄ ²⁻	1,0150	0,5339	[HAG/SCH2008]	ja
Na ⁺	3,9131	AsO ₄ ³⁻	0,5077	SO ₄ ²⁻	1,1950	0,5522	[HAG/SCH2008]	ja
Na ⁺	3,7313	AsO ₄ ³⁻	0,3350	SO ₄ ²⁻	1,3632	0,5711	[HAG/SCH2008]	ja
Na ⁺	3,5550	AsO ₄ ³⁻	0,1646	SO ₄ ²⁻	1,5306	0,5906	[HAG/SCH2008]	ja
K ⁺	5,5198	AsO ₄ ³⁻	1,6787	Cl ⁻	0,4838	0,8051	[HAG/SCH2008]	nein
K ⁺	5,1923	AsO ₄ ³⁻	1,4199	Cl ⁻	0,9326	0,8197	[HAG/SCH2008]	nein
K ⁺	4,8772	AsO ₄ ³⁻	1,1753	Cl ⁻	1,3513	0,8354	[HAG/SCH2008]	nein
K ⁺	4,5623	AsO ₄ ³⁻	0,9407	Cl ⁻	1,7403	0,8539	[HAG/SCH2008]	ja
K ⁺	4,2431	AsO ₄ ³⁻	0,7054	Cl ⁻	2,1270	0,8741	[HAG/SCH2008]	ja
K ⁺	3,9890	AsO ₄ ³⁻	0,5207	Cl ⁻	2,4269	0,8916	[HAG/SCH2008]	ja
K ⁺	3,7240	AsO ₄ ³⁻	0,3289	Cl ⁻	2,7374	0,9108	[HAG/SCH2008]	ja
K ⁺	3,5089	AsO ₄ ³⁻	0,1747	Cl ⁻	2,9847	0,9275	[HAG/SCH2008]	ja
Na ⁺	4,1900	HAsO ₄ ²⁻	1,9401	Cl ⁻	0,3099	0,6904	[HAG/SCH2008]	nein
Na ⁺	3,7935	HAsO ₄ ²⁻	1,5911	Cl ⁻	0,6113	0,7415	[HAG/SCH2008]	nein
Na ⁺	3,5062	HAsO ₄ ²⁻	1,3296	Cl ⁻	0,8471	0,7824	[HAG/SCH2008]	nein
Na ⁺	3,2541	HAsO ₄ ²⁻	1,0909	Cl ⁻	1,0722	0,8207	[HAG/SCH2008]	ja
Na ⁺	2,9841	HAsO ₄ ²⁻	0,8299	Cl ⁻	1,3242	0,8653	[HAG/SCH2008]	ja
Na ⁺	2,7711	HAsO ₄ ²⁻	0,6160	Cl ⁻	1,5391	0,9026	[HAG/SCH2008]	ja
Na ⁺	2,5801	HAsO ₄ ²⁻	0,4057	Cl ⁻	1,7687	0,9351	[HAG/SCH2008]	ja
Na ⁺	2,3865	HAsO ₄ ²⁻	0,1974	Cl ⁻	1,9918	0,9717	[HAG/SCH2008]	ja
Na ⁺	3,5575	HAsO ₄ ²⁻	1,5960	SO ₄ ²⁻	0,1827	0,6247	[HAG/SCH2008]	nein
Na ⁺	3,5372	HAsO ₄ ²⁻	1,3878	SO ₄ ²⁻	0,3808	0,6283	[HAG/SCH2008]	nein
Na ⁺	3,5284	HAsO ₄ ²⁻	1,2052	SO ₄ ²⁻	0,5589	0,6298	[HAG/SCH2008]	nein
Na ⁺	3,5129	HAsO ₄ ²⁻	0,9987	SO ₄ ²⁻	0,7577	0,6326	[HAG/SCH2008]	ja
Na ⁺	3,5115	HAsO ₄ ²⁻	0,7987	SO ₄ ²⁻	0,9571	0,6329	[HAG/SCH2008]	ja
Na ⁺	3,5360	HAsO ₄ ²⁻	0,6124	SO ₄ ²⁻	1,1557	0,6285	[HAG/SCH2008]	ja
Na ⁺	3,5464	HAsO ₄ ²⁻	0,3926	SO ₄ ²⁻	1,3806	0,6266	[HAG/SCH2008]	ja
K ⁺	2,5332	HAsO ₄ ²⁻	1,1962	Cl ⁻	0,1408	0,7281	[HAG/SCH2008]	nein
K ⁺	2,4117	HAsO ₄ ²⁻	1,0596	Cl ⁻	0,2925	0,7486	[HAG/SCH2008]	nein
K ⁺	2,2908	HAsO ₄ ²⁻	0,9238	Cl ⁻	0,4431	0,7704	[HAG/SCH2008]	ja
K ⁺	2,1770	HAsO ₄ ²⁻	0,7902	Cl ⁻	0,5966	0,7907	[HAG/SCH2008]	ja
K ⁺	2,0574	HAsO ₄ ²⁻	0,6480	Cl ⁻	0,7614	0,8128	[HAG/SCH2008]	ja
K ⁺	1,9381	HAsO ₄ ²⁻	0,5078	Cl ⁻	0,9224	0,8366	[HAG/SCH2008]	ja

Komp. 1	Konz. [mol/kg]	Komp. 2	Konz. [mol/kg]	Komp. 3	Konz. [mol/kg]	ϕ	Quelle	berücksichtigt
K ⁺	1,8132	HAsO ₄ ²⁻	0,3521	Cl ⁻	1,1089	0,8606	[HAG/SCH2008]	ja
K ⁺	1,6879	HAsO ₄ ²⁻	0,1891	Cl ⁻	1,3097	0,8842	[HAG/SCH2008]	ja
K ⁺	6,8199	HAsO ₄ ²⁻	3,2444	Cl ⁻	0,3311	0,8578	[HAG/SCH2008]	nein
K ⁺	6,6078	HAsO ₄ ²⁻	2,9729	Cl ⁻	0,6620	0,8706	[HAG/SCH2008]	nein
K ⁺	6,3846	HAsO ₄ ²⁻	2,6838	Cl ⁻	1,0171	0,8842	[HAG/SCH2008]	nein
K ⁺	6,1914	HAsO ₄ ²⁻	2,4274	Cl ⁻	1,3365	0,8958	[HAG/SCH2008]	nein
K ⁺	5,9952	HAsO ₄ ²⁻	2,1644	Cl ⁻	1,6665	0,9075	[HAG/SCH2008]	nein
K ⁺	5,8107	HAsO ₄ ²⁻	1,9132	Cl ⁻	1,9843	0,9186	[HAG/SCH2008]	nein
K ⁺	5,6317	HAsO ₄ ²⁻	1,6689	Cl ⁻	2,2939	0,9295	[HAG/SCH2008]	nein
K ⁺	5,4621	HAsO ₄ ²⁻	1,4324	Cl ⁻	2,5974	0,9395	[HAG/SCH2008]	nein
K ⁺	5,2948	HAsO ₄ ²⁻	1,1917	Cl ⁻	2,9115	0,9489	[HAG/SCH2008]	nein
K ⁺	5,1118	HAsO ₄ ²⁻	0,9326	Cl ⁻	3,2465	0,9598	[HAG/SCH2008]	ja
K ⁺	4,9855	HAsO ₄ ²⁻	0,7129	Cl ⁻	3,5597	0,9632	[HAG/SCH2008]	ja
K ⁺	4,7999	HAsO ₄ ²⁻	0,4607	Cl ⁻	3,8785	0,9758	[HAG/SCH2008]	ja
K ⁺	4,6744	HAsO ₄ ²⁻	0,2427	Cl ⁻	4,1890	0,9793	[HAG/SCH2008]	ja
Na ⁺	4,8290	H ₂ AsO ₄ ⁻	4,4694	Cl ⁻	0,3596	1,1270	[HAG/SCH2008]	nein
Na ⁺	4,7376	H ₂ AsO ₄ ⁻	4,0020	Cl ⁻	0,7356	1,1487	[HAG/SCH2008]	nein
Na ⁺	4,6878	H ₂ AsO ₄ ⁻	3,6252	Cl ⁻	1,0626	1,1609	[HAG/SCH2008]	nein
Na ⁺	4,6247	H ₂ AsO ₄ ⁻	3,2236	Cl ⁻	1,4011	1,1767	[HAG/SCH2008]	nein
Na ⁺	4,5853	H ₂ AsO ₄ ⁻	2,8634	Cl ⁻	1,7218	1,1869	[HAG/SCH2008]	nein
Na ⁺	4,5526	H ₂ AsO ₄ ⁻	2,4957	Cl ⁻	2,0569	1,1954	[HAG/SCH2008]	nein
Na ⁺	4,5309	H ₂ AsO ₄ ⁻	2,1657	Cl ⁻	2,3653	1,2011	[HAG/SCH2008]	nein
Na ⁺	4,5263	H ₂ AsO ₄ ⁻	1,8011	Cl ⁻	2,7252	1,2023	[HAG/SCH2008]	nein
Na ⁺	4,5110	H ₂ AsO ₄ ⁻	1,5238	Cl ⁻	2,9872	1,2064	[HAG/SCH2008]	nein
Na ⁺	4,5055	H ₂ AsO ₄ ⁻	1,2121	Cl ⁻	3,2934	1,2079	[HAG/SCH2008]	ja
Na ⁺	4,5247	H ₂ AsO ₄ ⁻	0,9072	Cl ⁻	3,6175	1,2028	[HAG/SCH2008]	ja
Na ⁺	4,5656	H ₂ AsO ₄ ⁻	0,6062	Cl ⁻	3,9593	1,1920	[HAG/SCH2008]	ja
Na ⁺	4,5980	H ₂ AsO ₄ ⁻	0,2976	Cl ⁻	4,3004	1,1836	[HAG/SCH2008]	ja
Na ⁺	2,2910	H ₂ AsO ₄ ⁻	2,0151	Cl ⁻	0,2759	0,9703	[HAG/SCH2008]	nein
Na ⁺	2,2420	H ₂ AsO ₄ ⁻	1,7143	Cl ⁻	0,5277	0,9916	[HAG/SCH2008]	nein
Na ⁺	2,2041	H ₂ AsO ₄ ⁻	1,4247	Cl ⁻	0,7795	1,0086	[HAG/SCH2008]	nein
Na ⁺	2,1776	H ₂ AsO ₄ ⁻	1,1564	Cl ⁻	1,0212	1,0209	[HAG/SCH2008]	ja
Na ⁺	2,1632	H ₂ AsO ₄ ⁻	0,9115	Cl ⁻	1,2518	1,0277	[HAG/SCH2008]	ja
Na ⁺	2,1597	H ₂ AsO ₄ ⁻	0,6783	Cl ⁻	1,4814	1,0293	[HAG/SCH2008]	ja
Na ⁺	2,1650	H ₂ AsO ₄ ⁻	0,4473	Cl ⁻	1,7178	1,0268	[HAG/SCH2008]	ja
Na ⁺	2,1837	H ₂ AsO ₄ ⁻	0,2274	Cl ⁻	1,9563	1,0180	[HAG/SCH2008]	ja
Na ⁺	2,0206	H ₂ AsO ₄ ⁻	1,5839	SO ₄ ²⁻	0,2183	0,8720	[HAG/SCH2008]	nein
Na ⁺	2,2031	H ₂ AsO ₄ ⁻	1,3627	SO ₄ ²⁻	0,4202	0,8363	[HAG/SCH2008]	nein
Na ⁺	2,3869	H ₂ AsO ₄ ⁻	1,1500	SO ₄ ²⁻	0,6184	0,8022	[HAG/SCH2008]	ja
Na ⁺	2,5834	H ₂ AsO ₄ ⁻	0,9360	SO ₄ ²⁻	0,8237	0,7675	[HAG/SCH2008]	ja
Na ⁺	2,7765	H ₂ AsO ₄ ⁻	0,7404	SO ₄ ²⁻	1,0180	0,7351	[HAG/SCH2008]	ja
Na ⁺	2,9636	H ₂ AsO ₄ ⁻	0,5574	SO ₄ ²⁻	1,2031	0,7056	[HAG/SCH2008]	ja
Na ⁺	3,1725	H ₂ AsO ₄ ⁻	0,3689	SO ₄ ²⁻	1,4018	0,6743	[HAG/SCH2008]	ja
Na ⁺	3,3656	H ₂ AsO ₄ ⁻	0,2031	SO ₄ ²⁻	1,5813	0,6473	[HAG/SCH2008]	ja
K ⁺	1,6719	H ₂ AsO ₄ ⁻	1,4796	Cl ⁻	0,1923	0,8427	[HAG/SCH2008]	nein
K ⁺	1,6180	H ₂ AsO ₄ ⁻	1,2159	Cl ⁻	0,4022	0,8707	[HAG/SCH2008]	ja
K ⁺	1,5825	H ₂ AsO ₄ ⁻	1,0039	Cl ⁻	0,5786	0,8903	[HAG/SCH2008]	ja

Komp. 1	Konz. [mol/kg]	Komp. 2	Konz. [mol/kg]	Komp. 3	Konz. [mol/kg]	ϕ	Quelle	berücksichtigt
K ⁺	1,5567	H ₂ AsO ₄ ⁻	0,8161	Cl ⁻	0,7405	0,9051	[HAG/SCH2008]	ja
K ⁺	1,5390	H ₂ AsO ₄ ⁻	0,6302	Cl ⁻	0,9088	0,9154	[HAG/SCH2008]	ja
K ⁺	1,5304	H ₂ AsO ₄ ⁻	0,4651	Cl ⁻	1,0653	0,9206	[HAG/SCH2008]	ja
K ⁺	1,5296	H ₂ AsO ₄ ⁻	0,3092	Cl ⁻	1,2204	0,9211	[HAG/SCH2008]	ja
K ⁺	1,5466	H ₂ AsO ₄ ⁻	0,1525	Cl ⁻	1,3941	0,9110	[HAG/SCH2008]	ja

Tab. 8.141 Löslichkeitsdaten zur Bestimmung der ternären Systeme

Komp. 1	Konz. [mol/kg]	Komp. 2	Konz. [mol/kg]	Komp. 3	Konz. [mol/kg]	BK	Quelle	berücksichtigt
Na ⁺	2,4020	AsO ₄ ³⁻	0,2698	Cl ⁻	1,5927	?	[URA/LIP1959]	nein
Na ⁺	4,6080	AsO ₄ ³⁻	0,2959	SO ₄ ²⁻	1,8601	Mirabilit	[DRU/AKB1964]	nein
Na ⁺	5,3695	AsO ₄ ³⁻	0,6139	SO ₄ ²⁻	1,7639	Mirabilit	[DRU/AKB1964]	nein
Na ⁺	6,6482	AsO ₄ ³⁻	1,0126	SO ₄ ²⁻	1,8052	Mirabilit	[DRU/AKB1964]	nein
Na ⁺	7,3762	AsO ₄ ³⁻	1,3281	SO ₄ ²⁻	1,6960	Mirabilit	[DRU/AKB1964]	nein
Na ⁺	8,4357	AsO ₄ ³⁻	1,6975	SO ₄ ²⁻	1,6716	Mirabilit	[DRU/AKB1964]	nein
Na ⁺	8,8553	AsO ₄ ³⁻	1,8314	SO ₄ ²⁻	1,6805	Mirabilit	[DRU/AKB1964]	nein
Na ⁺	9,0349	AsO ₄ ³⁻	1,8458	SO ₄ ²⁻	1,7488	Mirabilit	[DRU/AKB1964]	nein
Na ⁺	8,8553	AsO ₄ ³⁻	1,8314	SO ₄ ²⁻	1,6805	Na ₃ AsO ₄ ·8H ₂ O	[DRU/AKB1964]	nein
Na ⁺	9,0349	AsO ₄ ³⁻	1,8458	SO ₄ ²⁻	1,7488	Na ₃ AsO ₄ ·8H ₂ O	[DRU/AKB1964]	nein
Na ⁺	7,7159	AsO ₄ ³⁻	1,7956	SO ₄ ²⁻	1,1645	Na ₃ AsO ₄ ·8H ₂ O	[DRU/AKB1964]	nein
Na ⁺	8,2906	AsO ₄ ³⁻	2,2743	SO ₄ ²⁻	0,7339	Na ₃ AsO ₄ ·8H ₂ O	[DRU/AKB1964]	nein
Ca ²⁺	0,0002	AsO ₄ ³⁻	0,0625	Na ⁺	0,1871	Ca ₃ (AsO ₄) ₂ ·5H ₂ O	[ARI/GUE1973a],b]	nein
Ca ²⁺	0,0002	AsO ₄ ³⁻	0,0625	Na ⁺	0,1871	(NaCaAsO ₄) ₂ ·15H ₂ O	[ARI/GUE1973a],b]	nein
Ca ²⁺	0,0000	AsO ₄ ³⁻	0,8059	Na ⁺	2,4178	(NaCaAsO ₄) ₂ ·15H ₂ O	[ARI/GUE1973a],b]	nein
Ca ²⁺	0,0000	AsO ₄ ³⁻	0,8059	Na ⁺	2,4178	Na ₃ AsO ₄ ·12H ₂ O	[ARI/GUE1973a],b]	nein
Ca ²⁺	0,0000	AsO ₄ ³⁻	4,7703	K ⁺	14,3110	KCaAsO ₄ ·8H ₂ O	[ARI/GUE1972]	nein
Ca ²⁺	0,0000	AsO ₄ ³⁻	4,7703	K ⁺	14,3110	K ₃ AsO ₄ ·7H ₂ O	[ARI/GUE1972]	nein

8.6 Cd, Cr, Co, Cu, Ni, Hg und Zn sowie I und Se (im Auftrag des BfS)

In [HAG/SCH2008] wurden für Chromat, Dichromat, Cobalt, Kupfer in den Oxidationsstufen +1 und +2, Nickel, Quecksilber(II), Mangan und Arsenat Sätze von Pitzerparametern entwickelt, mit denen die Beschreibung der Wechselwirkung von diesen Spezies im hexaozeanischen System im sauren und neutralen Milieu möglich ist. Für die Elemente Zink und Cadmium wurde im Vorhaben [HAG2008] eine thermodynamische Datenbasis entwickelt, die über saure und neutrale saline Lösungen hinaus im basischen Bereich Gültigkeit hat. Auch gibt es in dem Vorhaben [HAG/MOO2005] entwickelte Parametersätze, die die Modellierung von Iodid und Selenat in hochsalinaren Lösungen ermöglichen. Die Ergebnisse dieser drei Vorhaben sind bis September 2009 zum größten Teil noch unveröffentlicht. Desweiteren sind sie entstanden, als die Arbeiten zu THEREDA noch am Anfang standen oder noch gar nicht begonnen hatten. Daher sind diese Daten mit den schon in der Datenbasis THEREDA vorhandenen nicht konsistent und müssen vor ihrer Eingabe überarbeitet werden. Um die Elemente dennoch schon vor diesem Schritt verwenden zu können, wurden Daten der NEA-TDB für die Elemente Cadmium, Kupfer(II), Nickel, Quecksilber, Zink, Iod und Selen in die Datenbasis eingegeben. Für Chrom und Cobalt wurden in diesen Quellen keine Daten gefunden.

8.7 Endlagerrelevante Zementphasen und deren Korrosionsprodukte (im Auftrag des BfS)

8.7.1 Einleitung

Zementhaltige Baustoffe treten in Endlagern für radioaktive Abfälle in verschiedener Form auf. Im Forschungsbergwerk Asse liegen z. B. zementierte Abfälle und Betonabschirmungen vor. Im Endlager für radioaktive Abfälle Morsleben werden zementhaltige Baustoffe (Salzbeton) zur Verfüllung und in Abdichtungsbauwerken eingesetzt. Auch in Zukunft wird der Einsatz von zementhaltigen Baustoffen in Endlagern notwendig sein. Daher ist die genaue Kenntnis des Zementsystems als Planungsgrundlage notwendig. Neben der Endlagerung spielen zementhaltige Baustoffe auch in anderen umweltrelevanten Bereichen eine wichtige Rolle.

Zementbauwerke reagieren mit hinzutretenden wässrigen Lösungen. Der Kontakt mit z. B. in der Lösung enthaltenem Carbonat, Sulfat oder Chlorid, führt zu Änderungen in Mineralbestand und Lösungszusammensetzung in einer Weise, die die sichere Verwahrung der Abfälle gefährden kann. Die korrekte thermodynamische Beschreibung der beteiligten Festphasen ist die wesentliche Voraussetzung zum Systemverständnis und somit zur Prognose der Langzeiteigenschaften zementhaltiger Bau- und Versatzstoffe in der Nachbetriebsphase. Unmittelbar hängt hiervon auch die Verlässlichkeit der Prognosen zur langfristigen Entwicklung der physikalischen Barriereigenschaften wie die Permeabilität oder Standfestigkeit zementbasierter Bauwerke beim Angriff korrosiver Lösungen ab.

Die generelle Anwendbarkeit geochemischer Modellrechnungen für Fragen der Zementkorrosion bei der Modellierung des Langzeitverhaltens ist in [KIE/SCH2002] und [KIE/SCH2004] anhand von Experimenten mit zementierten Abfällen in der Schachtanlage Asse, die im Kontakt mit hochsalinaren Lösungen standen, gezeigt worden. Trotz dieser Erfolge wird ein verbessertes, einheitliches Modell zur Beschreibung der thermodynamischen Stabilität für Zementphasen als auch für deren Umwandlungsprodukte benötigt.

8.7.2 Ziel und Vorgehensweise

Das Ziel der Arbeiten zu Zementphasen innerhalb der ersten Phase von THEREDA ist die Entwicklung eines konsistenten thermodynamischen Datensatzes für Zementphasen bei 25 °C und deren Umwandlungsprodukte, oft auch „Korrosionsprodukte“ genannt, die in Kontakt mit geogenen oder technischen wässrigen Lösungen entstehen. Dieser wird als Teil der thermodynamischen Referenzdatenbasis THEREDA bereitgestellt. Die Priorität liegt dabei auf der Beschreibung der Interaktion zwischen Zement und hochsalinaren Lösungen, um den existierenden Endlagerprojekten im Salinar Rechnung zu tragen. Mit einem solchen Datensatz können aber auch Systeme in verdünnten Lösungen beschrieben werden.

In einem ersten Schritt wurden dazu in einer Literaturrecherche die bei 25 °C relevanten Zementphasen bzw. Zementkorrosionsprodukte identifiziert. Im Anschluss an die Identifikation der relevanten Zementminerale und Korrosionsprodukte werden zunächst die Ergebnisse der in der Literatur beschriebenen Löslichkeitsexperimente erfasst und ihre Bedeutung beurteilt. Aus den Ergebnissen der als ausreichend verlässlich eingestuften Löslichkeitsexperimente werden anschließend die Löslichkeitskonstanten ermittelt. Dieses Vorgehen ist notwendig, um die Konsistenz mit den in THEREDA verwendeten Basisdaten zu gewährleisten⁹⁵. Für die so ermittelten Werte werden Fehler bzw. Bandbreiten angegeben.

Zu den wichtigsten Zementmineralen gehören die Calciumsilicathydrate (C-S-H) sowie die Aluminatminerale der AFm- und AFt-Gruppen. Die Aluminate beschreiben mit ihren Hydroxido-, Chlorido-, Sulfato- und Carbonato-Endgliedern Mischkristallreihen. Die Formulierung von thermodynamischen Beschreibungen solcher komplexen Mischkristallbeziehungen für die Anwendung in geochemischen Modellrechnungen ist jedoch nicht Bestandteil der Arbeiten in der ersten Phase von THEREDA.

Zusätzliche Anforderungen stellen Minerale mit inkongruentem Lösungsverhalten, wie insbesondere die Calciumsilicathydrate (C-S-H). Es existieren verschiedene Ansätze zur thermodynamischen Beschreibung der C-S-H-Phasen (siehe Kapitel 8.7.6). Diese

⁹⁵ Aktivitätskoeffizienten und somit Aktivitäten können auf verschiedene Weise berechnet werden. Als Beispiel für sich daraus ergebende Unterschiede dienen Angaben zum Löslichkeitsprodukt für Ettringit. Für diese haben [ZHA/ZHO1980] unter der Annahme von eins für die Aktivitätskoeffizienten einen Wert von -39.96 bestimmt. Mit den gleichen Daten hat [SAT1988] unter Verwendung der Davies Gleichung zur Bestimmung der Aktivitätskoeffizienten einen Wert von -41.36 berechnet. Mit dem Pitzer-Modell von [REA1992] ergibt sich ein Wert von -43.23. Dabei wurden jeweils die gleichen Basispezies zur Beschreibung der Bildungsreaktion verwendet.

Modelle lassen sich jedoch nicht in den gängigen geochemischen Gleichgewichtsprogrammen verwenden. Sie stehen teils in offensichtlichem Widerspruch zur variablen Zusammensetzung der C-S-H-Phasen, teils sind die Qualität und Konsistenz solcher Zement-Datenbasen nicht ausreichend abgesichert bzw. nicht überprüft worden. Ziel ist es daher, einen geeigneten Satz repräsentativer Festphasen zu definieren und diesem begründete thermodynamische Daten zuzuordnen, mit denen Reaktionen in „endlagertypischen Zementsystemen“ als Ganzes hinreichend genau beschrieben werden können. Diese Phasen können real oder modelltechnisch begründet sein.

8.7.3 Betrachtetes chemisches System und Abgrenzung

Als Basis zur Beschreibung der Lösungszusammensetzung „endlagertypischer Zementsysteme“ dient das System der ozeanischen Salze. Das System der ozeanischen Salze im engeren Sinne umfasst die Ionen Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Cl^- , SO_4^{2-} gelöst in Wasser und die aus derartigen Lösungen ca. 40 verschiedenen abscheidbaren Salzminerale. Im erweiterten Sinne gehören auch H^+ , OH^- , HCO_3^- , CO_3^{2-} und die Hydroxide, Carbonate und komplexeren Salze der aufgeführten Kationen und Anionen zum ozeanischen System. Letztere sind auch außerhalb der Evaporite in unterschiedlichen geologischen Formationen weit verbreitet.

Diese Elemente des erweiterten Systems der ozeanischen Salze stellen im Allgemeinen auch die Hauptbestandteile in den Grundwässern der potenziellen Wirtsgesteine. Chloride und Sulfate sind offenkundig für Endlager im Salinar zu berücksichtigen. Carbonat kann im Zuge mikrobieller Degradation organischer Abfälle entstehen und so das zu betrachtende chemische System erweitern. Chlorid, Sulfat und Carbonat bzw. Hydrogencarbonat zusammen mit den zuvor genannten Kationen bestimmen auch die Chemie der meisten schwächer salinaren Grundwässer in sedimentären oder kristallinen Wirtsgesteinen. Darüber hinaus vorkommende Ionen wie z. B. J^- , F^- , Sr^{2+} oder Li^+ treten im Allgemeinen nur in geringeren Konzentrationen auf und können daher erfahrungsgemäß vernachlässigt oder implizit berücksichtigt werden.

Erweitert wird dieses System um die Komponenten, die für das Zementsystem wichtig sind. CaO , SiO_2 , Al_2O_3 , SO_3 , MgO und H_2O tragen nach [ATK/BEN1992] mehr als 95 % zur Masse von Zement bei. Aber auch Eisen, Chrom und andere Element bzw. deren Oxide können in erhöhten Konzentrationen im Zement oder zementbasierten Baustoffen auftreten.

Dreiwertiges Eisen verhält sich bis zu einem gewissen Grad wie Aluminium und bildet ähnliche Hydrate. In der Kristallstruktur der Zementphasen ersetzen dreiwertiges Eisen und Chrom oft das Aluminium. Zwischen den Fe- und Al-Endgliedern gibt es daher häufig mehr oder weniger vollständige Mischkristallreihen. Die in der Literatur beschriebenen experimentellen Untersuchungen beschränken sich fast ausschließlich auf die Al-Endglieder. In der ersten Phase von THEREDA werden daher nur die reinen Al-Endglieder berücksichtigt. Ferner wird in der ersten Phase von THEREDA zunächst von oxidierenden Bedingungen ausgegangen. Das betrifft insbesondere den Schwefel, der nur als Sulfat, nicht aber als Sulfid oder Sulfit berücksichtigt wird. Eisen ist ein weiteres Element, das in größeren Mengen in Endlagern vorliegt und dabei in unterschiedlichen Oxidationsstufen auftreten kann. Von Belang ist im Zusammenhang mit Zementphasen im Wesentlichen das dreiwertige Eisen (s. o.). Zweiwertiges Eisen muss jedoch möglicherweise in der Massenbilanz berücksichtigt werden (vgl. Kapitel 8.7.9). Die Frage nach dem Auftreten von reduzierten Mineralphasen aufgrund des zu erwartenden reduzierenden Milieus in Endlagern oder aufgrund von Schlacken als Zuschlagsstoffen ist an anderer Stelle zu klären und wird hier nicht weiter behandelt.

8.7.4 Zementnomenklatur

Mit der chemischen Formel bzw. der Strukturformel wird die exakte Zusammensetzung einer chemischen Verbindung und ggf. auch deren Struktur eindeutig angegeben. Aus diesen Formeln ergeben sich eindeutige chemische Bezeichnungen nach den Richtlinien der IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry). Diese sind häufig jedoch sehr komplex. Wenn für eine Zementphase ein anerkannter Mineralname oder zumindest ein gängiger Trivialname existiert, wird dieser im vorliegenden Text verwendet.

In der Literatur zu Zement hat sich die oxidische Schreibweise bzw. eine Kurzform dieser Schreibweise und die sogenannte Zementnotation zur Bezeichnung der Zementphasen etabliert. Ursprünglich wurde die Zementnotation zur Bezeichnung der Klinkerphasen eingeführt. Die Zementnotation ist aber auch hilfreich bei der Bezeichnung der hydratisierten Zementphasen.

In der Zementnotation werden die verschiedenen oxidischen Komponenten jeweils durch einen Buchstaben abgekürzt (Tab. 8.142). Die Abkürzungen für SO_3 und CO_2 sind üblicherweise mit einem Überstrich versehen. Da dies mit den gebräuchlichen Texteditoren schwierig darzustellen ist, ist auch die Abkürzung durch eine kleines „s“

bzw. „c“ zu finden. In einigen wichtigen Zementphasen ist Chlor gebunden. Zur Darstellung des Chlors gibt es jedoch keine vergleichbare Konvention. Chlor wird daher im Allgemeinen als Chlorid eines korrespondierenden Kations dargestellt, z. B. CaCl_2 . Dies geschieht dann üblicherweise in der oxidischen Schreibweise. In der Literatur finden sich darüber hinaus noch weitere Varianten. Tab. 8.142 gibt einen Überblick über unterschiedliche Möglichkeiten der Bezeichnung von Zementphasen an den Beispielen Gips und Ettringit. Da jede Schreibweise Vor- und Nachteile besitzt, finden sich in diesem Bericht für die Zementnomenklatur verschiedene Schreibweisen nebeneinander. Bevorzugt werden jedoch Mineral- bzw. Trivialnamen, die oxidische Schreibweise und die Zementnotation verwendet.

Tab. 8.142 Symbole der Zementnotation

C – CaO	M – MgO	\bar{S} oder s – SO_3
A – Al_2O_3	K – K_2O	\bar{C} oder c – CO_2
F – Fe_2O_3	N – Na_2O	
S – SiO_2	H – H_2O	

Tab. 8.143 Möglichkeiten der Bezeichnung von Zementphasen

Mineralname	Gips	Ettringit
Trivialname	Gips	Trisulfoaluminat, Trisulfat
Strukturformel	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{Ca}_6\text{Al}_2[(\text{OH})_4, \text{SO}_3]_3 \cdot 26\text{H}_2\text{O}$
Summenformel	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_3)_3 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$
Oxidische Schreibweise	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$
Kurzform der ox. Form	$\text{C}\bar{S} \cdot \text{H}_2$	$\text{C}_3\text{A} \cdot 3\text{C}\bar{S} \cdot \text{H}_{32}$
Zementnotation	$\text{C}\bar{S}\text{H}_2$	$\text{C}_6\text{A}\bar{S}\text{H}_{32}$

Die Calciumsilicathydrate mit der allgemeinen Zusammensetzung C_xSH_y werden oft mit CSH oder C-S-H abgekürzt. Letztere Schreibweise wird im vorliegenden Bericht verwendet, um das nicht fest vorgegebene Verhältnis von SiO_2 , CaO und H_2O zu verdeutlichen. Ist die Stöchiometrie bekannt, werden die Stöchiometriefaktoren x und y ausgeschrieben.

Mit der chemischen Formel bzw. der Strukturformel wird im Folgenden eine chemisch reine Substanz beschrieben. Trivialnamen und insbesondere Mineralnamen bezeichnen hingegen Phasen, welche Beimengungen von anderen Elementen aufweisen können. In gleicher Weise bezeichnen auch die oxidische Schreibweise und deren Kurzform keine reinen Phasen, wenn dies nicht ausdrücklich angegeben ist.

8.7.5 Zement – ein kurzer Überblick

Nachfolgend werden sehr verkürzt einige der wichtigsten Aspekte bezüglich Zement, seiner Zusammensetzung und seinem chemischen Verhalten, wiedergegeben. Diese Ausführungen beruhen auf den anerkannten Textbüchern zu Zement und Zementchemie wie [LEA1956], [TAY1964], [TAY1997], [GHO1983], [HEW1998] und [LOC2000], auf die für weitere Details zu diesem Thema verwiesen wird. Andere verwendete Quellen werden explizit erwähnt.

Zement ist ein fein gemahlener anorganischer Feststoff, der als hydraulisches Bindemittel für Mörtel und Beton verwendet wird. Die zähflüssige Mischung aus Wasser und Zement wird Zementleim genannt. Dieser erhärtet durch Hydratation der einzelnen Zementbestandteile zu Zementstein.

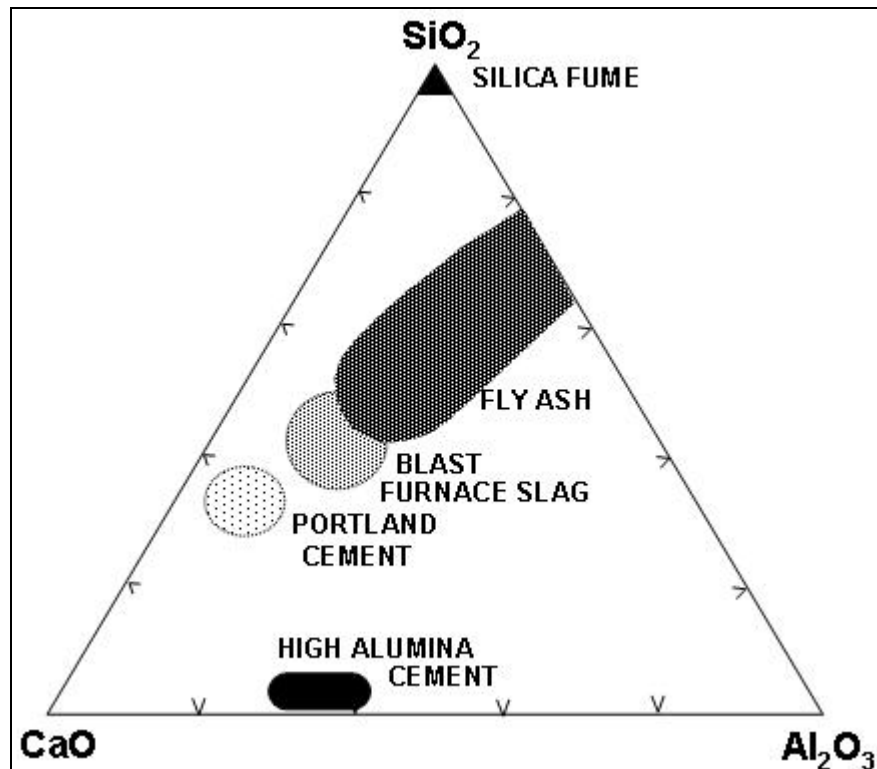


Abb. 8.116 Zusammensetzung von Zement mit und ohne Zuschlagstoffen (Angaben in Mol-Prozent) aus [ATK/GLA1992]

Portland-Zement als wesentlicher Bestandteil der meisten zementbasierten Baustoffe besteht nach [LAW1998] aus ca. 58 bis 68 % Calciumoxid (CaO), 18 bis 25 % Siliciumdioxid (SiO_2), 3 bis 8 % Aluminiumoxid (Al_2O_3) und bis zu 5 % Eisenoxid (Fe_2O_3). Daneben sind mit geringerem Anteil weitere Elemente bzw. deren Oxide enthalten. Mit Zuschlagstoffen wie z. B. (Hochofen-)Schlacken, Flugaschen, Silicatstaub oder natürlichen Puzzolanen können die Eigenschaften von Zementen beeinflusst werden. Die Bandbreite der chemischen Zusammensetzung wird dadurch noch erweitert. Einige Beispiele für die Zusammensetzung von Zementen und Zuschlagstoffen sind in Abb. 8.116 dargestellt.

Beim Brennprozess bilden sich aus diesen Bestandteilen (Klinker-)Mineralien, die für die Eigenschaften des Zements von entscheidender Bedeutung sind. Die Klinkerphasen sind gänzlich unhydratisiert und deshalb in wässrigen Lösungen nicht beständig. Das Erstarren und Erhärten des Zements beruht auf der Bildung eines mehr oder weniger starren Gefüges wasserhaltiger Verbindungen, die bei der Reaktion zwischen den Bestandteilen des Zementklinkers und dem Anmachwasser entstehen. Diese Reaktion wird als Hydratation und die Reaktionsprodukte als Hydrate oder Hydratphasen bezeichnet.

In Folge des Kontakts mit Wasser kommt es jedoch nicht immer zu einer vollständigen Hydratation. Die Reaktion findet primär an der Oberfläche der Klinkerphasen statt. Die neugebildeten Hydratphasen bilden z. T. Säume um noch unveränderte Klinkerminerale, wodurch das Fortschreiten der Hydratationsreaktion behindert werden kann. Je feiner das Klinkermaterial aufgemahlen ist und je größer somit die spezifische Oberfläche ist, desto schneller und vollständiger verläuft die Hydratation. Die ablaufenden Hydrationsreaktionen sind komplex. Alle Hydratationsprodukte der Zementklinker sind nur gering löslich. Andernfalls wäre Zement im Kontakt mit Wasser nicht beständig.

Zahlreiche Einflüsse können sich auf den Zement und dessen Eigenschaften nach dem Abbinden auswirken. Die wichtigsten Einflüsse und Auswirkungen werden von [REV/ADE1997] benannt.

- **Carbonatisierung:** Sie führt zum Abbau von Calciumsilicathydraten und somit zu einem teilweisen oder gänzlichen Verlust der bindenden Mineralphase des Zements.
- **Sulfateinwirkung:** In der Folge kommt es zu sekundärem Ettringitwachstum, welches zu Volumenausdehnung führt. Dadurch kommt es zur Zerstörung der Zementmatrix und zur Änderung der physikalischen Eigenschaften.
- **Senkung des pH-Werts der Porenlösung:** Durch Carbonatisierung oder Chloridzufuhr kann der pH-Wert des Systems absinken. In Folge dessen können Armierungen, welche üblicherweise durch die hohen pH-Werte des Zementporenwassers passiviert sind, wieder korrodiert werden.

Unter dem Begriff „Spezialzemente“ sind mineralische Baustoffe mit zementähnlichen, hydraulischen Abbindeigenschaften zusammengefasst, die jedoch nicht auf Calcium, sondern Magnesium basieren. Der bekannteste dieser Spezialzemente ist sicherlich der Sorel-Zement. Sorel-Zement entsteht u. a bei der Mischung von gepulvertem Magnesiumoxid mit konzentrierter Magnesiumchloridlösung. Andere Herstellungsarten sind ebenfalls möglich. Das Produkt ist ein Magnesiumoxichlorid. Ein vergleichbares Material, das als eine Variante des Sorel-Zements angesehen werden kann, stellt Magnesiumoxisulfat-Zement dar (siehe [BEN1998]). Er wird durch das Zusammenführen von Magnesiumchloridlösung mit Calciumsulfaten hergestellt. Alternativ kann auch Schwefelsäure zu Magnesiumoxid hinzugegeben werden. Abhängig von Temperatur und Druck können unterschiedliche Phasen identifiziert werden. Die Magnesiumoxichloride

und Magnesiumoxisulfate sind Gegenstand von THEREDA (Datenbank + Salz). Die Ergebnisse aus THEREDA werden für das Zementssystem übernommen.

Ferner gibt es entsprechende Zemente auch auf der Basis von Magnesiumphosphat (siehe z. B. [SOU/PER2000] und Literatur darin). Diese Magnesiumphosphat-Zemente werden in der vorliegenden Untersuchung jedoch nicht berücksichtigt, da Phosphor nicht Bestandteil des betrachteten chemischen Systems ist.

8.7.6 Thermodynamische Modelle für Zementssysteme

In der Literatur sind unterschiedliche Ansätze zur thermodynamischen Beschreibung von Zementssystemen und deren Reaktionen mit wässrigen Lösungen beschrieben. Viele Modelle beschreiben jedoch nur vereinfachte chemische Systeme, in denen nicht alle wesentlichen Festphasen berücksichtigt sind. Insbesondere fehlen die Phasen, welche durch Reaktion mit unterschiedlichen wässrigen Lösungen entstehen, wie Cl- und CO₃-haltige Minerale. Eine weitere Einschränkung ergibt sich aus dem eingeschränkten Ionenstärkebereich vieler Modelle. Nur wenige Modelle sind auf hochsalinare Systeme anwendbar. Zusätzlich sind die Qualität und die Konsistenz der verwendeten thermodynamischen Daten für viele Zement-Datenbasen nicht abgesichert bzw. ausreichend überprüft worden. So wurden sie nur teilweise aus Löslichkeitsexperimenten abgeleitet. Einige Daten wurden lediglich abgeschätzt.

Einige der derzeit gängigsten geochemischen Gleichgewichtsprogramme (wie z. B. EQ3/6, PHREEQ und The Geochemist's Workbench) können bei vorgegebener konstanter Temperatur nur feststehende Löslichkeitskonstanten berücksichtigen. Einige der Modelle lassen sich daher nicht mit allen derzeit gängigen geochemischen Gleichgewichtsprogrammen verwenden, da in diesen Ansätzen die Löslichkeitskonstanten von der Lösungszusammensetzung abhängig sind (z. B. „Berner-Modell“, s. u.). Eine spezielle Behandlung verlangen daher Minerale mit inkongruentem Lösungsverhalten wie insbesondere die C-S-H-Phasen. Es existieren verschiedene Ansätze zur thermodynamischen Beschreibung der C-S-H-Phasen, welche in diesem Kapitel beschrieben werden.

Wesentliche Arbeiten zur Modellierung von Zementssystemen entstanden in den späten 80er und frühen 90er Jahren in einer Arbeitsgruppe um Glasser, Atkins, Bennet und Macphee an der University of Aberdeen. In [GLA/MAC1988], [ATK/GLA1991] und [ATK/BEN1992] wird ein thermodynamisches Modell beschrieben, das das vereinfach-

te 6-Komponenten System $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SO}_4\text{-MgO-H}_2\text{O}$ abbildet. Nachfolgende Untersuchungen zur Löslichkeit von Zementphasen in unterschiedlichen wässrigen Lösungen an der University of Aberdeen komplettieren und erweitern dieses Modell. Das so abgeleitete thermodynamische Modell und die zugehörigen Daten werden in [ATK/BEN1992] und [BEN/REA1992] beschrieben. Das inkongruente Löslichkeitsverhalten der C-S-H-Phasen wird durch eine Näherung analog dem Modell von [BER1990] beschrieben.

Das Modell nach [BER1990] stellt einen fundamentalen Beitrag zur thermodynamischen Zementmodellierung dar. Es beschreibt das chemische Langzeitverhalten von Zement unter Endlagerbedingungen, wobei die Wechselwirkungen zwischen Zement und Grundwasser im Vordergrund stehen.

Der wesentliche Beitrag dieser Arbeit von Berner ist ein Modell für die Löslichkeit von C-S-H-Phasen, das nachfolgend viele Autoren aufgegriffen haben. Aus den Ergebnissen von in der Literatur zitierten Löslichkeitsexperimenten wurden drei Regionen von Ca/Si-Verhältnissen in der C-S-H-Phase identifiziert, in denen die Konzentrationen von Calcium und Silicium in Lösung durch jeweils unterschiedliche Festphasen bestimmt werden. Das inkongruente Löslichkeitsverhalten der C-S-H-Phasen wird durch eine Näherung beschrieben. Es wird dabei davon ausgegangen, dass die C-S-H-Phasen als eine nichtideale Mischung von unabhängigen Modellkomponenten darstellbar sind. Die Löslichkeiten dieser Modellkomponenten als Funktion der Zusammensetzung der C-S-H-Phasen wurden an die oben angegebenen Literaturdaten angepasst (Abb. 8.117). Tab. 8.144 weist auf zwei wichtige Sachverhalte hin. Zum Einen gibt es zwei unterschiedliche Datensätze für die bestimmenden Festphasen. Dies resultiert aus jeweils unterschiedlichen zugrunde gelegten Datensätzen für die aquatischen Spezies. Zum Anderen sind die Löslichkeiten der Festphasen abhängig vom C/S-Verhältnis in der C-S-H-Phase. Eine solche variable Löslichkeit kann jedoch von vielen derzeit verfügbaren geochemischen Gleichgewichtsprogrammen nicht berücksichtigt werden (s. o.).

Tab. 8.144 Vereinfachtes chemisches System zur Modellierung des inkongruenten Löslichkeitsverhaltens von C-S-H-Phasen bei T = 25 °C nach [BER1990]

Region	C/S range	Model components	Data set	Apparent solubility product of model components as a function of C/S
	C/S = 0	SiO ₂	1 2	$\log \hat{K}_{so} = -2.70$ $\log \hat{K}_{so} = -2.71$
I	$0 < C/S \leq 1$	SiO ₂ CaH ₂ SiO ₄	1 2 1 2	$\log \hat{K}_{so} = -2.04 + \frac{0.792}{C/S-1.2}$ $\log \hat{K}_{so} = -1.994 + \frac{0.861}{C/S-1.2}$ $\log \hat{K}_{so} = -8.16 - \frac{1-C/S}{C/S} \cdot (0.78 + \frac{0.792}{C/S-1.2})$ $\log \hat{K}_{so} = -7.12 - \frac{1-C/S}{C/S} \cdot (0.79 + \frac{0.816}{C/S-1.2})$
II	$1 < C/S \leq 2.5$	Ca(OH) ₂ CaH ₂ SiO ₄	1 2 1 2	$\log \hat{K}_{so} = -4.945 - \frac{0.338}{C/S-0.85}$ $\log \hat{K}_{so} = -4.945 - \frac{0.338}{C/S-0.85}$ $\log \hat{K}_{so} = -8.16$ $\log \hat{K}_{so} = -7.12$
III	C/S > 2.5	Ca(OH) ₂ CaH ₂ SiO ₄	1 2 1 2	$\log \hat{K}_{so} = -5.15$ $\log \hat{K}_{so} = -5.15$ $\log \hat{K}_{so} = -8.16$ $\log \hat{K}_{so} = -7.12$

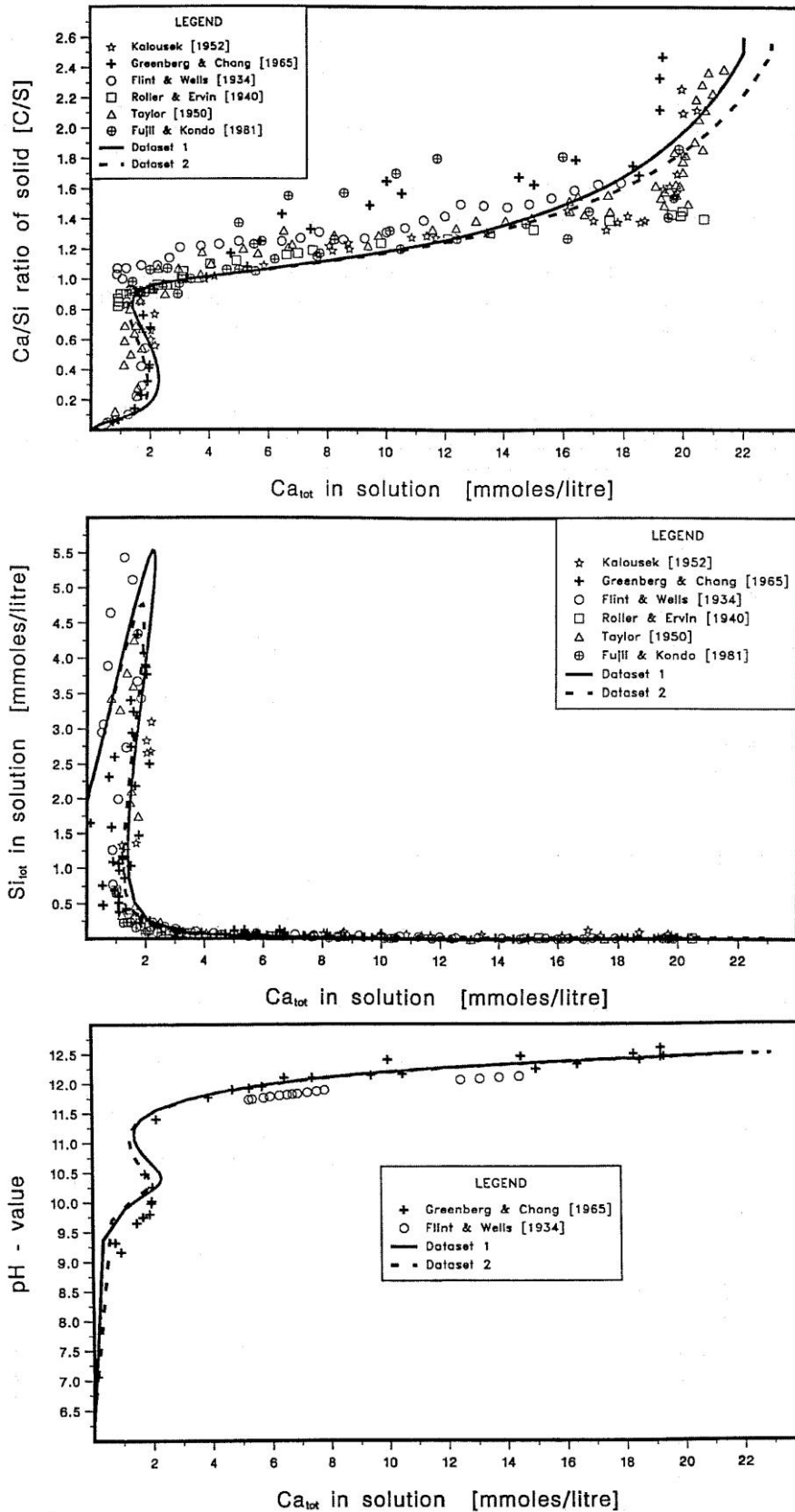


Abb. 8.117 Vergleich zwischen experimentellen Daten (Symbole) und Modellergebnissen (Linien) für die Beziehung unterschiedlicher Kennwerte im System $CaO-SiO_2-H_2O$ nach [BER1990]

Ein weiteres Problem bei der Beschreibung fester Lösungen ergibt sich, wenn die Endglieder mit realen, reinen Festphasen übereinstimmen, wie im Berner-Modell z. B. das modelltechnische Endglied $\text{Ca}(\text{OH})_2$ mit dem realen Mineral Portlandit. Im Ergebnis der Modellrechnung ist dann nicht zu unterscheiden, welcher Anteil einer solchen Komponente nun dem modelltechnischen Endglied der festen Lösung zuzurechen ist und welcher der reinen Phase.

Eine einfachere Beschreibung der Löslichkeit von C-S-H-Phasen verwenden [AYO/CHI1998]. Die Variabilität der Zusammensetzung der C-S-H-Phase und deren Löslichkeitskonstante in Abhängigkeit vom Verhältnis von Calcium zu Silicium im Porenwasser basiert auf Daten in [JEN1986] und [GAR/JEN1987] und wird wie folgt beschrieben:

$$\begin{aligned} (\text{Ca/Si})_{\text{CSH}} &= 1,650 - 0,654 \cdot x + 0,107 \cdot x^2 \\ \log K_{\text{CSH}} &= -13,863 + 1,743 \cdot x - 0,937 \cdot x^2 + 0,134 \cdot x^3 \end{aligned} \quad (8.32)$$

mit $x = \log(\text{Ca/Si})_{\text{solution}}$

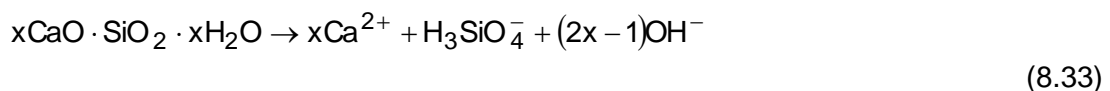
Das vereinfachte Zementmodell nach [GLA/MAC1988] und [ATK/BEN1992] berücksichtigt die Löslichkeit im System $\text{CaO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ in einem Zusammensetzungsbereich $0.8 < \text{Ca/Si} < 1.7$ über drei separate C-S-H-Phasen mit jeweils feststehender Löslichkeitskonstante. Dies steht jedoch im offensichtlichen Widerspruch zu der variablen Zusammensetzung der C-S-H-Phasen. Da ein solcher Ansatz jedoch auch mit den derzeit gängigen geochemischen Gleichgewichtsprogrammen verwendbar ist, findet er mit leicht unterschiedlicher Parametrisierung breite Anwendung, so z. B. in [CLO/MEI1997], [REV/ADE1997] oder [HÖG2001]. Die drei separaten C-S-H-Phasen werden in Anlehnung an [STR/GLA1997] häufig mit den folgenden drei Ca/Si-Verhältnissen modelliert: 1.8 in CSH(1.8), 1.1 in CSH(1.1), und 0.8 in CSH(0.8). Üblicherweise werden für 25 °C die kristallinen Calciumsilicathydrate Tobermorit und Jennit ausgeklammert.

Ein noch einfacherer Ansatz zur Beschreibung der C-S-H-Phasen findet sich in [LEE/ROY1995]. Dort wird als einfache Näherung eine feste Stöchiometrie mit $\text{CaH}_2\text{SiO}_4 \cdot 0.7\text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (d. h. $\text{Ca/Si} = 1.7$) und eine feststehende Löslichkeitskonstante angenommen.

In [REA1990], wird ein chemisches Gleichgewichtsmodell vorgeschlagen, mit dem die Reaktionen zwischen Zementporenwasser und verschiedenen amorphen und kristallinen Zementfestphasen bei 25 °C modelliert werden kann. Das Modell verwendet den Ionen-Wechselwirkungs-Ansatz von [PIT1991] (nachfolgend kurz „Pitzer-Modell“ genannt) für die Berechnung der Aktivitätskoeffizienten, womit auch die Beschreibung von Reaktionen von Zementfestphasen und Lösungen mit hohen Ionenstärken möglich ist. Basis ist der Datensatz für ozeanische Salze nach [HAR/MOL1984]. Die Löslichkeitskonstanten der Si- und Al-haltigen Festphasen und Spezies sind wie diejenigen in [HAR/MOL1984] aus chemischen Potenzialen berechnet worden. Die Wechselwirkungsparameter der aquatischen Spezies wurden unverändert aus [HAR/MOL1984] übernommen. Wechselwirkungsparameter für die Si-, Al- und Fe-haltigen Spezies wurden mittels Analogiebetrachtungen abgeschätzt. Die Parameter für die Eisenspezies sind in diesem Datensatz jedoch bedeutungslos, da das Modell keine Fe-haltigen Festphasen enthält.

In [REA1992] wurden die thermodynamischen Daten revidiert. Die Löslichkeitskonstanten der Si- und/oder Al-haltigen Festphasen wurden direkt aus publizierten Löslichkeitsdaten und unter Verwendung des Pitzer-Modells zur Berechnung der Aktivitätskoeffizienten bestimmt. Somit werden die interne Konsistenz und die Konsistenz zum Datensatz für das System der ozeanischen Salze nach [HAR/MOL1984] hergestellt.

Der Variabilität der Zusammensetzung der C-S-H-Phase und die Löslichkeitskonstante für deren Auflösungsreaktion



$$\text{mit } x = \left(\frac{\text{Ca}}{\text{Si}} \right)_{\text{CSH}}$$

in Abhängigkeit vom Verhältnis von Calcium zu Silicium im Porenwasser basiert auf Daten in [JEN1986].

In [REA1992] wird sie durch zwei Gleichungen beschrieben:

$$\left(\frac{\text{Ca}}{\text{Si}}\right)_{\text{CSH}} = 0,88 + 0,03 \cdot \exp^{0,513R},$$

$$-\log K_{\text{SP}} = 9,044 - 0,568 \cdot R + 0,193 \cdot R^2 \quad (8.34)$$

mit $R = \log(\alpha_{\text{Ca}^{2+}} / \alpha_{\text{H}_4\text{SiO}_4^\circ})$.

Das Problem der variablen Zusammensetzung der C-S-H-Phasen und der zusammensetzungsabhängigen Löslichkeitskonstanten wird in der Praxis oftmals umgangen, indem die ursprüngliche Parametrisierung durch einen Ansatz mit drei diskreten C-S-H-Phasen ersetzt wird (z. B. in [CLO/MEI1997], [REV/ADE1997] oder [HÖG2001], siehe oben).

Herauszuheben sind die neuesten Arbeiten der Arbeitsgruppen von Lothenbach (EMPA, Schweiz) und Glasser (University of Aberdeen) aus den Jahren 2006 bis 2009. Zunächst wurde ein Modell erstellt, um die Zusammensetzung der Porenlösung und die Entwicklung der Festphasen während der Hydratation von Zement zu modellieren [LOT/WIN2006]. Es enthält einen einfachen kinetischen Ansatz für die Auflösraten der Klinkerphasen. In [LOT/WIN2006], [LOT/WIE2006] und [LOT/LES2008] konnte gezeigt werden, dass die Modellergebnisse gut mit experimentellen Ergebnissen übereinstimmen. Der zugehörige umfangreiche thermodynamische Datensatz ist für die Anwendung mit dem GEMS [KUL2002] konzipiert. Die benötigten aquatischen Spezies sind nahezu ausschließlich der Nagra PSI-Datenbank [HUM/BER2002] entnommen. Modelle für feste Lösungen sind mit GEMS möglich und im Zementmodell explizit eingesetzt worden für die Modellierung von C-S-H-Phasen, von AFt- und AFm-Mineralen und von Hydrogranat. Dabei wurden nicht nur die Hydroxido-, Carbonato- und Sulfato-Endglieder der AFm- und AFt-Mineralen berücksichtigt, sondern auch der Austausch von dreiwertigem Eisen für Aluminium. Die Herleitung der thermodynamischen Daten der Festphasen ist gut beschrieben und viele Daten durch Auswertung zahlreicher neuer Experimente [MAT2007] verbessert oder erstmals bestimmt worden. Einige der Daten, insbesondere diejenigen der Fe-Endglieder, sind jedoch nur abgeschätzt. Weitere Daten fehlen bisher noch, wie z. B. die Chlorido-Endglieder der AFm- und AFt-Mineralen.

8.7.7 Identifikation der relevanten Festphasen

Als Basis zur Beschreibung der Lösungszusammensetzung dient das erweiterte System der ozeanischen Salze. Alle in diesem System vorkommenden Minerale werden auch für endlagertypische Zementsysteme und für die Korrosion von Zement in endlagertypischen Lösungen als relevant erachtet. Insbesondere in salinarem Wirtsgestein ist dieser Ansatz evident.

Weitere Minerale, die von der Zusammensetzung her zum erweiterten System der ozeanischen Salze gehören, wurden durch Literaturlauswertung ermittelt. Als Quellen zur Identifikation dieser potenziell relevanten Minerale dienten [ANT/BID1990] und [BAR2008]. Die meisten dieser Minerale sind den Beschreibungen in diesen Quellen folgend für die betrachteten wässrigen, zementhaltigen Systeme bei 25 °C irrelevant, da ihre Bildungsbedingungen diesen Systemen nicht entsprechen. Für manche der Minerale ist jedoch ein Vorkommen in wässrigen, zementhaltigen Systemen bei 25 °C a priori nicht auszuschließen. Bis zu einer eindeutigen Klärung werden diese Minerale für den Zementdatensatz vorerst nicht berücksichtigt.

Aufgrund der Literaturzusammenfassung in [LEA1956], [TAY1964], [GHO1983], [TAY1997], [HEW1998] und [LOC2000] zu Zementhydratation, Zementkorrosion und speziellen Zementen und der Übersicht über thermodynamische Modelle zu Zementhydratation und -alteration in Kapitel 8.7.6 werden in den oben genannten Quellen eindeutig benannte Festphasen als relevante Festphasen in Zement und zementhaltigen Systemen eingestuft. Diese werden nachfolgend kurz beschrieben.

Die festigkeitsbildenden Hydratationsprodukte sind in erster Linie die C-S-H-Phasen. Da die Calciumsilicathydrate CaO-ärmer als die Calciumsilicate des Zementklinkers sind, bildet sich bei der Hydratation des Portland-Zements Portlandit. Alle Zemente enthalten als wesentliche Bestandteile auch Aluminiumoxide. Die Aluminathydrate der AFm- und AFt-Gruppen sind daher neben den C-S-H-Phasen und Portlandit die wesentlichen Festphasen in hydratisierten Zementen (z. B. [ODL1998], [REV/ADE1997]). Mit Bezug auf das in Kapitel 8.7.3 beschriebene, relevante chemische System werden nur die Sulfato-, Chlorido, Carbonato- und Hydroxido-Endglieder und deren Mischkristalle betrachtet. Hydrogranat bzw. Si-haltiger Hydrogranat sind die gegenüber den Hydroxido-AFm langfristig stabileren Calciumaluminathydrate. Gehlenithydrat und Strätlingit sind weitere mögliche Produkte der Aluminathydratation.

Al-Hydrate (Gibbsit oder amorphes $\text{Al}(\text{OH})_3$), SiO_2 (Si-Gel bzw. amorphes SiO_2), Gips und Carbonate (Calcit, Vaterit) sind weitere mögliche Reaktionsprodukte der Zementkorrosion in unterschiedlichen Lösungen. In [REV/ADE1997] werden für verschiedene für das Zementssystem relevante Systeme bei 25 °C zusätzlich auch zwei Calciumoxichloridverbindungen, $\text{Ca}_4\text{Cl}_2(\text{OH})_6 \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ und $\text{Ca}_2\text{Cl}_2(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, beschrieben. Gips, die Carbonate und die Calciumoxichloride werden zusammen mit den Mineralen des erweiterten Systems der ozeanischen Salze in THEREDA beschrieben. Bei Einwirkung von Magnesium auf Zement können sich unterschiedliche Mg-haltige Phasen wie Brucit, Magnesiumoxichloride und Magnesiumoxisulfate bilden, welche ebenfalls Gegenstand der Untersuchungen in THEREDA sind. Magnesiumsilicathydrate (schwach kristalline bis amorphe M-S-H-Phasen, vgl. Kapitel 8.7.7.6) oder Magnesiumaluminat (Hydrotalcit, oder Hydrotalcit-ähnliche Minerale, vgl. Kapitel 8.7.7.5) können ebenfalls Produkte des Einwirkens von Mg-haltigen Lösungen auf Zement sein.

Tab. 8.145 Listen der als relevant identifizierten hydratisierten Zementphasen und Korrosionsprodukte; Phasen, die Bestandteil des erweiterten Systems der ozeanischen Salze sind, sind kursiv gedruckt

System: Ca-Si-Al-Cl-C-S-O-H
Portlandit, Gips, Calciumcarbonate C-S-H-Phasen AFm: Hydroxido-AFm, Hemisulfat, Monosulfat, Kuzelsches Salz, Friedelsches Salz, Monocarbonat, Hemicarbonat, Strätlingit AFt: Ettringit, Tricarbonat, Trichlorid Hydrogranat, Si-Hydrogranat, Calciumoxichloride amorphes SiO_2 , Al-Hydroxid (Gibbsit)
System: Mg-Si-Al-Cl-C-S-O-H:
Brucit, Magnesiumcarbonate, Magnesiumhydroxidocarbonate M-S-H-Phasen Hydrotalcit Magnesiumoxichloride (Sorelphasen) carbonatisierte Magnesiumoxichloride Magnesiumoxisulfate amorphes SiO_2 , Al-Hydroxid (Gibbsit)

Nachfolgend werden diese Zementfestphasen näher beschrieben.

8.7.7.1 Charakterisierung der C-S-H-Phasen

Die C-S-H-Phasen stellen – zusammen mit Portlandit – die wesentlichen Anteile an Reaktionsprodukten bei der Hydratation von Zementklinker. Sie bestimmen die physikalischen Eigenschaften wie Festigkeit und Permeabilität von Beton oder anderen zementhaltigen Baustoffen. Neben diesen für die Zementchemie relevanten C-S-H-Phasen existieren zahlreiche natürliche kristalline Calciumsilicathydrate (Abb. 8.118), die jedoch als Hochtemperaturphasen nicht Gegenstand dieses Berichts sind.

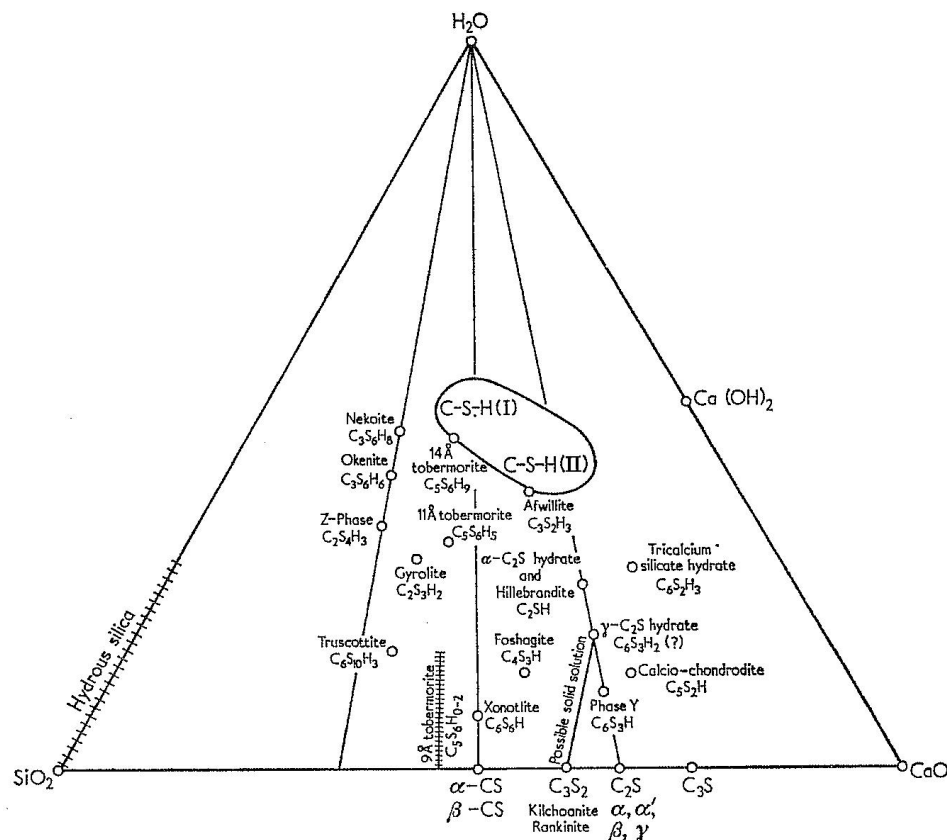


Abb. 8.118 Phasendiagramm des Systems CaO-SiO₂-H₂O nach [TAY1964]

Der Begriff C-S-H-Phase bezeichnet schwach kristalline bis amorphe Calciumsilicathydrate mit der generellen Zusammensetzung $x\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$, wobei x und y über weite Bereiche variieren können. Häufig wird auch der Begriff „C-S-H-Gel“ verwendet, um die nahezu röntgenamorphen C-S-H-Phasen zu beschreiben. In den letzten Jahrzehnten wurden verschiedene Modelle für Struktur und Zusammensetzung von C-S-H-Phasen formuliert. Nach [TAY1975] und [TAY1997] und darin zitierter Literatur werden C-S-H(I) mit Tobermorit-ähnlicher Struktur und C-S-H (II) mit Jennit-ähnlicher Struktur unterschieden. Das Ca/Si-Verhältnis in C S-H(I) und C-S-H(II) ist mit durchschnittlich

etwa 1,0 (0,8 bis 1,3) bzw. 1,8 (zumindest größer als 1,5) jedoch höher als in den kristallinen Phasen Tobermorit ($\text{Ca}_5\text{Si}_6\text{O}_{16}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$) und Jennit ($\text{Ca}_9\text{Si}_6\text{O}_{18}(\text{OH})_6 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$). Eine umfangreiche Beschreibung dieser vier Phasen ist in [CHE/THO2004] zu finden. Unabhängig von der Struktur besteht für die thermodynamische Modellierung das Problem der variablen Zusammensetzung und des inkongruenten Lösungsverhaltens.

Aus Abb. 8.119 geht die Variabilität der Zusammensetzung der C-S-H-Phasen hervor. In Lösungen mit weniger als etwa 80 mg/l CaO ist eine Kieselsäure-Phase stabil, die vermutlich amorph bzw. kolloidal ausgebildet ist. Der steile Anstieg der Kurve ab etwa 80 mg/l CaO kennzeichnet somit einen Invarianzpunkt mit einem Gleichgewicht zwischen der Kieselsäure-Phase und einer C-S-H-Phase mit einem Ca/Si-Verhältnis bis etwa 0,8. Entsprechend bezeichnet der zweite steile Anstieg bei 1.170 mg/l CaO einen weiteren Invarianzpunkt mit einer Koexistenz von Portlandit und einer C-S-H-Phase bei einem Ca/Si-Verhältnis von 1,5. Zwischen diesen beiden Invarianzpunkten bildet sich C-S-H(I). Ab einem Ca/Si –Verhältnis von 1,5 bildet sich C-S-H(II). Wasser liegt in den C-S-H-Phasen als im Kristallgitter gebundenes Hydroxid, sorptiv gebundenes Wasser und Wasser in den Mikro- und Makroporen vor. Eine präzise Abgrenzung dieser Vorkommensformen unterschiedlich gebundenen Wassers ist kaum möglich. Für im Kristallgitter gebundenes Wasser wird in [LOC2000] ein $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ -Verhältnis von etwa 1,8 angegeben.

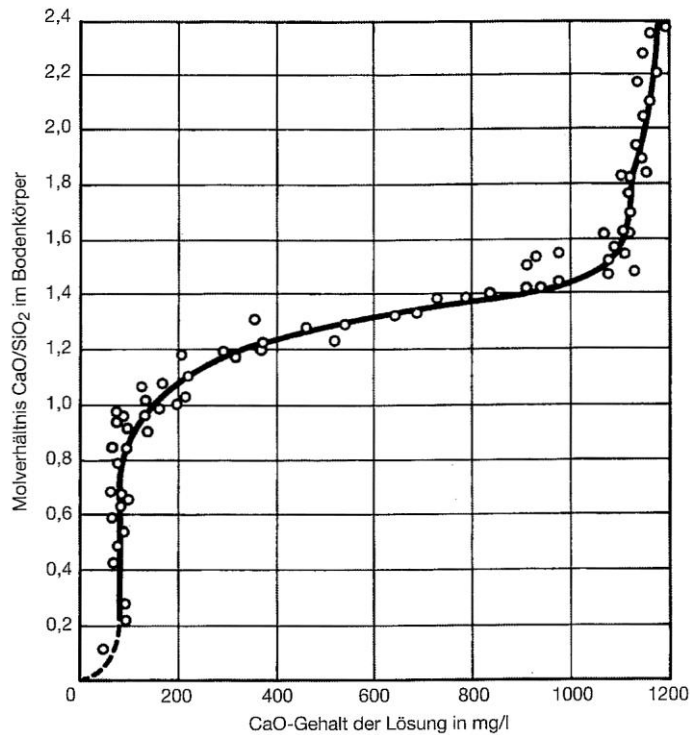


Abb. 8.119 Variation des Ca/Si-Verhältnisses in der C-S-H-Phase mit dem Ca-Gehalt der Lösung; aus [LOC2000]

Die Arbeiten von [JEN1986] und [CHE/THO2004] stellen die umfangreichsten Zusammenfassungen über Löslichkeitsuntersuchungen von C-S-H-Phasen dar. Die Lage der Messpunkte in einem Diagramm der SiO₂- gegen die CaO-Konzentration in Lösung (Abb. 8.120) zeigt deutlich zwei Gruppen von Datenpunkten, die [JEN1986] als Hinweis auf die Existenz einer stabilen (Kurve A) und einer metastabilen (Kurve B) C-S-H-Phase interpretiert. Dabei liegen Datenpunkte von Experimenten, in welchen die Lösungen im Gleichgewicht mit C₃S standen, nahe der Kurve B und Datenpunkte von Experimenten, bei denen C₃S nie vorhanden war oder entfernt wurde, nahe der Kurve A. C-S-H-Phasen entlang der Kurve A haben weitgehend Tobermorit-Charakter. Mit zunehmender Abweichung hin zu Kurve B steigt der Anteil an Jennit-ähnlichen Strukturelementen.

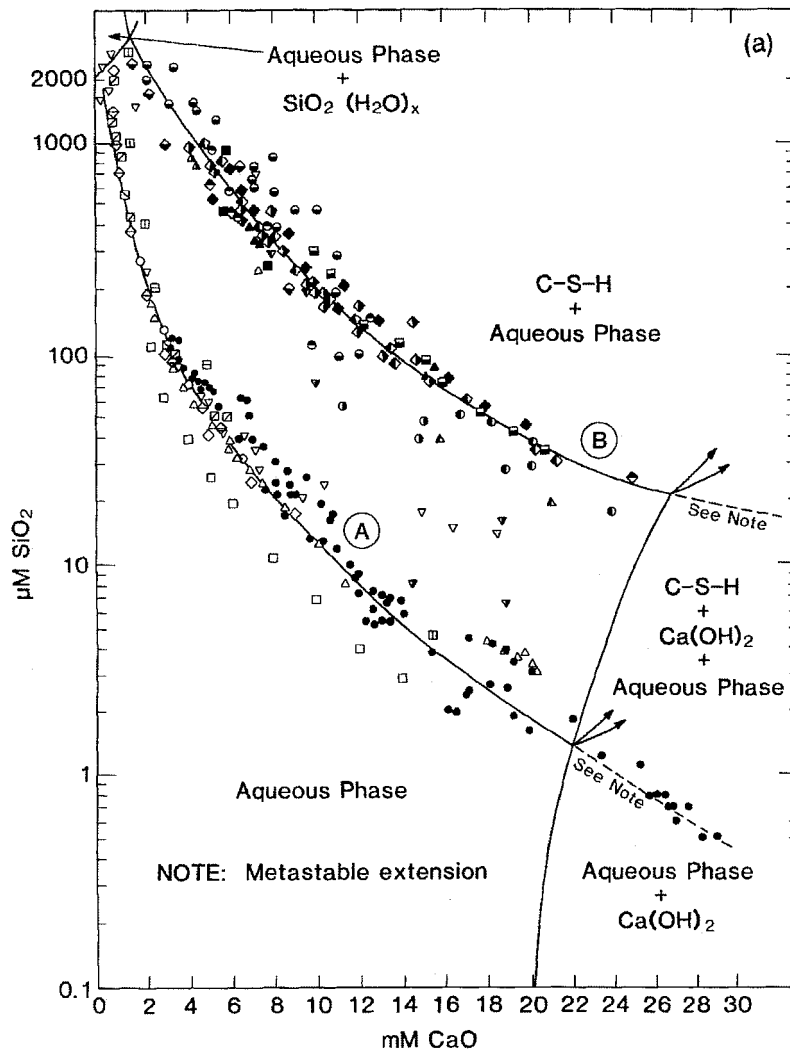
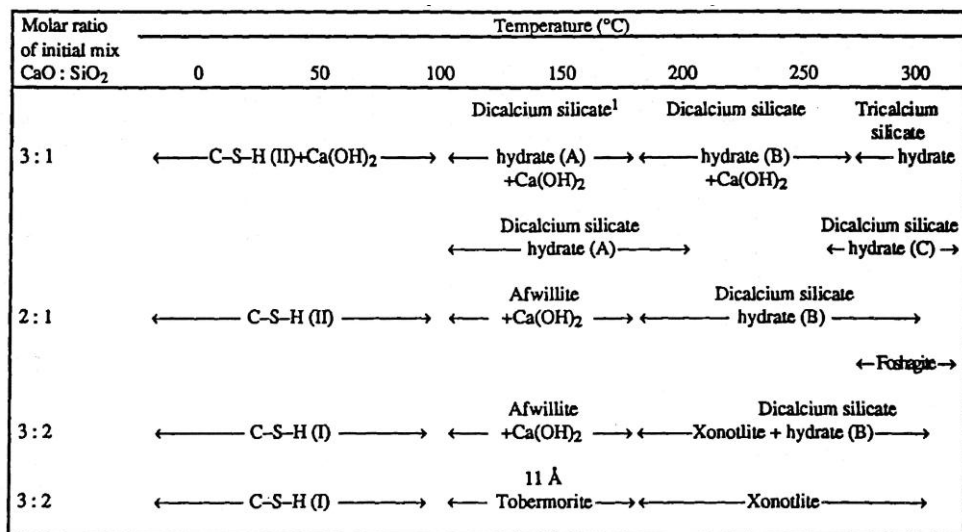


Abb. 8.120 Variation der Si-Konzentration in Abhängigkeit von der Ca-Konzentration in Lösung nach den Ergebnissen von Löslichkeitsuntersuchungen von C-S-H-Phasen aus der Literatur bis 1986 (nach [JEN1986]); Unterteilung in stabile (A) und metastabile (B) C-S-H-Phase

Die stabile Kurve A ist diejenige, welche für abgebindenen Zement relevant ist. Strukturell ist die C-S-H-Phase, die mit Kurve A korrespondiert, ähnlich zur C-S-H(I)-Phase nach [TAY1975] und [TAY1997]. Das Ca/Si-Verhältnis der C-S-H Phasen nimmt entlang der Kurve A von ca. 0,8 bei 4 mmol/L CaO auf 1,3 bis 1,5 bei 20 mmol/L CaO zu. Bei hohen CaO-Konzentrationen kann angenommen werden, dass die C-S-H-Phasen entlang der Kurve B ein Ca/Si-Verhältnis von ca. 1,7 bis 1,8 haben. In einer ähnlichen Untersuchung kommen [CHE/THO2004] zu dem Schluss, dass es zwischen den Kurven A und B noch weitere Löslichkeitskurven geben muss, die jeweils einer strukturell geringfügig unterschiedlichen C-S-H-Phase zugeschrieben werden können. Alle Pha-

sen entlang der intermediären Kurven sind jedoch gegenüber den C-S-H-Phasen, welche mit der Kurve A korrespondieren, metastabil.



¹Dicalcium silicate hydrates (A), (B), and (C) refer to three different crystalline phases. See Lea (1971) for description of these phases.

Abb. 8.121 Vereinfachtes Schema der C-S-H-Phasen, welche sich in Abhängigkeit des initialen Mischungsverhältnisse von CaO zu SiO₂ und der Temperatur bilden; aus [MEI/ONO1994]

Letztlich sind alle diese C-S-H-Phasen metastabil gegenüber natürlichen kristallinen Calciumsilicathydraten. Wenn die Temperaturen, denen die C-S-H-Phasen ausgesetzt waren, nicht über 25 °C bis 40 °C lagen, zeigen viele natürliche Vorkommen, dass diese Phasen trotz ihrer thermodynamischen Instabilität für sehr lange Zeiten (bis 1·10⁶ a) beständig sein können [REV/ADE1997]. Neben der zeitlichen Alterung ist die Temperatur eine wesentliche Einflussgröße für die Erhöhung des Kristallinitätsgrades. Zahlreiche unterschiedliche hydratisierte Calciumsilicate kommen natürlich vor. Die meisten benötigen jedoch zu ihrer Bildung Temperaturen höher als 25 °C. Einen schematischen Überblick über den Zusammenhang der bei der Zementhydratation gebildeten Calciumsilicathydrate, deren Ca/Si-Verhältnis und der Temperatur zeigt Abb. 8.121. Bei der für diese Untersuchung relevanten Temperatur von 25 °C sind nur die synthetischen C-S-H-Phasen C-S-H(I) und C-S-H(II) relevant.

8.7.7.2 Minerale der AFm-Gruppe

Die Gruppe der AFm-Minerale umfasst hydratisierte Calciumaluminat, welche strukturell mit dem natürlich vorkommenden Mineral Hydrocalumit verwandt sind. Die Gruppe

der AFm-Mineralen besitzt generell die Zusammensetzung $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{CaX}\cdot n\text{H}_2\text{O}$, wobei X ein divalentes Oxianion, wie SO_4^{2-} oder CO_3^{2-} , bzw. zwei monovalente Anionen, wie Cl^- oder OH^- , bezeichnet. Weitere mögliche Anionen auf der X-Position sind z. B. NO_3^- , $\text{B}(\text{OH})_4^-$, CrO_4^{2-} , MoO_4^{2-} , SeO_4^{2-} und SO_3^{2-} (siehe [BAU/KEL2004] und Literatur darin und [REN/RAP2000]). In Komposit-Zementen, wie Schlacken-Zementen, kann das charakteristische Ion auch eine Alumosilicatspezies der Form $[\text{AlSi}(\text{OH})_8]^-$ sein [MAT/LOT2007]. Die Anzahl von Wassermolekülen n variiert zwischen 10 und 12. Die Position des Al^{3+} kann durch andere tri- oder höhervalente Metalle wie Fe^{3+} , Cr^{3+} , Mn^{3+} und Ti^{4+} eingenommen werden. Die Bildung von Mischkristallen ist möglich. Die AFm-Mineralen sind wie Hydrotalcit schichtförmige bzw. lagige Doppelhydroxide (siehe Kapitel 8.7.8.15).

Die korrekte Bezeichnung enthält den Namen des Anions hinter dem Namen des Aluminats, z. B. Tetracalciumaluminatmonosulfathydrat. In der Literatur haben sich aber Kurznamen wie Monosulfat eingebürgert. Die für Zementssysteme relevanten Endglieder sind in Tab. 8.146 zusammengestellt und in den nachfolgenden Unterkapiteln beschrieben.

Tab. 8.146 Mögliche Endglieder der AFm-Gruppe im betrachteten chemischen System

Charakteristisches Ion	Formel	Name
OH^-	$\text{Ca}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{14}\cdot 12\text{H}_2\text{O}$	C_4AH_{19} , Hydroxido-AFm
OH^-	$\text{Ca}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{14}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$	C_4AH_{13} , Hydroxido-AFm
OH^-	$\text{Ca}_2\text{Al}_2(\text{OH})_{10}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$	C_2AH_8 , Hydroxido-AFm
CO_3^{2-}	$\text{Ca}_4\text{Al}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_{12}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$	Monocarbonat
SO_4^{2-}	$\text{Ca}_4\text{Al}_2(\text{SO}_4)(\text{OH})_{12}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Monosulfat
Cl^-	$\text{Ca}_4\text{Al}_2(\text{Cl})_2(\text{OH})_{12}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Friedelsches Salz
CO_3^{2-} , OH^-	$\text{Ca}_4\text{Al}_2(\text{CO}_3)_{0.5}(\text{OH})_{13}\cdot 5.5\text{H}_2\text{O}$	Hemicarbonat
SO_4^{2-} , OH^-	$\text{Ca}_4\text{Al}_2(\text{SO}_4)_{0.5}(\text{OH})_{13}\cdot 5.5\text{H}_2\text{O}$	Hemisulfat
SO_4^{2-} , Cl^-	$\text{Ca}_4\text{Al}_2(\text{SO}_4)_{0.5}\text{Cl}(\text{OH})_{12}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Kuzelsches Salz
$[\text{AlSi}(\text{OH})_8]^-$	$\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_2(\text{OH})_{10}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$	CASH8, Gehlenithydrat, Strätlingit

Bei den Hydroxido-AFm ist X nur durch OH-Gruppen besetzt. Es werden unterschiedliche Zusammensetzungen beschrieben. C_4AH_x entsteht als Übergangsprodukt bei der Hydratation von C_3A und Ca_4AlFe . Als stabiles Endglied wird jedoch Hydrogranat (C_3AH_6 , vgl. Kapitel 8.7.8.13) beschrieben. Die Struktur der „einfachen“ Hydroxido-AFm ist vergleichbar mit der des natürlichen Minerals Hydrocalumit. C_4AH_{13} besitzt eine la-

mellare Struktur mit $\text{Ca}_2\text{Al}(\text{OH})_6$ -Lagen zwischen denen Hydroxidionen und Wassermoleküle eingebaut sind. C_4AH_{19} scheint im Wesentlichen eine quasi-zeolitische Variante des C_4AH_{13} zu sein [TUR1964]. C_4AH_{19} kann unter gering humiden Bedingungen Wasser abgeben und es entsteht C_4AH_{13} oder eine noch stärker dehydratisierte Verbindung. C_4AH_{13} wird dennoch als stabil im Kontakt mit wässrigen Lösungen beschrieben. Bei der Bildung aus H_2O -ärmeren Hydraten verläuft die Bildung von C_4AH_{13} sehr schnell, während die weitere Hydratation zu C_4AH_{19} nur unvollständig und bei Überschuss von Kalklösung erfolgt [TUR1964]. Es besteht weiterer Untersuchungsbedarf zur Klärung der Relevanz einzelner C_4AH_x und ggf. deren thermodynamischen Daten.

Auch C_2AH_8 wird zu den Hydroxido-AFm gerechnet. Es wird meist als metastabiles Zwischenprodukt beschrieben (z. B. [LOT/WIN2006] und darin zitierte Literatur). Die Struktur des C_2AH_8 gleicht der von Portlandit mit Austausch von Al^{3+} gegen Ca^{2+} und OH^- zur Ladungsbilanz. Weitere Details zur Struktur und zum Polytypismus sind in [TUR1964] beschrieben.

Auch wenn im Allgemeinen Hydrogranat als stabiles Endglied der Hydratisierung von Calciumaluminat gilt, wurden unter speziellen Bedingungen auch Hydroxido-AFm beobachtet. Aus diesem Grund und weil sie auch Endglieder bei Mischkristallreihen darstellen (vgl. Kapitel 8.7.9.2) werden für C_4AH_{13} und C_2AH_8 thermodynamische Daten in THEREDA bereitgestellt. Für C_2AH_{19} liegen keine Löslichkeitsexperimente vor. In [MAT2007] wird dargelegt, dass die meisten Experimente unter Bedingungen durchgeführt werden, welche die Bildung von C_4AH_{13} gegenüber C_4AH_{19} begünstigen. Wahrscheinlich wird der niedrigere Hydratationsgrad bevorzugt, da die vergleichsweise hohe Ionenstärke in Zementporenwässern und erst recht in salinaren Lösungen die Aktivität des Wassers deutlich herabsetzt.

Ein weiteres Calciumaluminathydrat, CAH_{10} , bildet sich in Experimenten bei niedrigen Temperaturen, z. B. [CAR1958]. Nach [PER/TAY1959] ist es bei Temperaturen oberhalb $21\text{ }^\circ\text{C}$ nicht stabil. Es wird daher im thermodynamischen Datensatz für $25\text{ }^\circ\text{C}$ nicht berücksichtigt.

Calciumaluminatmonosulfathydrat ($\text{C}_4\text{A}\bar{\text{S}}\text{H}_{12}$) oder kurz Monosulfat ist gegenüber Etringit und Hydrogranat bei Raumtemperatur instabil. Nach [MAT/LOT2007] ist es erst ab ca. $40\text{ }^\circ\text{C}$ die stabile Sulfataluminathydratphase. Trotzdem wird häufig Monosulfat auch bei geringeren Temperaturen als metastabile Phase beobachtet. In Anwesenheit von Cl^- geht es in Friedelsches oder Kuzelsches Salz über. Monosulfat gleicht in der

Struktur stark dem C_4AH_{13} – wobei ein SO_4^{2-} zwei OH^- ersetzt – und bildet daher feste Lösungen mit diesem (siehe Kapitel 8.7.9.2).

Hemisulfat bzw. Calciumaluminathemisulfathydrat besitzt eine intermediäre Zusammensetzung zwischen Monosulfat und C_4AH_{13} . Nach [REV/ADE1997] und [MAT2007] bildet es eine kontinuierliche Serie fester Lösungen mit Monosulfat. Es konnten keine experimentellen Löslichkeitsdaten gefunden werden, die eine belastbare Berechnung einer Löslichkeitskonstanten ermöglichen würden. Zu Hemisulfat besteht daher Untersuchungsbedarf.

Calciumaluminatmonocarbonathydrat ($C_4A\bar{C}H_{11}$) oder kurz Monocarbonat bildet sich durch die Reaktion von CO_2 mit hydratisierten Zementbestandteilen. Monocarbonat gleicht in der Struktur ebenfalls stark dem C_4AH_{13} – wobei ein CO_3^{2-} zwei OH^- ersetzt.

Calciumaluminathemicarbonathydrat ($C_4A\bar{C}_{0.5}H_{12}$) oder kurz Hemicarbonat besitzt eine Zusammensetzung zwischen Monocarbonat und C_4AH_{13} . Mit Letzterem bildet es nach [REV/ADE1997] und darin zitierter Literatur in begrenztem Maß feste Lösungen. Es gibt nur verhältnismäßig wenige Untersuchungen zu Hemicarbonat. Eine Zusammenfassung gibt [MAT2007]. Hemicarbonat bildet sich in Zementssystemen mit geringen Carbonatkonzentrationen. Es kommt generell nicht zusammen mit Calcit vor.

Friedelsches Salz ($C_4A\bar{C}H_{11}$) entspricht dem Calciumaluminatchloridohydrat. Es bildet sich durch die Reaktion von Chlorid mit hydratisierten Zementbestandteilen. Friedelsches Salz gleicht in der Struktur ebenfalls stark dem C_4AH_{13} – wobei ein Cl^- durch OH^- ersetzt wird. Aufgrund der Ähnlichkeit der Struktur bildet es feste Lösungen mit diesem.

Der Angriff Cl-haltiger Lösung auf Zementstein führt häufig zu Bildung von Friedelschem Salz. Nach [REV/ADE1997] ist ab einer Konzentration von ca. 0.5 mol NaCl/kg Wasser Hydrogranat nicht mehr stabil und es bildet sich Friedelsches Salz. Die Menge des gebildeten Friedelschen Salzes ist dabei von vielen Faktoren abhängig. Unter anderem wird zum Beispiel beim Einfluss von Meerwasser aufgrund des Sulfatanteils aus den Aluminathydraten bevorzugt der stabilere Ettringit gebildet. Die Bildung von Friedelschem Salz ist dadurch behindert.

Kuzelsches Salz ($C_4A\bar{S}_{0.5}ClH_{11}$) entspricht dem Calciumaluminathemisulfomono-chloridohydrat. Kuzelsches Salz gleicht in der Struktur ebenfalls stark dem C_4AH_{13} ,

wobei ein OH^- durch Cl^- ersetzt wird und ein weiteres durch eine halbe Formeleinheit SO_4^{2-} . Es bildet vermutlich keine festen Lösungen sondern eine diskrete Phase ([REV/ADE1997] und Literatur darin). Neben Si-haltigem Hydrogranat (Kapitel 8.7.8.13) existiert noch ein weiteres Si-haltiges Calciumaluminathydrat, der Strätlingit oder auch Gehlenithydrat. Er tritt vor allem in Zement mit Si-reicher Ausgangszusammensetzung auf, wie z. B. in Puzzolan-haltigen Zementen. Nach [TUR1964] ist Strätlingit in Gegenwart von $\text{Ca}(\text{OH})_2$ instabil und wandelt sich in Si-haltigen Hydrogranat um. Bei Gipssättigung zerfällt er in Ettringit.

Die Struktur ist vergleichbar mit der des Monosulfats. Strätlingit zeigt ähnliche Röntgenbeugungsmuster wie dieses und wie C_4AH_{13} . In [MAT2007] wird die Zusammensetzung mit $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_2(\text{OH})_{10}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ angegeben. Das entspricht dem in der Literatur gängigen C_2ASH_8 . In [ANT/BID1990] hingegen wird die Zusammensetzung für natürlichen Strätlingit mit $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_2(\text{OH})_{10}\cdot 2,25\text{H}_2\text{O}$ angegeben. Der von [MAT2007] ermittelte Wassergehalt entspricht eher dieser Zusammensetzung, als der dort angegebenen wasserreicheren Zusammensetzung. Hier besteht Klärungsbedarf.

Na-haltige AFm-Minerale, auch als U-Phase bezeichnet, sind ebenfalls bekannt, aber bisher wenig untersucht. Insbesondere liegen keine Löslichkeitsuntersuchungen vor. Im THEREDA-Datensatz für Zement wird die U-Phase, für die von [GLA/KIN1999] die Zusammensetzung $4\text{CaO}\cdot 0,9\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 1,1\text{SiO}_2\cdot 0,5\text{Na}_2\text{O}\cdot 16\text{H}_2\text{O}$ angegeben wird, nicht berücksichtigt. Es besteht weiterer Untersuchungsbedarf zur U-Phase.

8.7.7.3 Minerale der AFt-Gruppe

Die Gruppe der AFt-Minerale besitzt generell die Zusammensetzung $3\text{CaO}\cdot \text{Al}_2\text{O}_3\cdot 3\text{CaX}\cdot n\text{H}_2\text{O}$. Dabei bezeichnet X ein divalentes Oxianion, wie SO_4^{2-} oder CO_3^{2-} , bzw. zwei monovalente Anionen, wie Cl^- oder OH^- . Die Anzahl Wasser n variiert zwischen 30 und 32. Die Position des Al^{3+} kann auch durch andere trivalente Metalle wie Fe^{3+} oder Cr^{3+} eingenommen werden. Der Austausch von Ca^{2+} durch andere Kationen wird ebenfalls beobachtet. Eine Liste möglicher Substitutionen auf den unterschiedlichen Gitterplätzen in Mineralen der AFt-Gruppe gibt Tab. 8.147. Die Bildung von Mischkristallen ist möglich. Dies zeigt sich in den Zusammensetzungen natürlich vorkommender Minerale wie Bentorit, Sturmanit, Charlesit, Jouravskit und anderen, die nur in wenigen Fällen ganzzahlige Stöchiometriekoeffizienten aufweisen.

Die korrekte Bezeichnung der Minerale der AFt-Gruppe enthält den Namen des Anions hinter dem Namen des Aluminats, z. B. Hexacalciumaluminat-tricarbonathydrat. In der Literatur haben sich aber gängigere Kurznamen wie Tricarbonat eingebürgert. Im Falle des Trisulfats wird üblicherweise der Name des natürlich vorkommenden Ettringits verwendet. Für das betrachtete chemische System potenziell relevante Endglieder sind in Tab. 8.148 zusammengestellt (siehe auch nachfolgende Unterkapitel).

Tab. 8.147 Mögliche Substitutionen auf den unterschiedlichen Gitterplätzen in Mineralen der AFt-Gruppe bezogen auf den Ettringit, erweiterte Zusammenfassung nach [GOU/SCH1996]

Ca ²⁺ site	Al ³⁺ site	SO ₄ ²⁻ site	OH ⁻ site
Sr ²⁺	Cr ³⁺	B(OH) ₄ ⁻	O ²⁻
Ba ²⁺	Si ⁴⁺	CO ₃ ²⁻	
Pb ²⁺	Fe ³⁺	Cl ⁻	
Cd ²⁺	Mn ⁴⁺	OH ⁻	
Co ²⁺	Ni ³⁺	CrO ₄ ²⁻	
Ni ²⁺	Co ³⁺	AsO ₄ ²⁻	
Zn ²⁺	Ti ³⁺	SeO ₄ ²⁻	
	Si ⁴⁺	VO ₄ ³⁻	
	Ga ⁴⁺	BrO ₃ ⁻	
		NO ₃ ⁻	
		MoO ₄ ²⁻	
		ClO ₃ ⁻	
		SO ₃ ²⁻	
		IO ₃ ⁻	

Tab. 8.148 Mögliche Endglieder der AFt-Gruppe im betrachteten chemischen System

Charakteristisches Ion	Formel	Name
SO ₄ ²⁻	Ca ₆ Al ₂ (SO ₄) ₃ (OH) ₁₂ ·26H ₂ O	Ettringit
CO ₃ ²⁻	Ca ₆ Al ₂ (CO ₃) ₃ (OH) ₁₂ ·26H ₂ O	Tricarbonat
OH ⁻	Ca ₆ Al ₂ (OH) ₆ (OH) ₁₂ ·nH ₂ O	Hydroxido-AFt
Cl ⁻	Ca ₆ Al ₂ (Cl) ₆ (OH) ₁₂ ·nH ₂ O	Chlorido-AFt
[Si(OH)8] ⁴⁻ , CO ₃ ²⁻ , SO ₄ ²⁻	Ca ₆ Si ₂ (SO ₄) ₂ (CO ₃) ₂ (OH) ₁₂ ·24H ₂ O	Thaumasit

Die Struktur der Minerale der AFt-Gruppe kann am Beispiel des Sulfato-Endglieds, dem Ettringit, beschrieben werden. Ettringit ist aus Säulen von Kationen der Zusammensetzung {Ca₃[Al(OH)₆]·12H₂O}³⁺ aufgebaut. Darin sind Al(OH)₆³⁻-Oktaeder über

Kanten mit CaO_8 -Polyedern verbunden. Die zwischengelagerten Kanäle beinhalten SO_4^{2-} -Tetraeder und die restlichen H_2O -Moleküle. Die H_2O -Moleküle sind teilweise nur sehr lose in der Ettringitstruktur gebunden. Damit kann die Abgabe eines Teils des Wassers durch Trocknung oder Temperaturerhöhung erklärt werden und demzufolge auch die Existenz von Ettringit mit unterschiedlichen Wasseranteilen. Nach [BEN1998] schwankt die Zusammensetzung zwischen $\text{C}_6\text{A}\bar{\text{S}}_3\text{H}_{29}$ und $\text{C}_6\text{A}\bar{\text{S}}_3\text{H}_{33}$. Allgemein werden 32 H_2O angenommen. Die Strukturformel des Ettringit lautet somit $\text{Ca}_6[\text{Al}(\text{OH})_6 \cdot 12\text{H}_2\text{O}]_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Mit Bezug auf das in Kapitel 8.7.3 beschriebene, relevante chemische System werden nur die Al-basierten Sulfato-, Chlorido, Carbonato- und Hydroxido-Endglieder betrachtet.

Calciumaluminatrisulfat ($\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12} \cdot 26\text{H}_2\text{O}$), oft auch kurz als Trisulfat bezeichnet, entspricht dem natürlich vorkommenden Mineral Ettringit. Die oxidische und die verkürzte oxidische Schreibweise lauten $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$ bzw. $\text{C}_6\text{A}\bar{\text{S}}_3\text{H}_{32}$. Ettringit ist sicherlich das prominenteste Mineral der AFt-Gruppe. Er bildet sich im frühen Stadium der Hydratation von Portland-Zement. Ettringit wird auch durch den Einfluss sulfathaltiger Lösungen auf ausgehärtete auf Portland-Zement basierende Baustoffe gebildet. Für weitere Details zur Bildung von Ettringit wird auf die gängige Zementliteratur, z. B. [LOC2000] verwiesen.

Eine „verspätete“ oder „sekundäre“ Bildung von Ettringit im bereits erhärteten Zement bereitet aufgrund der mit ihr einhergehenden Volumenausdehnung Probleme mit der Beständigkeit des Zements. Die Kenntnis der Stabilität von Ettringit ist daher von großer Bedeutung. Zusätzlich ist bekannt, dass Ettringit eine hohe Austauschkapazität für zahlreiche Umweltschadstoffe wie Chrom, Selen oder Arsen besitzt. Ettringit ist daher ein bedeutsames Mineral im Bereich der Umwelttechnik.

Nach [LEA1956] stellt das Hexacalciumaluminattricarbonathydrat oder kurz Tricarbonat ($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaCO}_3 \cdot 27\text{H}_2\text{O}$) ein mögliches Reaktionsprodukt aus dem Einwirken von CO_2 auf hydratisierte Aluminate dar. Es entspricht Ettringit mit vollständigem Austausch von Sulfat gegen Carbonat. In [DAM/STR1994] und [MAT2007] wird dargelegt, dass das Tricarbonat gegenüber dem Monocarbonat bei 25 °C metastabil ist. Da in den zuvor genannten Publikationen Löslichkeitsexperimente beschrieben sind, kann für diese eigentlich metastabile Phase eine Löslichkeitskonstante abgeleitet werden.

Nach [LEA1956] konnte eine Phase der Zusammensetzung $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot 30\text{H}_2\text{O}$ analog zu Ettringit synthetisiert werden. Dieses Hydro-

xido-AFt scheint auch Mischkristalle mit Ettringit zu bilden [POE/KUZ1990]. Die pH-Abhängigkeit der Löslichkeit von Ettringit in ihren Experimenten deuten [WAR/REA1994] als möglichen Hinweis auf den Einbau eines solchen „Hydroxido-Ettringit“ in den Ettringit. Neben diesen Angaben wurden keine weiteren Angaben über Hydroxido-AFt gefunden, insbesondere auch keine Untersuchungen zur Löslichkeit dieser Phase.

Nach [TUR1964] und darin zitierter Literatur ist das Chlorido-Endglied der AFt-Mineralen zwar synthetisiert worden; es ist jedoch instabil gegenüber Friedelschem Salz (Chlorido-AFm) und daher nicht von Bedeutung. Neben diesen Angaben wurden keine weiteren verwertbaren Angaben zu Chlorido-AFt gefunden, insbesondere auch keine Untersuchungen zur Löslichkeit dieser Phase.

Thaumasit, $\text{Ca}_6[\text{Si}(\text{OH})_6 \cdot 12\text{H}_2\text{O}]_2(\text{SO}_4)_2 \cdot (\text{CO}_3)_2$, findet zunehmend Beachtung im Zusammenhang mit der Zersetzung von Zement. Er besitzt eine vergleichbare Struktur wie Ettringit. Carbonat ersetzt einen Teil des Sulfats, während gleichzeitig Silicium das Aluminium ersetzt. Bemerkenswert ist hierbei die oktaedrische Koordination des Siliciums mit den Hydroxido-Gruppen. Entsprechend der ähnlichen Struktur besteht auch eine ausgedehnte Mischbarkeit zwischen diesen beiden Mineralen (siehe nachfolgendes Kapitel). Nach [KÖH/HEI2006] und Literatur darin ist Thaumasit eine typische Niedertemperaturphase (ca. 5 - 15 °C) und bei 25 °C bisher nicht synthetisiert worden. Thaumasit wird daher in dieser Studie vorerst ausgeklammert.

8.7.7.4 Hydrogranat

Als Hydrogranat im engeren Sinne wird in der Zementliteratur die Si-freie Phase $\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{OH})_{12}$ verstanden. Hydrogranat ist strukturell mit Grossular, $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ verwandt, aus dessen Formel er sich durch vollständigen Austausch von $[\text{SiO}_4^{4-}]$ durch $[(\text{OH})_4]$ herleiten lässt. Ein nur teilweiser Austausch führt zu Si-haltigem Hydrogranat. Der Austausch von Al^{3+} gegen Fe^{3+} ist ebenfalls häufig. Im weiteren Sinne bezeichnet Hydrogranat die Mischkristallreihe mit den Endgliedern $\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{OH})_{12}$ (Katoit), $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ (Grossular), $\text{Ca}_3\text{Fe}_2(\text{OH})_{12}$ und $\text{Ca}_3\text{Fe}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ (Andratit). Die Mischkristallbeziehungen und die Nomenklatur nach [PER2003] sind in Abb. 8.122 dargestellt.

den Kurzformen in der Zementnotation, C_3AH_6 für Hydrogranat und C_3ASH_4 für Si-haltigen Hydrogranat, haben sich als Abkürzungen auch HG und Si-HG eingebürgert.

8.7.7.5 M-A-H-Phasen (Hydrotalcit)

Natürlich vorkommender Hydrotalcit hat die Zusammensetzung $Mg_6Al_2(CO_3)(OH)_{16} \cdot 4H_2O$. Hydrotalcit und Hydrotalcit-verwandte Minerale sind schichtförmige bzw. lagige Doppelhydroxide (layered double hydroxides“, LDH). Die Struktur entspricht Brucit-Schichten mit einem teilweisen Austausch von Mg^{m+} gegen trivalente Metallionen wie Al^{3+} . Der Ladungsausgleich erfolgt durch Zwischenschichtanionen. Die generelle Zusammensetzung kann mit $[M^{2+}_{1-x}M^{3+}_x(OH)_2][A^{n-1}]_{x/n} \cdot yH_2O$ beschrieben werden. Dabei bezeichnen M^{2+} die divalenten Kationen, wie Mg^{2+} , Ni^{2+} , Ca^{2+} und andere, und M^{3+} die trivalenten Kationen, wie Al^{3+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} und andere. A bezeichnet die Zwischenschichtanionen. Dies sind im wesentlichen OH^- und CO_3^{2-} . Es sind aber auch andere wie z. B. NO_3^- oder SO_4^{2-} bekannt. Der Wert x beträgt normalerweise 0,17 bis 0,33 (siehe [KLO/WHA2002], [RAK/BEA2004] und Literatur darin).

In der Zementchemie wird bisher nur das reine Mg-Al-OH-Endglied mit der Zusammensetzung $Mg_4Al_2(OH)_{14} \cdot 3H_2O$, bzw. in der Kurzform der Zementnotation M_4AH_{10} , berücksichtigt. Der Name Hydrotalcit wird dabei (fälschlicherweise) für dieses spezielle Hydroxido-Endglied übernommen. In CO_2 -reichen Systemen sind carbonathaltige Hydrotalcite sehr wahrscheinlich. Hierzu liegen aus der Zementchemie jedoch keine Informationen vor und es besteht demnach Untersuchungsbedarf.

8.7.7.6 M-S-H-Phasen

Magnesiumsilicathydrate werden in der Zementliteratur vielfach beschrieben. Aufgrund der vermutlich variablen Zusammensetzung und der geringen Kristallinität, vergleichbar den C-S-H-Phasen, werden diese als M-S-H-Phasen bezeichnet.

In [COL/HUB1956] wird für alterierten Beton, welcher im Kontakt mit Meerwasser stand, eine M-S-H-Phase beschrieben, welche die Autoren mit $4MgO \cdot SiO_2 \cdot xH_2O$ darstellen. In der gleichen Arbeit wird jedoch dargelegt, dass Versuche, diese Phase im Labor herzustellen, nicht erfolgreich waren. Es entstand stets eine Phase mit einer deutlich Mg-ärmeren Zusammensetzung, $MgO \cdot SiO_2 \cdot xH_2O$.

In einer Literaturzusammenfassung beschreibt [REH1983] den Mechanismus der Stabilisierung von Mg-reichem Zement. Danach gibt es Hinweise auf eine schwachkristalline, Chrysotil-ähnliche M-S-H-Phase. Bei Versuchen unter anderen Bedingungen konnte zwar ebenfalls eine schwachkristalline M-S-H-Phase gefunden, aber der Chrysotil-Typ nicht verifiziert werden.

Die Auswirkung von $MgSO_4$ -haltiger Lösung auf Zement wird u. a. in [BON1992] und darin zitierter Literatur beschrieben. M-S-H-Phasen gehören zu den Reaktionsprodukten, spielen aber mengenmäßig nur eine untergeordnete Rolle. Die Zusammensetzung wird als sehr variabel angegeben, wobei „Verunreinigungen“ durch andere Mg-haltige Phasen wie Brucit nicht auszuschließen sind. Ferner wird darauf hingewiesen, dass nur wenig Calcium in M-S-H-Phasen aufgenommen wird, wie auch umgekehrt wenig Magnesium in C-S-H-Phasen zu finden ist.

M-S-H-Phasen sind also in den Zementsystemen bekannte Phasen und sollten dementsprechend bei thermodynamischen Modellrechnungen berücksichtigt werden. In [REA1990, REA1992] wird ohne Begründung für die Wahl Sepiolith als Magnesiumsilicathydrat berücksichtigt. Ebenfalls ohne Angabe von Gründen sind in [REV/ADE1997] thermodynamische Daten für makrokristallinen Talk und Sepiolith im „PHREEQ-Datensatz“ aufgelistet. Im „Pitzer-Datensatz“ sind hingegen diese beiden Phasen nicht berücksichtigt. Die Erfahrung zeigt jedoch, dass die Wahl der berücksichtigten M-S-H-Phase bei geochemischen Modellrechnungen einen deutlichen Einfluss auf den berechneten pH-Wert hat.

Die Aufnahme von Sepiolith in den Datensatz von [REA1990, REA1992] ist zwar nicht explizit begründet, jedoch auch nicht abwegig. Sepiolith wird als Neubildung in marinen Milieus oder in hoch salinaren oder alkalinen lakustrinen Milieus beschrieben, z. B. [FLE1972], [HAT/SAC1965], [HAY/STO1984], [GAL/FER1982]. Dabei wird das Silicium oft von leicht löslichen Festphasen geliefert, wie vulkanischen Aschen oder Diatomeen. Eine direkte Ausfällung aus dem Meerwasser ist nach Experimenten von [SIF/WEY1962], [MUM/ROY1956] und [WOL/MAC1968] unter bestimmten Bedingungen ebenfalls möglich. Ein basisches Milieu mit $pH > 8$, hohem Mg- und hohem Si-Gehalt ist dazu nötig. Sepiolith wurde in Experimenten nur ohne oder bei nur sehr geringer Al-Konzentration synthetisiert. Möglicherweise ist die hohe Verfügbarkeit von Aluminium in Zementsystemen dafür verantwortlich, dass sich M-S-H-Phasen nicht in größeren Mengen bilden, da Magnesium vermutlich überwiegend in M-A-H-Phasen gebunden wird. Der sich bildende Sepiolith zeichnet sich häufig durch einen höheren

Wassergehalt aus, z. B. [SIF/WEY1962], [HAT/SAC1965], und wird in der Literatur auch als Protosepiolith bezeichnet [LEV/AMR1994].

In ihren Untersuchungen zur Synthese und Charakterisierung von M-S-H-Phasen in Zementsystemen haben [BRE/GLA2005] sowohl frische Phasen – d. h. synthetisiert bei 20 – 25 °C und 24 Stunden alt – untersucht, als auch alterierte Proben, die für 6 Monate bei 85 °C gelagert wurden, wobei durch die erhöhte Temperatur eine Beschleunigung des Alterungsprozesses erreicht werden sollte. Das Verhältnis Mg:Si in den frischen Festphasen variiert von 0,66 bis 0,96 trotz zum Teil höherer anfänglicher Mg:Si-Verhältnisse im System. Dies weist nach [BRE/GLA2005] darauf hin, dass das Mg:Si-Verhältnis in der M-S-H-Phase variabel, jedoch bei ca. 1,0 limitiert ist. Die Probe mit dem geringsten Mg:Si-Verhältnis weist einige Charakteristika von Sepiolith auf. Die Probe mit dem nächst höheren Verhältnis ist eher dem Talk ähnlich. Die restlichen Proben werden als Mischungen von 2:1 und 1:1 Schichtsilicaten beschrieben. In den alterierten Proben ist der Zusammensetzungsbereich mit einem Mg:Si-Verhältnis von 0,84 bis 0,94 enger und der Polymerisationsgrad höher. Strukturelle Untersuchungen weisen auf Talk oder eine Mischung von Talk und Serpentin hin. Diese M-S-H-Phase wird von [BRE/GLA2005] mit dem in [SPE/MAJ1971] beschriebenen Deweylit verglichen. Hinweise auf solche Mischungen zwischen Talk und Serpentin sind auch in [ONOWAD2007] und [TEM/OKA1998] und Literatur darin beschrieben.

Deweylit⁹⁶ ist nach [BIS/BRI1978] eine Mischung mit variablen Anteilen an einer ungeordneten Talk-Struktur, Kerolit genannt, und einer ungeordneten Struktur des Serpentin mit den Endgliedern $Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2 \cdot 0.3-0.7H_2O$ und $Mg_3Si_2O_5(OH)_4 \cdot 0.3-0.7H_2O$. Kerolit wiederum ist der Name für ein Mineral ähnlich dem Talk, jedoch mit sehr variablem Schichtaufbau und erhöhtem H₂O-Gehalt. Die Zusammensetzung wird von [BRI/BIS1977] mit $Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2 \cdot nH_2O$ mit $n = 0.8$ bis 1.2 angegeben.

⁹⁶ Der Name sollte nach [BIS/BRI1978] nur noch als Feldbezeichnung verwendet werden.

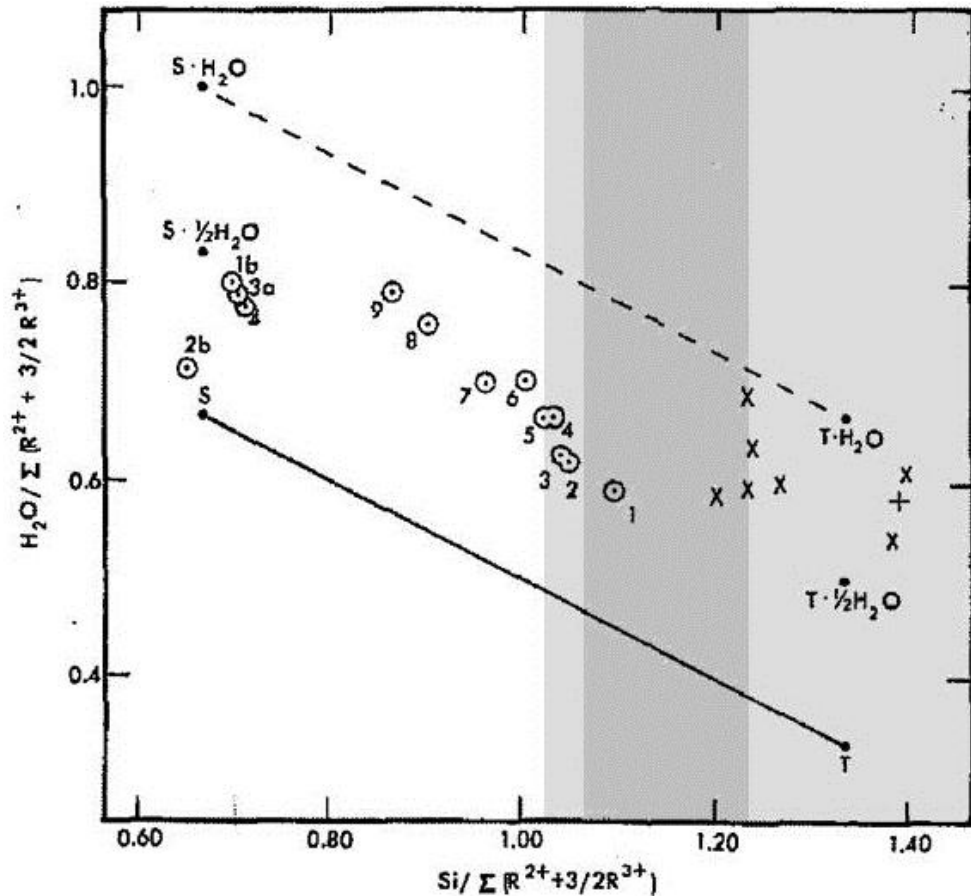


Abb. 8.123 Diagramm der chemischen Zusammensetzungen von Deweylit (⊙), Kerolite (X), kristallinem Talk (T) und Serpentin (S) nach [BIS/BRI1978]. Im Vergleich dazu sind in grau dargestellt die Bereiche der Si:Mg-Verhältnisse der von [BRE/GLA2005] synthetisierten M-S-H-Phasen; hellgrau = frische Phasen, grau = alterierte Phasen

In Abb. 8.123 sind chemische Zusammensetzungen von Deweylit und Kerolite im Vergleich zu denen von kristallinem Talk und Serpentin aufgetragen. Die Zusammensetzungen der von [BRE/GLA2005] synthetisierten M-S-H-Phasen liegen überwiegend im Bereich der Kerolite. Die Zusammensetzung der M-S-H-Phasen, die in der Zementchemie eine Rolle spielen, kann somit vermutlich recht gut mit derjenigen von Keroliten beschrieben werden. Weiterführende Untersuchungen zur Charakterisierung der M-S-H-Phasen in Zementssystemen stehen jedoch noch aus.

Dass Kerolite, wenngleich im Vergleich zu Talk metastabil, dennoch langzeitstabil sein kann, zeigen zahlreiche in der Literatur dokumentierte Funde, z. B. [EBE/JON1982] und [VID/POZ1991]. Die kristallinen Phasen Talk und Serpentin sollten hingegen nicht

als Modellphasen für die geochemische Modellierung herangezogen werden. Auch langfristig ist vermutlich nicht mit deren Bildung zu rechnen.

Analog zu Kerolit, der als gering kristalliner, wasserhaltiger Talk beschrieben werden kann, wird von [GUN/ARN2005] eine entsprechende Serpentinphase beschrieben, welche vermeintlich die Mg-haltigen Verkrustungen in Geothermieanlagen bildet. Jedoch beträgt die niedrigste Temperatur in den dort beschriebenen Experimenten 39 °C und ist somit zu hoch für eine einfache Übertragung auf 25 °C.

Zu den M-S-H-Phasen besteht noch ausführlicher Untersuchungsbedarf. Zum Einen ist die Charakterisierung der in zementhaltigen Systemen auftretenden M-S-H-Phasen nicht befriedigend. Zum Anderen ist die experimentelle Basis für die Herleitung der Löslichkeitskonstanten, insbesondere für Kerolit, nicht umfangreich genug. Ferner ist die Abgrenzung zwischen mikrokristallinen und makrokristallinen Phasen nicht ausreichend erforscht. Auch ist die Bedeutung der M-S-H-Phasen bei der Zementkorrosion nicht befriedigend geklärt. Offensichtlich bilden sich M-S-H-Phasen nur in sehr geringen Mengen, was als Hinweis auf eine kinetische Hemmung angesehen werden kann.

8.7.8 Thermodynamische Daten

Aufgrund der sehr unterschiedlichen Angaben zur Parametrisierung in der Literatur ist eine einfache Übernahme von Löslichkeitskonstanten aus dieser nicht möglich (vergleiche Fußnote 95 in Kapitel 8.7.2). Daher ist eine Neuberechnung der Löslichkeitskonstanten auf Basis der in der Literatur beschriebenen experimentellen Daten unter Berücksichtigung des aktuellen Datenbestandes von THEREDA notwendig, um die Konsistenz der Löslichkeitskonstanten mit den thermodynamischen Daten in der THEREDA-Datenbank zu gewährleisten. Der Fehler in der Löslichkeitskonstante wird dann aus allen ermittelten Löslichkeitskonstanten der einzelnen experimentellen Datensätze berechnet.

Probleme ergeben sich aus der Qualität der experimentellen Daten. Verschiedene Unzulänglichkeiten wirken sich auf die Qualität der aus den vorliegenden experimentellen Daten abgeleiteten Löslichkeitskonstanten aus:

- Es sind nur sehr selten Genauigkeitsangaben für die gemessenen Konzentrationswerte angegeben, obwohl die angegebenen Lösungszusammensetzungen z. T. merkliche Ladungsungleichgewichte aufweisen.

- Die in Löslichkeitsexperimenten ermittelten Konzentrationsverhältnisse einzelner Elemente weisen teils deutliche Unterschiede zu den theoretisch zu erwartenden Konzentrationsverhältnissen auf. Dies kann ein Hinweis auf zusätzlich anwesende Festphasen oder auf ein inkongruentes Lösungsverhalten sein.
- Die Angaben für die Lösungszusammensetzungen sind teils unvollständig. Insbesondere fehlen häufig (verlässliche) Angaben zur OH⁻-Konzentration bzw. dem pH-Wert.

Je nach den vorhandenen Angaben für die Lösungszusammensetzungen wäre es möglich, für einen experimentellen Datensatz mehrere Gleichgewichtsmodelle mit unterschiedlichen Ansätzen zur Ladungsbilanz zu berechnen und zu der so ermittelten Löslichkeitskonstante für diesen Datensatz auch eine Bandbreite anzugeben, wie z. B. in [NEA1993] durchgeführt. Dies ist jedoch nicht möglich, wenn die Angaben zur OH⁻-Konzentration und dem pH-Wert fehlen, wie oben aufgeführt. In diesem Fall ist die Ladungsbilanz im Modell über die OH⁻-Konzentration auszurechnen. Dieser Ansatz wurde aus Konsistenzgründen auch für die experimentellen Datensätze übernommen, die Angaben zur OH⁻-Konzentration und dem pH-Wert enthalten.

In den nachfolgenden Kapiteln 8.7.8.2 bis 8.7.8.19 werden für die relevanten Zementphasen und Korrosionsprodukten tabellarisch die Literaturquellen mit Löslichkeitsexperimenten der jeweiligen Phase aufgelistet. Die zur Ermittlung der Löslichkeitskonstante der jeweiligen Phase verwendeten Datensätze werden benannt bzw. der Ausschluss einzelner experimenteller Datensätze zur Berechnung der Löslichkeitskonstante begründet. Abbildungen in denen die Löslichkeitskonstante über dem pH-Wert aufgetragen ist, verdeutlichen die Variationen der aus den einzelnen experimentellen Datensätzen berechneten Löslichkeitskonstanten. Dabei zeigen gefüllte Symbole die zur Berechnung der mittleren Löslichkeitskonstante verwendeten Datensätze an; ungefüllte Symbole wurden bei der Berechnung nicht berücksichtigt. Abschließend wird für jede relevante Phase ein Datenblock mit den in die THEREDA-Datenbank übernommenen Angaben dargestellt. Dies sind der Name der Phase, die Formel, die Reaktionsgleichung in THEREDA-Notation und die Löslichkeitskonstante bei 25 °C.

8.7.8.1 Basisdaten

Die Auswahl der Basisdaten und der zugehörigen thermodynamischen Daten für die aquatischen Spezies orientiert sich soweit möglich am schon in THEREDA vorhande-

nen Datenbestand. Dies trifft insbesondere für das hexäre System der ozeanischen Salze zu. Die thermodynamischen Daten für dessen aquatische Spezies und Festphasen, sowie die Wechselwirkungsparameter für das Pitzer-Modell sind vollständig der THEREDA-Datenbank entnommen. Die Erweiterung dieses Systems um die Carbonatspezies lag zum Zeitpunkt der Bestimmung der thermodynamischen Daten für das Zementssystem noch nicht vor. Die notwendigen thermodynamischen Daten für die aquatischen Carbonatspezies und für die Carbonatfestphasen, sowie die Wechselwirkungsparameter für das Pitzer-Modell wurden daher [HAR/MOL1984] entnommen. Weiterhin fehlten neue Parametrisierungen für die aquatischen Si- und Al-Spezies. Als Ergebnis der entsprechenden Untersuchungen in THEREDA (vgl. Kapitel 8.4 Si, Al) wurde festgestellt, dass der Wissensstand hierfür noch nicht ausreichend ist. Um eine größtmögliche Vergleichbarkeit mit dem bisherigen Stand der Zementmodellierung zu erhalten, wurden die thermodynamischen Daten für die aquatischen Spezies für Silicium und Aluminium sowie die Wechselwirkungsparameter für das Pitzer-Modell nach [REA1992]⁹⁷ gewählt. Die thermodynamischen Daten für die Si-Spezies, $\text{Si(OH)}_4(\text{aq})$, SiO(OH)_3^- und $\text{SiO}_2(\text{OH})_2^{2-}$, stimmen dabei mit den schon in der THEREDA-Datenbank enthaltenen Daten überein.

Aufgrund der fehlenden bzw. noch nicht abgeschlossenen Parametrisierung für verschiedene Teilsysteme, die die Grundlage für das Zementssystem bilden, kann der in diesem Projekt hergeleitete Datensatz nur vorläufigen Charakter haben. Wie erwähnt, wurde nicht zuletzt aus diesem Grund auf möglichst hohe Vergleichbarkeit zum Datensatz von [REA1992] geachtet, welcher derzeit als „Standard“ angesehen werden kann. Der neuere Datensatz von [MAT2007] beschreibt aufgrund der berücksichtigten neueren experimentellen Untersuchungen die Festphasen besser. Jedoch beinhaltet er weder Magnesium- noch Cl-haltige Phasen. Zudem ist der Datensatz von [MAT2007] nicht für hohe Ionenstärken anwendbar.

⁹⁷ Der Datensatz in REA1992 ist eine überarbeitete Version des Datensatzes aus REA1990. Die Änderungen betreffen die Löslichkeitsprodukte für die Bildung der Festphasen, welche in REA1990 noch aus thermodynamischen Daten berechnet wurden. In REA1992 wurden sie auf Grundlage experimenteller Daten bestimmt. Die thermodynamischen Daten für die aquatische Spezies sowie die Wechselwirkungsparameter des erweiterten Systems der ozeanischen Salze sind identisch mit denen aus [HAR/MØL1984].

8.7.8.2 C-S-H-Phasen

Für die C-S-H-Phasen existieren zahlreiche thermodynamische Datensätze. Häufig basieren diese sogar auf den gleichen Löslichkeitsexperimenten. Es werden jedoch unterschiedliche Modelle zur Berechnung der Aktivitäten benutzt, andere thermodynamische Daten für die beteiligten aquatischen Spezies und deren Bildungsreaktionen zu Grunde gelegt und/oder unterschiedliche Basisspezies verwendet. Einige der bekanntesten bzw. gebräuchlichsten Modelle sind im Kapitel 8.7.6 beschrieben.

In den meisten dieser Modelle und Datensätze für Zementsysteme, insbesondere denjenigen, die nur für eine Temperatur von 25 °C bestimmt sind, werden die makrokristallinen C-S-H-Phasen wie z. B. Tobermorit und Jennit nicht berücksichtigt. Als relevante C-S-H-Phasen in Zementsystemen werden die C-S-H-Phasen, welche mit der Kurve A in Abb. 8.120 korrespondieren, betrachtet. Auf diese Weise wird der Aspekt der Metastabilität berücksichtigt, was aber vom Anwender zuvor eine Analyse des zu betrachtenden Zeitraums und der in diesem Zeitraum möglicherweise relevanten stabilen oder – bei der Modellierung der Zementhydratation – weniger stabilen C-S-H-Phasen verlangt.

Thermodynamische Modelle für die C-S-H-Phasen müssen dem zuvor dargestellten Kenntnisstand genügen. Nach einer Studie von [SOL2007] ist für die Modellierung der C-S-H-Phasen ein Modell mit fester Lösung notwendig. Diesem Ansatz folgen auch die neueren Publikationen und Zementmodelle, wie z. B. [JEN1986], [BER1990], [BEN/REA1992], [REA1990], [REA1992] und [MAT2007]. Solche Modelle können jedoch in vielen der derzeit gebräuchlichen Programme zur Berechnung thermodynamischer Gleichgewichte nicht umgesetzt werden, da diese nur definierte Phasen bzw. definierte Endglieder von Mischkristallen mit fixer Stöchiometrie verarbeiten können (vgl. Diskussion in Kapitel 8.7.6). Eine thermodynamische Beschreibung der C-S-H-Phasen mit solchen Programmen ist daher nur durch Modellphasen mit fixer Zusammensetzung und fixen „scheinbaren“ thermodynamischen Daten möglich.

Aus diesem Grund wird in dieser Projektphase ein Modell mit diskreten Modellphasen mit unterschiedlicher Stöchiometrie definiert, mit denen das Löslichkeitsverhalten der variabel zusammengesetzten und inkongruent löslichen C-S-H-Phasen insgesamt möglichst gut nachgebildet werden kann. Dabei orientiert sich die Auswahl an Ansätzen in der gängigen Literatur. Zementsysteme sind nach [STR/GLA1997] und [REV/ADE1997] gut mit den drei diskreten Modellphasen CSH(0,8), CSH(1,1), und

CSH(1,8) und den jeweils zugewiesenen fixen Löslichkeitskonstanten zu modellieren. Diesem Ansatz wird vorerst auch in THEREDA gefolgt. Eine solche Vereinfachung birgt natürlich die Gefahr von Ungenauigkeiten in den Modellergebnissen. Solange sich aber der Anwender dessen bewusst ist, können diese Ergebnisse zur Illustration von Trends und Größenordnungen verwendet werden, stellen aber auf keinen Fall endgültige Lösungen dar⁹⁸.

In unterschiedlichen thermodynamischen Datensätzen wird der Wassergehalt der C-S-H-Phasen sehr unterschiedlich beschrieben. So wird z. B. von [REA1992] über den gesamten Zusammensetzungsbereich der C-S-H-Phasen ein CaO/H₂O-Verhältnis von 1,0 verwendet. In [HÖG2001] wird für die angegebenen drei diskreten Modellphasen [STR/GLA1997] folgend ein CaO/H₂O-Verhältnis von 1,1 verwendet. In [REV/ADE1997] werden für die selben drei diskreten Phasen deutlich höhere und jeweils unterschiedliche CaO/H₂O-Verhältnis angenommen. Gleichwohl stimmen die Löslichkeitskonstanten für alle drei Modelle nahezu überein. Dies liegt daran, dass die Wasseraktivität in den betrachteten Systemen zumeist nahe 1 ist und somit nicht wesentlich auf die Löslichkeitskonstante einwirkt. Der Wassergehalt ist jedoch von Bedeutung für die Ermittlung des Verbrauchs von Wasser durch die Bildung der C-S-H-Phasen. Eine Fehlbestimmung des Wasserverbrauchs führt unweigerlich zu einer Fehlbestimmung der Konzentrationen der Lösungsinhaltsstoffe im betrachteten System.

Der reale Wassergehalt der C-S-H-Phasen ist nicht exakt zu bestimmen. Er ist jedoch sicherlich höher als in den kristallinen Phasen Tobermorit und Jennit. Nach [TAY1964] und [LOC2000] beträgt das CaO/H₂O-Verhältnis in der CSH(I)-Phase ungefähr zwei. Dieser Wert wird vorläufig für die Modellierung der drei diskreten Modellphasen in THEREDA übernommen. Die Stöchiometrie der drei Modellphasen lautet somit:

- $0,8\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2\cdot 1,6\text{H}_2\text{O}$
- $1,1\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2\cdot 2,2\text{H}_2\text{O}$
- $1,8\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2\cdot 3,6\text{H}_2\text{O}$

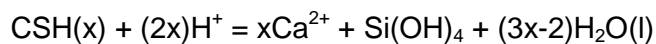
⁹⁸ Vor dem Hintergrund der Diskussion über den Kenntnisstand der C-H-S-Phasen, deren Zusammensetzung, Bildungsbedingungen und anderer Eigenschaften, aber auch angesichts der erheblichen Vereinfachungen, welche bei den Modellrechnungen zu großmaßstäblichen Realsystemen gemacht werden müssen, sind genauere Aussagen nicht zu erreichen – wohl aber auch nicht notwendig. Für die modellhafte Beschreibung einzelner, wohldefinierter Experimente ist dies jedoch nicht ausreichend und es besteht ggf. weiterer Untersuchungsbedarf.

Die Löslichkeitskonstanten dieser drei Modellphasen wurden in Anlehnung an das Modell von [REA1992] ermittelt. Da die Parametrisierung nach [REA1992] keine Ca/Si-Verhältnisse in der Festphase kleiner als 0,88 erlaubt (vgl. Kapitel 8.7.6), wurde eine abgewandelte Parametrisierung verwendet. Dazu wurden mittels der Gleichungen aus [REA1992] die Löslichkeitskonstante für die Verhältnisse von Ca/Si_{C-S-H} im Bereich von 1 bis 2,5 in Schritten von 0,1 ermittelt und der sich ergebende Verlauf mit einer quadratischen Gleichung parametrisiert. Diese Werte und die Näherung sind in Abb. 8.124 dargestellt. Umgerechnet auf die Basisspezies in THEREDA ergibt sich folgende Gleichung:

$$\log K_{L,C-S-H(x)} = 1,8229 \cdot x^2 + 16,864 \cdot x - 3,93138$$

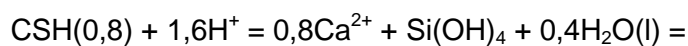
mit $x = \text{Ca/Si}_{C-S-H}$.

Die allgemeine Lösungsreaktion der C-S-H-Phasen lautet somit:



Die Lösungsreaktionen und Löslichkeitskonstanten für die drei Modellphasen in THEREDA ergeben sich somit zu:

CSH(0.8)



$$\log K_{L(25)}\text{CSH}(0,8) = 10,73 \pm 1,00$$

CSH(1.1)



$$\log K_{L(25)}\text{CSH}(1,1) = 16,82 \pm 1,00$$

CSH(1.8)



$$\log K_{L(25)}\text{CSH}(1,8) = 32,33 \pm 1,00$$

Diese Löslichkeitskonstanten stimmen nach Umrechnung auf die entsprechenden Basisspezies gut mit unterschiedlichen Literaturangaben überein (z. B. [HÖG2001], [REV/ADE1997]).

Im Vergleich zur Parametrisierung nach [REA1992] sind in Abb. 8.124 Ionenaktivitätsprodukte dargestellt, welche mit THEREDA-Basisdaten für aquatische Spezies aus experimentellen Ergebnissen berechnet wurden. Verwendet wurden über 240 Einzelergebnisse aus insgesamt 11 Studien (Tab. 8.149). Es zeigt sich, dass die Parametrisierung der aquatischen Spezies von THEREDA die Parametrisierung nach [REA1992] gut beschreibt.

Tab. 8.149 Quellen für experimentelle Daten zur Berechnung der Löslichkeit der C-S-H-Phase

Quelle	T [°C]	Typ Versuch (Anzahl)	Bemerkung
[ROL/ERV1940]	30	Fällung (5)	Daten aus [WAL/SAV2007]
[TAY1950]	17	Fällung (19)	Daten aus [BER1990]
[FUJ/KON1981]	30	Löslichkeit (32)	
[FUJ/KON1983]	30	Löslichkeit (12)	Daten aus [WAL/SAV2007]
[SUZ/NIS1985]	20	Fällung (14)	
[ATK/GOU1987]	25	Löslichkeit (6)	Daten aus [WAL/SAV2007]
[ATK/GLA1992b]	25	Löslichkeit (3)	
[GLA/TYR1998]	25	Löslichkeit (28)	NaCl oder MgSO ₄ anwesend.
[HAR/MAN2002]	~20	Löslichkeit (87)	
[BAU/KEL2004]	25	Löslichkeit (1)	
[WAL/SAV2007]	20 – 25	Fällung (36)	

In Abb. 8.125 sind die gleichen Daten aufgetragen, jedoch wurde bei der Berechnung der Ionenaktivitätsprodukte die Ausfällung von Festphasen zugelassen. Erwartungsgemäß kommen nun die Datenpunkte, bei denen eine Ausfällung einer C-S-H-Phase zu verzeichnen ist, auf oder nahe der Kurve nach [REA1992] zu liegen. Nahezu alle

Datensätze, für die mit den THEREDA-Basisdaten der aquatischen Spezies keine Sättigung einer Festphase berechnet wurde, kommen unterhalb derselben Kurve zu liegen. Diese Beobachtungen treffen für den gesamten Verlauf der Kurve zu und nicht nur in der Nähe der drei Stützstellen für die Ca/Si-Verhältnisse in der C-S-H-Phase von 0,8, 1,1 und 1,8. Zudem ist zu erwähnen, dass die drei ausgefallten C-S-H-Phasen drei unterschiedliche Bereiche aufspannen, die sich um die jeweils zugehörigen Stützstellen anordnen

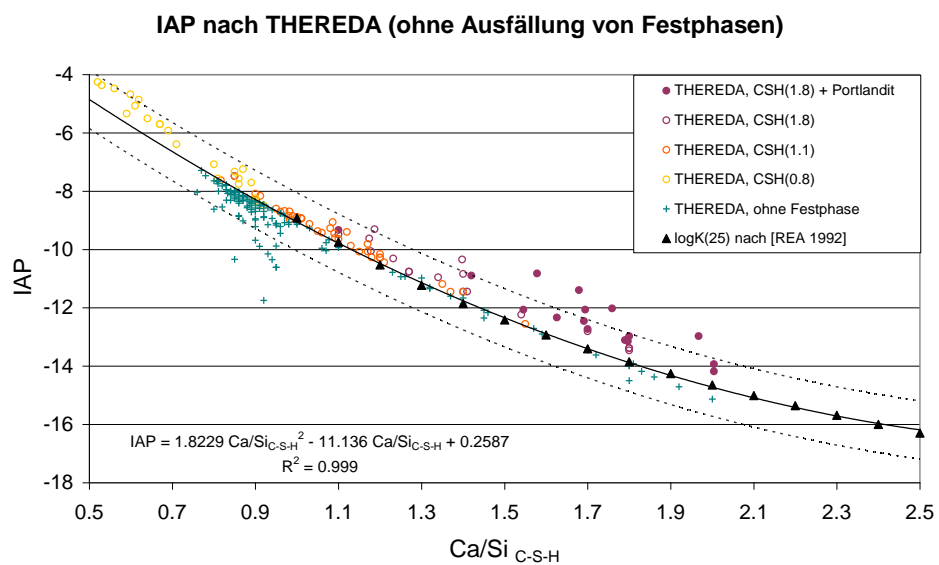


Abb. 8.124 Abhängigkeit des IAP vom Verhältnis Ca/Si in der C-S-H-Phase. Die schwarzen Symbole beschreiben die Abhängigkeit der Löslichkeitskonstante vom Ca/Si-Verhältnis in der C-S-H Phase nach [REA1992]. Die gestrichelten Linien beschreiben die Variation der Löslichkeitskonstante nach [REA1992] um ± 1 . Die farbigen Symbole beschreiben Ionenaktivitätsprodukte, welche mittels der THEREDA-Basisdaten für aquatische Spezies aus experimentellen Ergebnissen berechnet wurden, die angegebene Festphasen bezeichnen die am stärksten übersättigten Phasen (siehe Text für detailliertere Beschreibung)

Dies zeigt deutlich, dass die Beschreibung der C-S-H-Phasen trotz ihrer variablen Zusammensetzung und dem inkongruenten Löslichkeitsverhalten mit nur drei diskreten Modellphasen gut möglich ist. Diverse Ausreißer und die Überlappungsbereiche der einzelnen C-S-H-Domänen zeigen aber auch die Gefahr von Ungenauigkeiten. Vor dem Hintergrund der stark streuenden experimentellen Daten sind diese Ungenauig-

keiten jedoch tolerierbar. Aus der Abb. 8.124 ist ersichtlich, dass für diese Parametrisierung die Annahme eines Fehlers von ± 1 für die Löslichkeitskonstante der C-S-H-Phasen fast die gesamte Streuung der Daten umfasst.

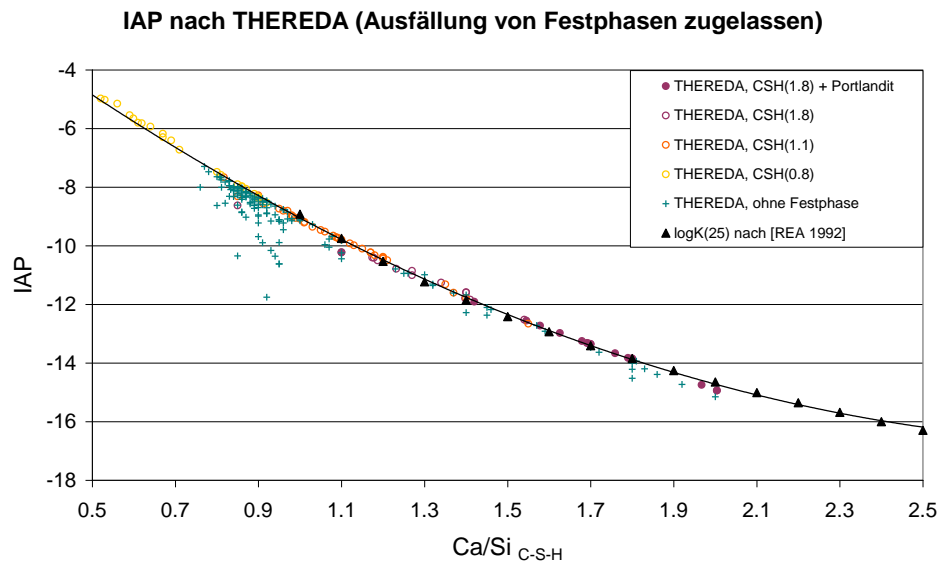


Abb. 8.125 Abhängigkeit des IAP vom Verhältnis Ca/Si in der C-S-H-Phase. Die Darstellung entspricht derjenigen in Abb. 8.124, jedoch wurde bei der Berechnung des Ionenaktivitätsproduktes die mögliche Ausfällung der drei Modellphasen berücksichtigt (siehe Text für detailliertere Beschreibung)

8.7.8.3 C_2AH_8 Hydroxido-AFm

Die Löslichkeit der Dicalciumaluminat-Phase C_2AH_8 wurde eingehend in [WOL/MAC1968] und in [DAN/EIC1953] bei 21 °C bzw. 20 °C untersucht (siehe Tab. 8.150). Die für THEREDA ermittelte Löslichkeitskonstante von $\log K_L = 14.41 \pm 0.16$ basiert auf diesen experimentellen Daten, wobei insgesamt fünf Messungen angenommen wurden, da das resultierende Ca/Al-Verhältnis in der Lösung deutlich zu hoch war. Der Wert stimmt nach der Umrechnung auf die entsprechenden Basisspezies mit $-13,58 \pm 0,16$ sehr gut mit den Löslichkeitskonstanten aus [REA1992] und [MAT2007] mit $-13,75 \pm 0,70$ bzw. $-13,56$ überein. Die in [REA1992] zusätzlich verwendeten experimentellen Ergebnisse aus [JON1939] und [JON1944] wirken sich kaum auf die dort ermittelte mittlere Löslichkeitskonstante sondern im Wesentlichen nur auf die Bandbreite aus.

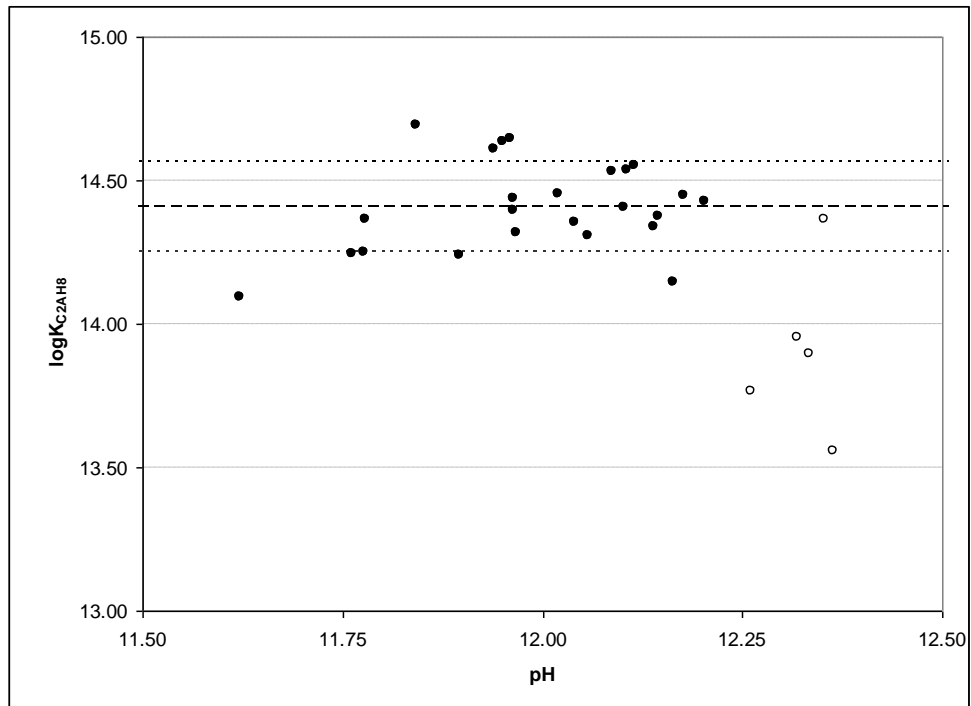
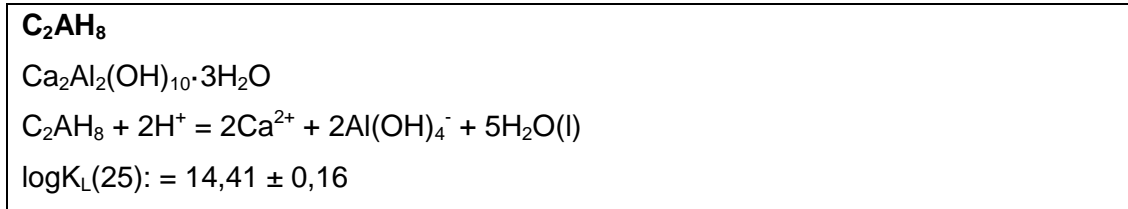


Abb. 8.126 Abhängigkeit der Löslichkeitskonstante (dargestellt als $\log K_L$) von C_2AH_8 vom pH-Wert der Lösung (gefüllte Symbole = zur Herleitung von $\log K_L$ verwendete Datensätze)

Tab. 8.150 Quellen für experimentelle Daten zur Löslichkeit von C_2AH_8

Quelle	Temperatur in °C	Typ Versuch (Anzahl)	Bemerkung
[WOL/MAC1968]	21	Löslichkeit (12)	Anfänglicher Feststoff mit geringfügig abweichender Stöchiometrie
[DAN/EIC1953]	20	Fällung (17)	Unterschiedliche Ausgangslösungen und Feststoffe



8.7.8.4 C_4AH_{13} Hydroxido-AFm

Die Datengrundlage für die Bestimmung der Löslichkeitskonstanten für C_4AH_{13} ist relativ groß (siehe Tab. 8.151). Abgesehen von zwei Messungen aus [HOB2001], in denen

keine Festphasen gefunden wurden, wurden alle Messungen verwendet. Die für THEREDA resultierende Löslichkeitskonstante von $\log K_L = 57,99 \pm 0,74$ weist eine verhältnismäßig geringe Bandbreite auf. Der Wert kann (vorerst) als relativ gesichert angenommen werden. Nach Umrechnung auf die in [REA1990] und [MAT2007] verwendeten Basisspezies ergibt sich ein Wert von $-25,99 \pm 0,74$. Der Wert aus [MAT2007] ist mit $-25,40$ etwas höher. Dies ist nach [MAT2007] auf die dort berücksichtigten Werte von [HOB2001] zurückzuführen, was jedoch mit der vorliegenden Untersuchung nicht bestätigt werden kann. Der auf thermochemischen Daten beruhende Wert aus [REA1990] ist mit $-27,49$ höher als der Wert in THEREDA. Daher besteht weiterer Untersuchungsbedarf zum Wassergehalt des Tetracalcumaluminathydrat, in dem z. T. der Grund für die Unterschiede vermutet wird.

Tab. 8.151 Quellen für experimentelle Daten zur Berechnung der Löslichkeit von C_4AH_{13}

Quelle	Temperatur in °C	Typ Versuch (Anzahl)	Bemerkung
[WOL/MAC1968]	21	Löslichkeit (7)	Anfänglicher Feststoff mit geringfügig abweichender Stöchiometrie
[DAN/EIC1953]	20	Fällung (4)	Beteiligte Bodenkörper nicht sicher
[ATK/MAC1991]	25	Löslichkeit (8)	Hydrogranat in Spuren anwesend
[HOB2001]	25	Löslichkeit/Fällung (3/3)	teilweise Hydrogranat, Portlandit und Gibbsit anwesend
[MAT2007]	25	Fällung (4)	Hydrogranat und teilw. Portlandit anwesend

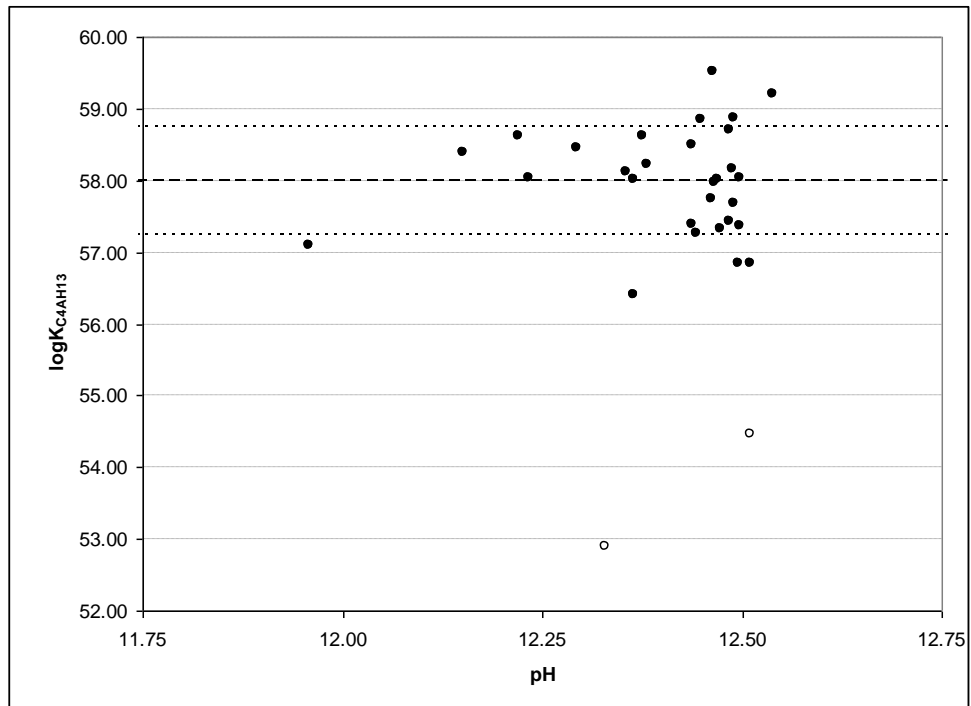
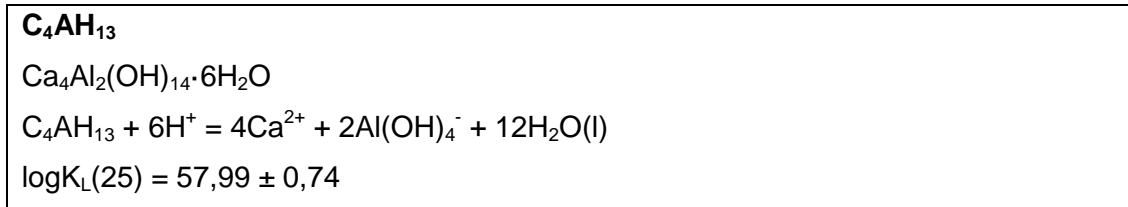


Abb. 8.127 Abhängigkeit der Löslichkeitskonstante (dargestellt als $\log K_L$) von C_4AH_{13} vom pH-Wert der Lösung (gefüllte Symbole = zur Herleitung von $\log K_L$ verwendete Datensätze)



8.7.8.5 Monosulfat

Nach Untersuchungen an reinem Monosulfat schließen [ATK/GLA1992] aufgrund des Ca/Al-Verhältnisses im Eluat auf ein annähernd kongruentes Lösungsverhalten. Die Sulfatkonzentration war in diesen Versuchen jedoch sehr gering. Es konnte neben Monosulfat auch Ettringit nachgewiesen werden. Möglicherweise wird also die Sulfatkonzentration durch die Ausfällung des thermodynamisch stabileren und sulfatreicheren Ettringit bestimmt. Nach [MAT2007] löst sich Monosulfat annähernd kongruent bezüglich dem Verhältnis Ca/Al. Die korrespondierende Sulfatkonzentration ist jedoch deutlich zu gering; auch in den Experimenten von [MAT2007] trat neben Monosulfat stets Ettringit auf. Eine einfache Löslichkeitskonstante ist demnach streng genommen nicht

gerechtfertigt. Es wird in Anlehnung an [ATK/GLA1992] und [MAT2007] dennoch ein einfacher $\log K_L$ -Wert zur Beschreibung der Löslichkeit des Monosulfats bestimmt.

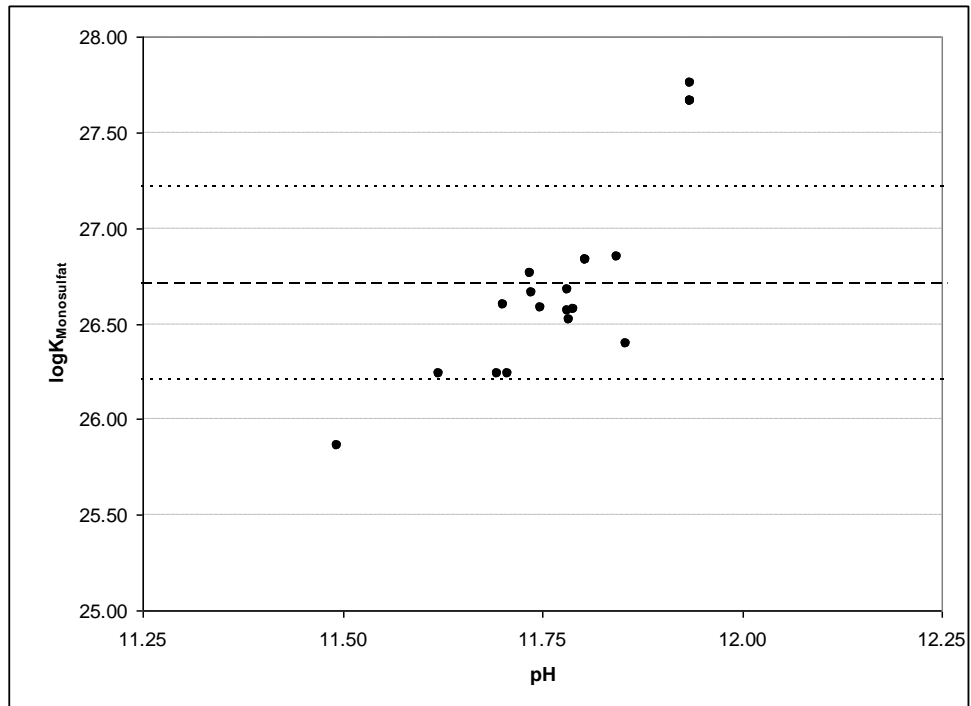


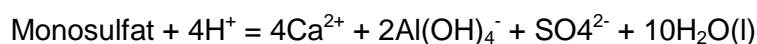
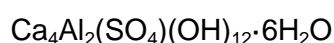
Abb. 8.128 Abhängigkeit der Löslichkeitskonstante (dargestellt als $\log K_L$) von Monosulfat vom pH-Wert der Lösung

Die auf Basis aller in Tab. 8.152 aufgeführten Quellen ermittelte Löslichkeitskonstante für Monosulfat beträgt $26.71 \pm 0,50$. Durch Umrechnung der Basisspezies ergibt sich $\log K_L = -29,27 \pm 0,50$. Das stimmt sowohl mit dem Wert in [REA1992] von $-29,25 \pm 0,50$ als auch dem Wert in [MAT2007] von $-29,26$ annähernd überein. Die in THEREDA verwendete Löslichkeitskonstante ist somit unter der Annahme einer kongruenten Löslichkeit als qualitativ gut einzustufen.

Tab. 8.152 Quellen für experimentelle Daten zur Löslichkeit von Monosulfat

Quelle	Temperatur in °C	Typ Versuch (Anzahl)	Bemerkung
[ZHA/ZHO1980]	25	Löslichkeit (1)	Keine Angabe von pH oder OH ⁻
[ATK/MAC1991]	25	Löslichkeit (7)	teilweise Spuren von Ettringit
[ATK/GLA1992]	25	Löslichkeit (2)	Spuren von Ettringit
[GLA/TYR1998]	25	Löslichkeit (1)	Ettringit und Hydrogranat anwesend
[BAU/KEL2004]	25	Löslichkeit (1)	Spuren von Ettringit
[MAT2007]	25	Fällung, Löslichkeit (4 + 2)	Ettringit anwesend

Monosulfat



$$\log K_L(25) = 26,71 \pm 0,50$$

8.7.8.6 Monocarbonat

Es wurden in fünf Literaturstellen experimentelle Daten zur Löslichkeit von Monocarbonat bei ca. 25 °C mit insgesamt 14 Einzelexperimenten gefunden (siehe Tab. 8.153). Dabei sind die Angaben in [ZHA/ZHO1980] als eher unzuverlässig einzustufen und werden daher für die Auswertung nicht berücksichtigt. Auch die Messreihen aus [CAR/BER1960] werden ausgenommen, da sie vom Trend der anderen Messreihen deutlich abweichen und ihre Zuverlässigkeit nicht so hoch einzustufen ist, wie die der neueren Experimente. Die Carbonatkonzentration ist meist nahe der oder unterhalb der Nachweisgrenze. Um die Berechnung von Löslichkeitskonstanten zu ermöglichen, wird daher ein Gleichgewicht der Lösung mit Calcit angenommen, welches in den meisten Experimenten in Spuren nachgewiesen wurde.

Die für THEREDA ermittelte Löslichkeitskonstante beträgt $\log K_L = 24,59 \pm 0,52$. In [MAT2007] wird eine Löslichkeitskonstante von $\log K_L = -31,47$ angegeben. Mit den Basisdaten von THEREDA ergibt sich nach Umrechnung auf die Basisspezies von [MAT2007] $\log K_L = -31,39 \pm 0,52$. Die Übereinstimmung ist somit sehr gut. Die in THEREDA verwendete Löslichkeitskonstante ist somit als qualitativ gut einzustufen.

Tab. 8.153 Quellen für experimentelle Daten zur Löslichkeit von Monocarbonat

Quelle	Temperatur in °C	Typ Versuch (Anzahl)	Bemerkung
[CAR/BER1960]	25	Löslichkeit (4)	Keine Angabe von pH oder OH ⁻ , Calcit anwesend
[ZHA/ZHO1980]	25	Löslichkeit (1)	Keine Angabe von pH oder OH ⁻
[DAM/STR1994]	25	Löslichkeit (1)	
[HOB2001]	25	Löslichkeit/Fällung (3/3)	Calcit anwesend
[MAT2007]	25	Löslichkeit (2)	Calcit anwesend

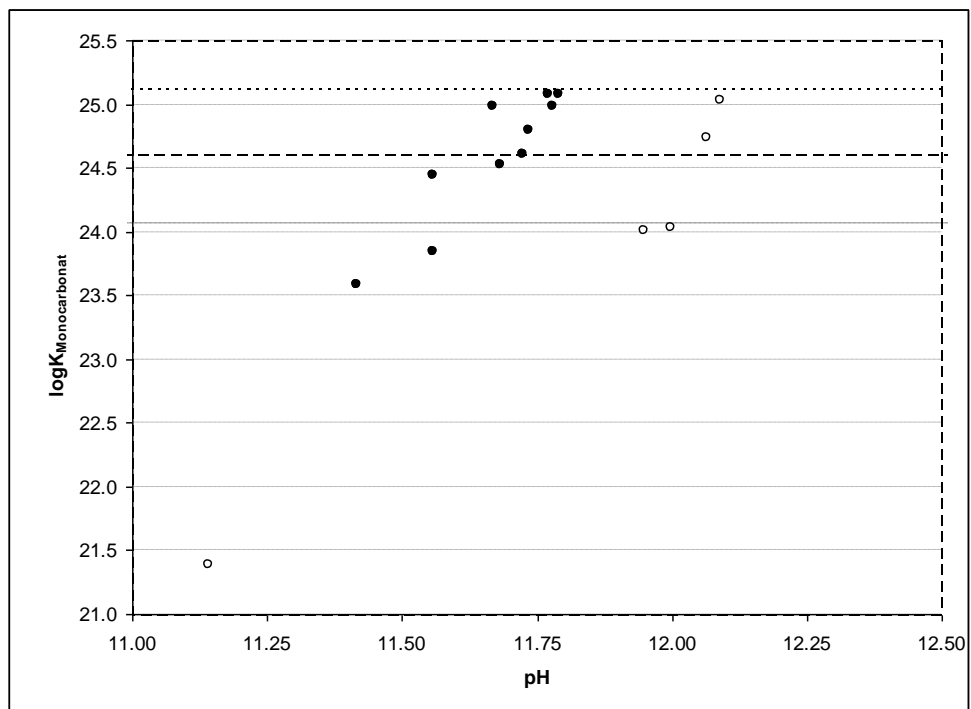
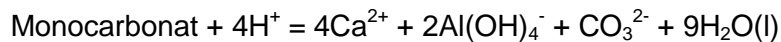
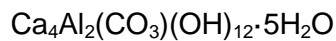


Abb. 8.129 Abhängigkeit der Löslichkeitskonstante (dargestellt als $\log K_L$) von Monocarbonat vom pH-Wert der Lösung (gefüllte Symbole = zur Herleitung von $\log K_L$ verwendete Datensätze)

Monocarbonat

$$\log K_{\text{L}}(25) = 24,59 \pm 0,52$$

8.7.8.7 Hemicarbonat

Die Löslichkeit von Hemicarbonat wird in [MAT2007] als stark inkongruent beschrieben. Dennoch wird eine provisorische Löslichkeitskonstante berechnet. Die experimentellen Daten zur Löslichkeit von Hemicarbonat wurden den drei Quellen [DAM/STR1994], [HOB2001] und [MAT2007] entnommen (siehe Tab. 8.154). Für die Ermittlung der Aktivitäten wurde die Carbonatkonzentration in Lösung ein Gleichgewicht mit Monocarbonat unterstellt, das in den meisten Experimenten ebenfalls beobachtet wurde. Zwei Messreihen führen zu deutlich abweichenden Werten. Sie wurden bei der Ermittlung des Mittelwertes ausgenommen. Es ergibt sich so für THEREDA eine Löslichkeitskonstante von $\log K_{\text{L}} = 41,09 \pm 0,61$. Für die Berechnung der Bandbreite wurden alle Messreihen verwendet, um der aufgrund der vermutlich inkongruenten Löslichkeit unsichereren Datenlage gerecht zu werden. Die Übereinstimmung mit dem in [MAT2007] publizierten Wert von -29,13 ist auf die entsprechenden Basisspezies umgerechnet mit $-28,89 \pm 0,61$ gut.

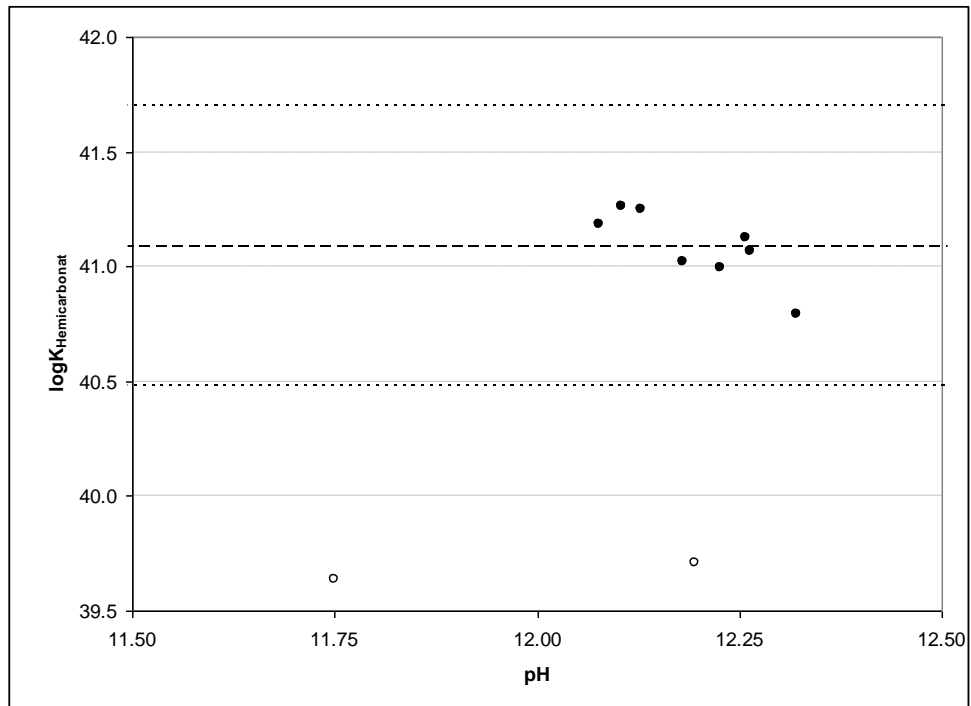
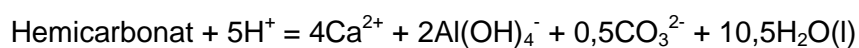
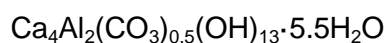


Abb. 8.130 Abhängigkeit der Löslichkeitskonstante (dargestellt als $\log K_L$) von Hemisulfat vom pH-Wert der Lösung (gefüllte Symbole = zur Herleitung von $\log K_L$ verwendete Datensätze)

Tab. 8.154 Quellen für experimentelle Daten zur Löslichkeit von Hemicarbonat

Quelle	Temperatur in °C	Typ Versuch (Anzahl)	Bemerkung
[DAM/STR1994]	25	Löslichkeit (1)	
[HOB2001]	25	Löslichkeit, Fällung (2 + 2)	Teilweise Calcit anwesend
[MAT2007]	25	Löslichkeit, Fällung (3 + 2)	Teilweise Monocarbonat anwesend

Hemicarbonat



$$\log K_L(25) = 41,09 \pm 0,61$$

8.7.8.8 Friedelsches Salz

Durch [NAC/MOS1936b] wurde die Löslichkeit von Friedelschem Salz untersucht. Kongruentes Löslichkeitsverhalten kann aufgrund der Experimente nicht sicher belegt werden. Es wurden jedoch auch keine anderen Bodenkörper gefunden. Auch [BIR/GLA1998] kommen zu keinem eindeutigen Entscheid über die Kongruenz des Lösungsverhaltens. Es wird jedoch von einem eher kongruenten Verhalten ausgegangen und dementsprechend eine Löslichkeitskonstante berechnet. Die Quellen mit den verwendeten Löslichkeitsexperimenten sind in Tab. 8.155 aufgelistet. Die resultierende Löslichkeitskonstante für THEREDA beträgt $28,66 \pm 0,49$.

Tab. 8.155 Quellen für experimentelle Daten zur Löslichkeit von Ettringit

Quelle	Temperatur in °C	Typ Versuch (Anzahl)	Bemerkung
[NAC/MOS1936b]	30	Löslichkeit (20)	Teilweise Hydrogranat anwesend
[ZHA/ZHO1980]	25	Löslichkeit (1)	Keine Angabe von pH oder OH ⁻
[MAC/GLA1996]	20±2	Fällung (5)	Umwandlung von Hydrogranat durch CaCl ₂ -Lösung, Portlandit anwesend
[BIR/GLA1998]	ca. 20	Löslichkeit (5)	Nahezu kongruente Löslichkeit
[BOT/BRO2003]	23±1	Löslichkeit (1)	

Bei Friedelschem Salz zeigt sich die z. T. eher geringe Qualität der im Datensatz von [REA1992] verwendeten Löslichkeitsdaten. Die Löslichkeitskonstante wurde dort aus den Angaben von [ZHA/ZHO1980] berechnet und ergab einen Wert von $\log K_L = 31,62$. In [ZHA/ZHO1980] ist jedoch nur das Ergebnis eines Experiments wiedergegeben und die Güte des Experiments bzw. der Konzentrationsbestimmungen kann nicht eindeutig beurteilt werden. Aus ihren eigenen Experimenten berechnen [BIR/GLA1998] eine Löslichkeitskonstante von $\log K_L = 27,10$. Dabei machen sie jedoch keine Angaben über das verwendete Aktivitätsmodell und die zugrunde liegenden thermodynamischen Daten der aquatischen Spezies. Auf Basis der experimentellen Daten von [BIR/GLA1998] ergibt sich nach Umrechnung für THEREDA eine Löslichkeitskonstante von $\log K_L = 28,54 \pm 0,17$ für diese 5 Experimente. Unter Verwendung der Basisspezies von THEREDA ergibt sich für den Datensatz aus [ZHA/ZHO1980] eine Löslichkeitskonstan-

te von $\log K_L = 24,34$. Letzterer wurde aufgrund der großen Abweichung bei der Herleitung der Löslichkeitskonstanten für die THEREDA-Datenbank nicht berücksichtigt.

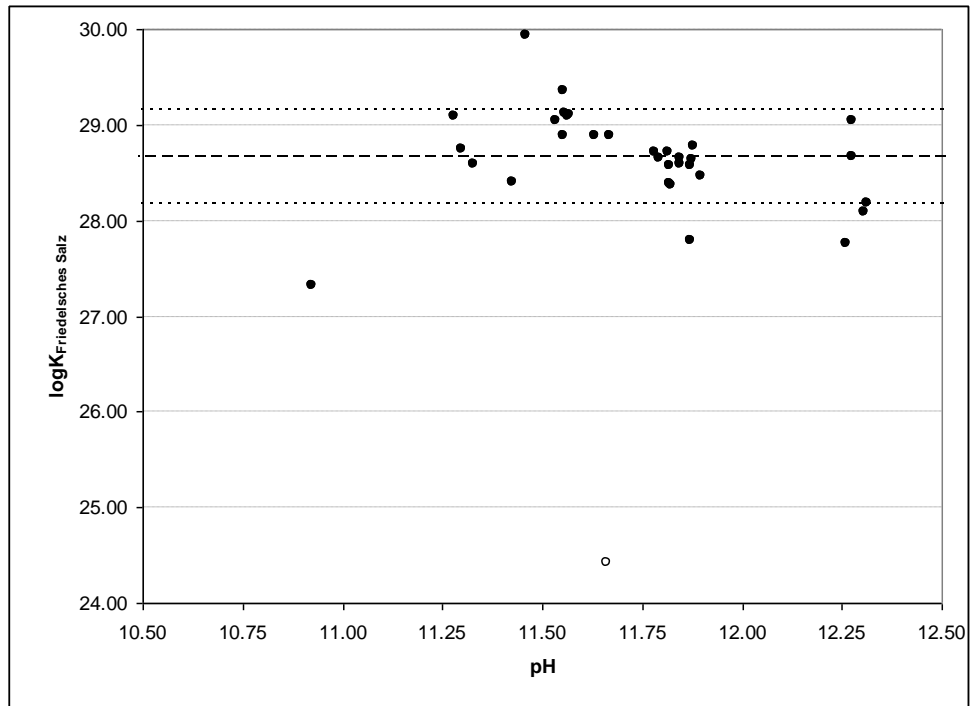


Abb. 8.131 Abhängigkeit der Löslichkeitskonstante (dargestellt als $\log K_L$) von Friedelschem Salz vom pH-Wert der Lösung (gefüllte Symbole = zur Herleitung von $\log K_L$ verwendete Datensätze)

Friedelsches Salz
 $\text{Ca}_4\text{Al}_2(\text{Cl})_2(\text{OH})_{12} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
 Friedelsches Salz + 4H^+ = 4Ca^{2+} + $2\text{Al}(\text{OH})_4^-$ + 2Cl^- + $8\text{H}_2\text{O}(\text{l})$
 $\log K_L(25) = 28,66 \pm 0,49$

8.7.8.9 Kuzelsches Salz

Es wurde mit [GLA/KIN1999] nur ein Löslichkeitsexperiment für Kuzelsches Salz gefunden. Die dort aufgeführten drei Datensätze stellen unterschiedliche Stadien des gleichen Löslichkeitsexperiments dar. Nach [GLA/KIN1999] löst sich Kuzelsches Salz stark inkongruent und nur der erste Datensatz gäbe einen verlässlichen Hinweis auf die Löslichkeit von Kuzelschem Salz. Die Auswertung der Daten zeigt, dass auch die zweite Messung sehr ähnlich der ersten ist. Daher werden die ersten beiden Messun-

gen zur Berechnung der Löslichkeitskonstanten verwendet. Es ergibt sich so ein Wert von $27,13 \pm 0,56$. Weiterer Untersuchungsbedarf ist aufgrund der sehr geringen Datenmenge gegeben.

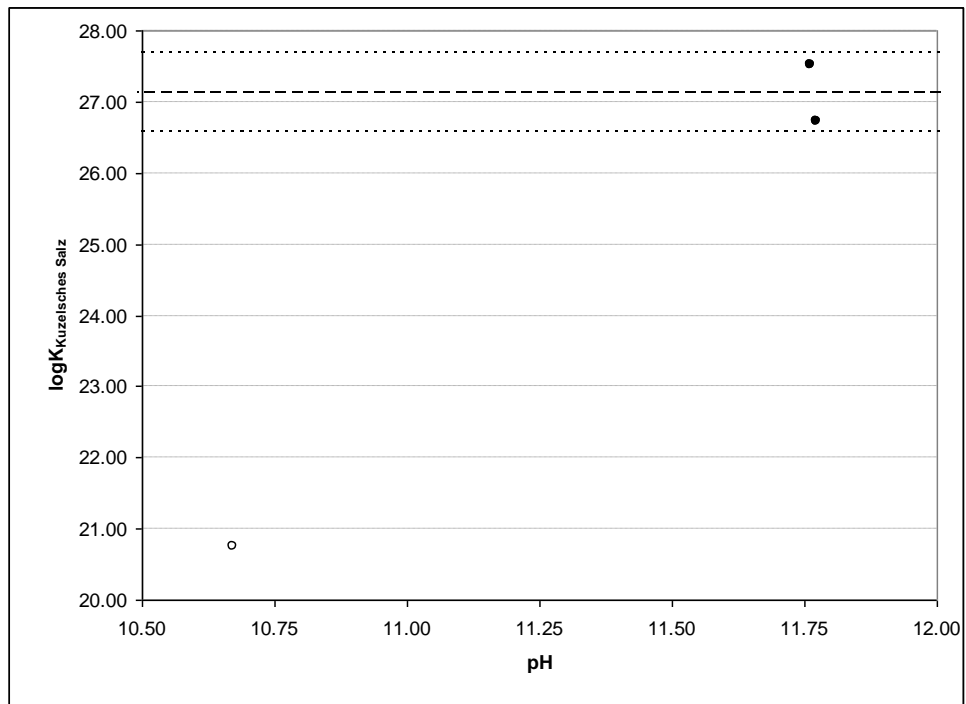
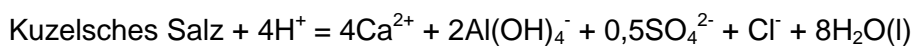
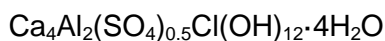


Abb. 8.132 Abhängigkeit der Löslichkeitskonstante (dargestellt als $\log K_L$) von Kuzelschem Salz vom pH-Wert der Lösung (gefüllte Symbole = zur Herleitung von $\log K_L$ verwendete Datensätze)

Kuzelsches Salz



$$\log K_L(25) = 27,13 \pm 0,56$$

8.7.8.10 Strätlingit

Es existieren nur wenige Untersuchungen zu Strätlingit. Die Quellen für experimentelle Daten zur Löslichkeit von Strätlingit bei ca. 20 bzw. 25 °C sind in Tab. 8.156 zusammengestellt. Die Si-Konzentrationen, welche in den Löslichkeitsexperimenten gemessen wurden, sind stets zu niedrig. In [BEN/REA1992] werden hierzu drei mögliche Gründe angeführt: (a) inkongruente Löslichkeit, (b) Verunreinigung durch eine zusätzliche Festphase oder (c) eine andere Si-haltige Phase fällt aus der Lösung aus. Die An-

wesenheit von geringen Mengen Si-haltigem Hydrogranat weist auf die Hypothese (b) hin. Andererseits gibt es Hinweise auf die Bildung eines „CASH-Gels“. Auch in den neuen Untersuchungen von [MAT2007] werden Probleme mit der Reproduzierbarkeit der experimentellen Ergebnisse erwähnt. Somit ist für Strätlingit die ermittelte Löslichkeitskonstante nur als vorläufiger Wert anzusehen. Es besteht weiterer Untersuchungsbedarf.

Tab. 8.156 Quellen für experimentelle Daten zur Löslichkeit von Strätlingit

Quelle	Temperatur in °C	Typ Versuch (Anzahl)	Bemerkung
[TUR1964]	~20	Löslichkeit (1)	Inkongruente Löslichkeit
[ATK/GLA1992]	25	Löslichkeit (2)	Si-haltiger Hydrogranat und ein C-A-S-H Gel scheinen anwesend zu sein
[BEN/REA1992]	25	Löslichkeit (8)	Si-haltiger Hydrogranat anwesend
[MAT2007]	25	Löslichkeit (9)	C-S-H-Phase fraglich

Die experimentellen Daten zur Bestimmung der Löslichkeitskonstanten von Strätlingit stammen im Wesentlichen aus den Arbeiten von [BEN/REA1992] und [MAT2007]. Hinzu kommen noch insgesamt drei Lösungszusammensetzungen aus [ATK/GLA1992] und [TUR1964]. Letzterer wird jedoch aufgrund der geringen Zuverlässigkeit der Daten nicht verwendet. Aus dem Datensatz von [BEN/REA1992] wird den Autoren folgend der letzte Datensatz als Ausreißer ausgenommen. Jedoch zeigt auch der vorletzte Datensatz aus [BEN/REA1992] eine von den anderen Messungen deutlich abweichende Löslichkeitskonstante und wird ebenfalls ausgenommen. Der aus den verbleibenden Datensätzen für THEREDA abgeleitete Wert beträgt $\log K_L = 3,97 \pm 0,31$. Umgerechnet auf die Basisspezies nach [MAT2007] ergibt sich ein Wert von $19,82 \pm 0,31$, was relativ gut mit dem Wert von 19,70 aus [MAT2007] übereinstimmt. Auch die Übereinstimmung zur Löslichkeitskonstanten aus [BEN/REA1992] von $49,16 \pm 0,80$ ist mit umgerechnet 49,77 gut.

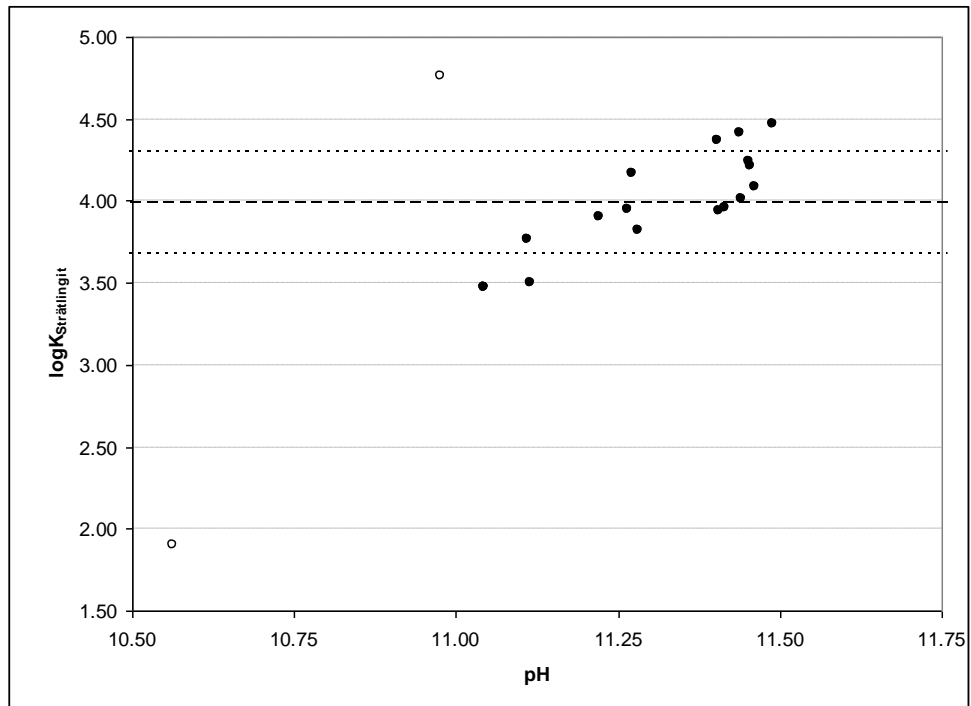
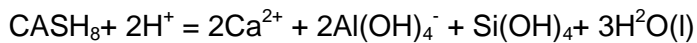
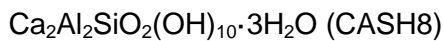


Abb. 8.133 Abhängigkeit der Löslichkeitskonstante (dargestellt als $\log K_L$) von Strätlingit vom pH-Wert der Lösung (gefüllte Symbole = zur Herleitung von $\log K_L$ Ettringit verwendete Datensätze)

Strätlingit



$$\log K_L(25) = 3,97 \pm 0,31$$

8.7.8.11 Ettringit

Für Ettringit existieren zahlreiche Löslichkeitsexperimente in unterschiedlichen wässrigen Lösungen (siehe Tab. 8.157). Löslichkeitsversuche von [BEN/REA1992] in reinem Wasser ergaben einen Hinweis auf kongruente Löslichkeit. Auch Spuren von Calcit in einigen Versuchen scheinen das Löslichkeitsverhalten nicht zu beeinflussen. Hingegen bemerken [LEA1956] und [TUR1964], dass Ettringit nur bei Überschuss von CaO und Gips kongruente Löslichkeit zeigt. Nach [GLA/TYR1998] ist die Löslichkeit von Ettringit weitgehend kongruent. In NaCl-Lösung nimmt die Löslichkeit zu; sie weist aber mit relativ erhöhten Ca-Gehalten eher auf inkongruentes Löslichkeitsverhalten hin. Die Aufnahme von Natrium oder Chlor in Ettringit ist sehr gering. In ihren Untersuchungen fanden [WAR/REA1994] systematische Abweichungen beim Verhältnis von pH zu

$\log K_L$ ab einem pH-Wert größer 13. Dies kann eventuell mit fehlenden oder falschen Wechselwirkungskoeffizienten, insbesondere für Aluminium, zusammenhängen, oder auf einen Austausch von OH^- gegen SO_4^{2-} im Ettringit hinweisen. Eine andere Erklärung geben [HAM/BAL1981], nach denen es mit steigendem pH-Wert und steigender Sulfatkonzentration zu Fehlordnungen in der Struktur kommt.

Unter Verwendung der experimentellen Daten aus der Literatur ergibt sich für die THEREDA-Datenbank eine Löslichkeitskonstante von $\log K_L = 11,47 \pm 0,52$. Dabei wurden nicht nur in Analogie zu [WAR/REA1994] die Experimente mit einem pH-Wert größer als 13,2 ausgenommen, sondern auch verschiedene Experimente, in denen das Ca/Al-Verhältnis sehr hoch ist. Die Angaben von [TUR1964] wurden der geringen Verlässlichkeit wegen ebenfalls ausgeklammert. Ferner wurden die Daten von [MAC/BAR2004] aufgrund ihrer abweichende Temperaturbedingungen nicht verwendet. Einen Vergleich der vorhandenen und der verwendeten Daten geben die Abb. 8.134 und Abb. 8.135 wieder.

Die Löslichkeitskonstante für Ettringit aus dem Datensatz von [REA1992] von $\log K_L = -43,94 \pm 0,36$ basiert auf Angaben in älterer Literatur. Sie ist jedoch nicht sehr verschieden von Löslichkeitskonstanten, wie sie aus neueren Experimenten von [PER/PAL1999] und [WAR/REA1994] mit $\log K_L = -44,9 \pm 0,3$ bzw. $-44,91 \pm 0,64$ abgeleitet wurden. In beiden Fällen wurden die Experimente mit $\text{pH} > 13$ von den Berechnungen ausgenommen. Für diese Datensätze ergibt sich mit THEREDA umgerechnet auf die Basisspezies eine Löslichkeitskonstante von $\log K_L = -44,60 \pm 0,79$ bzw. $-44,56 \pm 0,48$. Die in THEREDA verwendete Löslichkeitskonstante ist daher als qualitativ gut einzustufen. Gleichwohl bleibt anzumerken, dass aus den Abbildungen eine deutliche Abhängigkeit von pH-Wert bzw. von der Salinität zu erkennen ist, deren Grund zu klären bleibt.

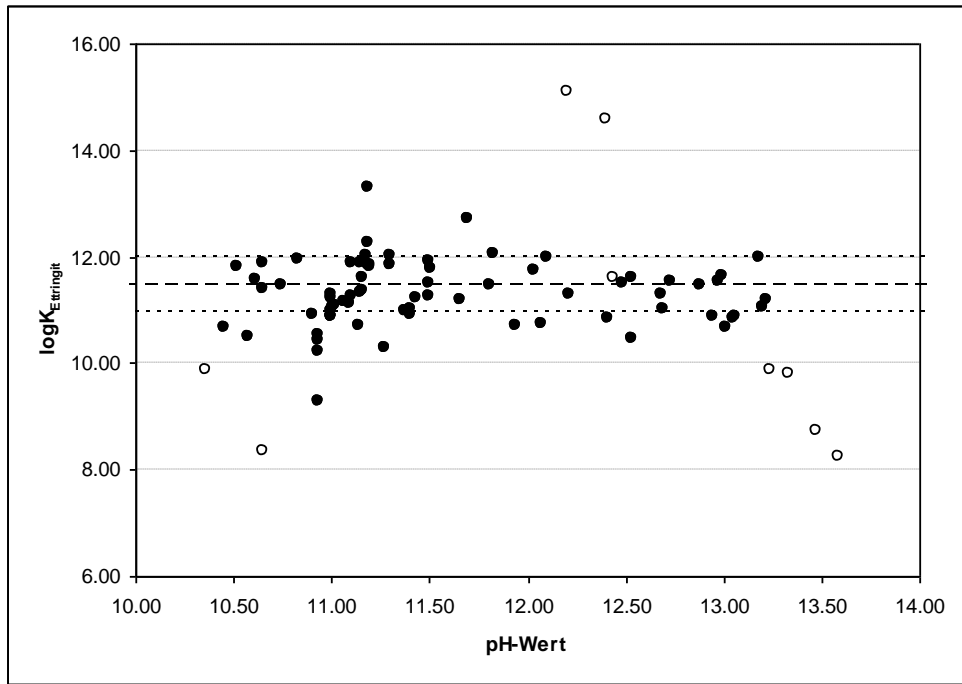


Abb. 8.134 Abhängigkeit der Löslichkeitskonstante (dargestellt als $\log K_L$) von Ettringit vom pH-Wert der Lösung (gefüllte Symbole = zur Herleitung von $\log K_L$ verwendete Datensätze)

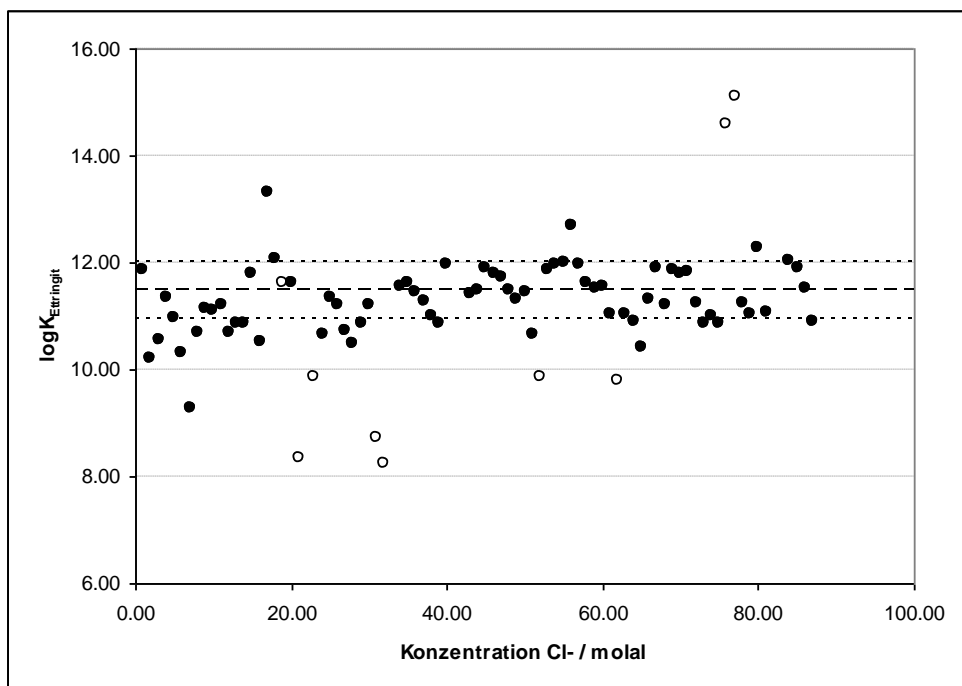
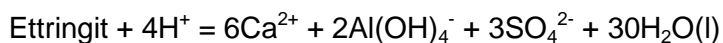
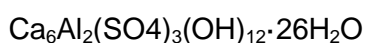


Abb. 8.135 Abhängigkeit der Löslichkeitskonstante von Ettringit (dargestellt als $\log K_L$) von der Cl-Konzentration in der Lösung (gefüllte Symbole = zur Herleitung von $\log K_L$ verwendete Datensätze)

Tab. 8.157 Quellen für experimentelle Daten zur Löslichkeit von Ettringit

Quelle	Temperatur in °C	Typ Versuch (Anzahl)	Bemerkung
[TUR1964]	25	Löslichkeit (1)	keine Angabe von pH oder OH ⁻
[ZHA/ZHO1980]	25	Löslichkeit (1)	keine Angabe von pH oder OH ⁻
[ATK/GLA1992]	25	Löslichkeit (1)	annähernd kongruente Löslichkeit
[BEN/REA1992]	25	Löslichkeit (8)	annähernd kongruente Löslichkeit, teilweise Calcit anwesend
[WAR/REA1994]	25	Löslichkeit (20) Fällung (20)	in unterschiedlich konzentrierten NaCl-Lösungen
[GLA/TYR1998]	25	Löslichkeit (4)	reiner Ettringit
[MYE/TRA1998]	25	Löslichkeit (10) Fällung (4)	Zeitreihen, bei frühen Zeitpunkten der Fällungsexperimente ist das Gleichgewicht fraglich
[PER/PAL1999]	25	Löslichkeit (6) Fällung (6)	geringe Mengen anderer Festphasen nicht ausgeschlossen
[BAU/KEL2004]	25	Löslichkeit (1)	vermutlich geringe Mengen CO ₂ anwesend
[MAC/BAR2004]	15/30	Löslichkeit (2)	Endglieder einer Serie von festen Lösungen mit Thaumazit
[MAT2007]	25	Fällung (3)	Phasen z.T. nicht bestimmt

Ettringit



$$\log K_L(25) = 11,47 \pm 0,52$$

8.7.8.12 Tricarbonat

Neben einem Experiment zur Löslichkeit von Tricarbonat aus [DAM/STR1994] existiert eine Serie neuerer Experimente aus [MAT2007]. Für die Experimente in [MAT2007] wird neben Tricarbonat auch Calcit als Festphase beschrieben. Bei der Berechnung der Aktivitäten wurde daher die Carbonatkonzentration in Lösung durch das Gleichge-

wicht mit Calcit berechnet. In Abb. 8.136 zeigt sich eine sehr deutliche pH-Abhängigkeit der Löslichkeitskonstanten. Der Datensatz von [DAM/STR1994] weicht von diesem Trend deutlich ab. Er wird dennoch für die Herleitung der Löslichkeitskonstanten berücksichtigt. Der Referenzwert wird durch den zusätzlichen Datensatz aus [DAM/STR1994] nur wenig verändert, jedoch wird die Bandbreite deutlich vergrößert. In Anbetracht der geringen Datengrundlage ist die Angabe einer größeren Bandbreite sinnvoll.

Für THEREDA resultiert aus den Daten von [MAT2007] eine Löslichkeitskonstante von $9,73 \pm 0,27$. Umgerechnet auf die Basisspezies aus [MAT2007] sind dies $-46,33 \pm 0,21$, was gut mit dem dort angegebenen Wert von $-46,50$ übereinstimmt. Wie in [MAT2007] dargelegt, kann dieser Wert jedoch nur als provisorisch gelten. Insbesondere die deutliche Abhängigkeit vom pH-Wert, aber auch die eher unzureichende Datengrundlage, macht eine weitere experimentelle Abklärung der Löslichkeit von Tricarbonat notwendig.

Tab. 8.158 Quellen für experimentelle Daten zur Löslichkeit von Tricarbonat

Quelle	Temperatur in °C	Typ Versuch (Anzahl)	Bemerkung
[DAM/STR1994]	25	Löslichkeit (1)	
[MAT2007]	25	Löslichkeit (9)	teilweise Calcit anwesend

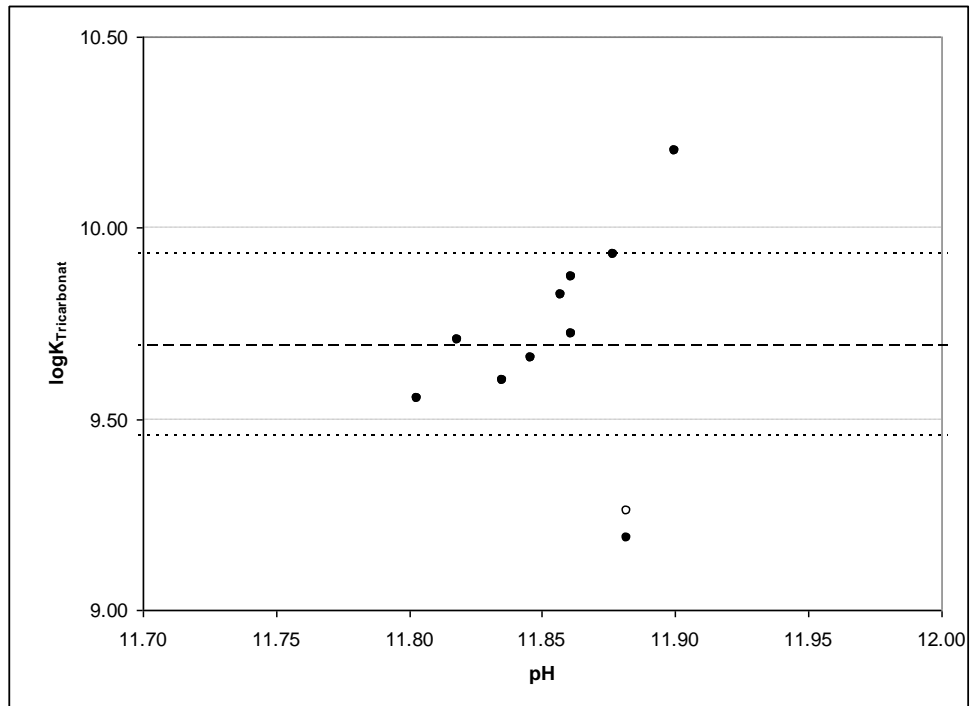
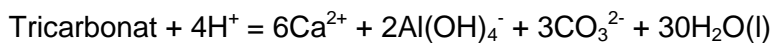
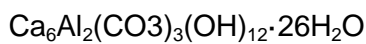


Abb. 8.136 Abhängigkeit der Löslichkeitskonstante (dargestellt als $\log K_L$) von Tricarbonat vom pH-Wert der Lösung (gefüllte Symbole = zur Herleitung von $\log K_L$ verwendete Datensätze)

Tricarbonat



$$\log K_L(25) = 9,73 \pm 0,27$$

8.7.8.13 Hydrogranat

Unter Verwendung der experimentellen Daten aus der Literatur ergibt sich für Hydrogranat eine Löslichkeitskonstante von $\log K_L = 35,33 \pm 0,98$. Umgerechnet auf die Basisspezies in [REA1992] ergibt sich ein Wert von $-20,65 \pm 0,98$. Der Datensatz von [REA1992] gibt $-23,14 \pm 0,4$ an, baut aber auf einer Vielzahl von älteren experimentellen Arbeiten auf. Der Autor legt ferner dar, dass einige der Ergebnisse dieser älteren Arbeiten deutliche Variabilitäten aufweisen. Für THEREDA wurde auf andere experimentelle Arbeiten, vor allem neueren Datums, zurückgegriffen. Diese Arbeiten decken sich weitgehend mit den in [MAT2007] verwendeten. Entsprechend sind die beiden Löslichkeitskonstanten mit $-20,84$ [MAT2007] bzw. $-20,65 \pm 0,98$ (THEREDA, umgerechnet) sehr ähnlich. Einige der Datensätze wurden aufgrund deutlich zu hoher oder

zu niedriger Ca/Al-Verhältnisse in der Lösung nicht berücksichtigt. Einen Vergleich aller ausgewerteten und der letztlich verwendeten Datensätze gibt die Abb. 8.137.

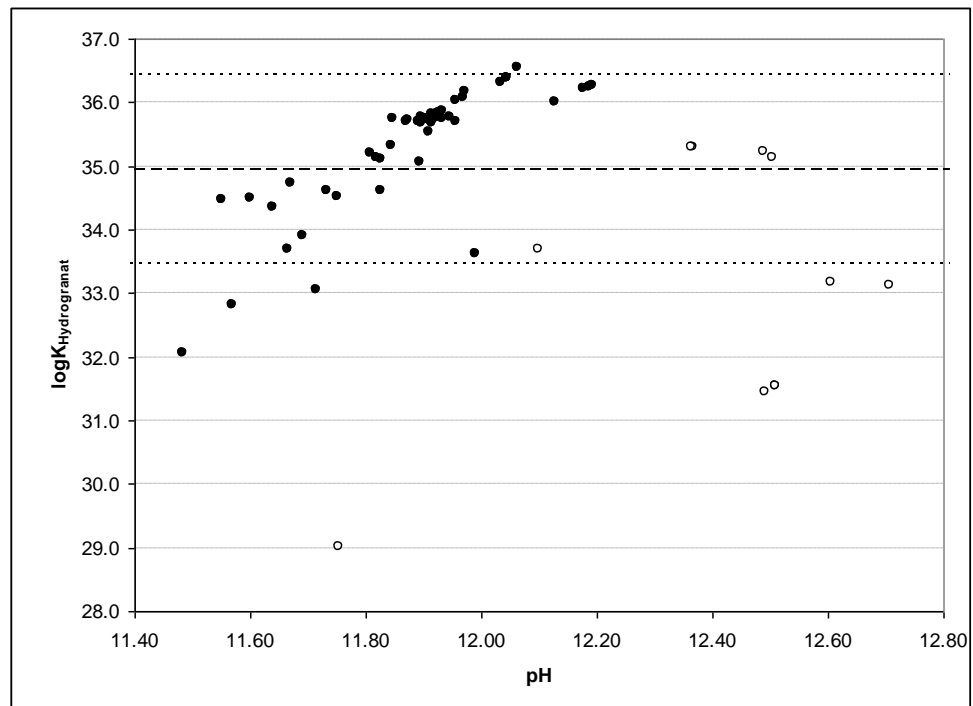
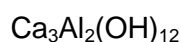


Abb. 8.137 Abhängigkeit der Löslichkeitskonstante (dargestellt als $\log K_L$) von Hydrogranat vom pH-Wert der Lösung (gefüllte Symbole = zur Herleitung von $\log K_L$ verwendete Datensätze)

Tab. 8.159 Experimentelle Daten zur Löslichkeit von Hydrogranat

Quelle	Temperatur in °C	Typ Versuch (Anzahl)	Bemerkung
[NAC/MOS1935]	23	Fällung 17	Hydrogranat, Unterschiedliche Versuchsdauern und Startzusammensetzungen, teilweise Friedelsches Salz vorhanden
[NAC/MOS1936a]	30	Löslichkeit, Fällung 12	HG, Unterschiedliche Versuchsdauern und Startzusammensetzungen, teilweise zusätzliche Feststoffe beobachtet
[NAC/MOS1936b]	30	Fällung 7	HG, Unterschiedliche Versuchsdauern und Startzusammensetzungen, teilweise Friedelsches Salz vorhanden
[WOL/MAC1968]	21	Löslichkeit (1)	HG, Zitiert in [GLA/TYR1998]
[DAN/EIC1953]	20	Löslichkeit (7)	HG-Löslichkeit in Kalkwasser unterschiedlicher Konzentration
[ATK/GLA1992]	25	Löslichkeit (1)	1 HG mit kongruenter Löslichkeit
[BEN/REA1992]	25	Löslichkeit (6+1)	6 HG mit kongruenter Löslichkeit, 1 reiner HG bei Si-HG Serie (Daten identisch mit [ATK/MAC1991])
[GLA/TYR1998]	25	Löslichkeit (4)	HG, Unterschiedliche Startzusammensetzungen, teilweise zusätzliche Feststoffe beobachtet
[MAT2007]	25	Löslichkeit, Fällung (3+3)	HG, Festphasen teilweise nicht explizit bestimmt, pH berechnet

Hydrogranat



$$\log K_L(25) = 35,33 \pm 0,98$$

8.7.8.14 Si-haltiger Hydrogranat

Die Löslichkeit von Si-haltigem Hydrogranat wird durch zwei in der Literatur publizierte Experimente beschrieben, [BEN/REA1992] und [MAT2007]. In beiden Literaturstellen wird dies mit unterschiedlicher Zielstellung getan. In [BEN/REA1992] geht es um die Beschreibung der Mischungslücke im System Hydrogranat – Si-haltiger Hydrogranat und die thermodynamische Beschreibung durch ein Modell der festen Lösung. Dieser

Ansatz ist vom wissenschaftlichen Standpunkt aus korrekt, jedoch lässt es sich in der Praxis mit vielen der derzeit gängigen geochemischen Rechenprogramme nicht umsetzen (siehe 8.7.2). Auch in [MAT2007] wird dieses Problem angesprochen, jedoch ein anderer Ansatz gewählt, indem eine Modellphase für den Si-haltigen Hydrogranat mit fixer Stöchiometrie definiert wird. Für diese Modellphase mit der stöchiometrischen Zusammensetzung $C_3AS_{0,8}H_{4,4}$ gibt [MAT2007] eine Löslichkeitskonstante von -29,87 an. Nur für diese Daten von [MAT2007] ergibt sich unter Verwendung der THEREDA Datenbasis und umgerechnet auf die Basisspezies aus [MAT2007] $\log K_L = -29,95 \pm 0,41$.

Bis auf einen Datensatz weichen die experimentellen Ergebnisse aus [BEN/REA1992] deutlich von denen aus [MAT2007] ab. Die in THEREDA verwendete Löslichkeitskonstante stützt sich nur auf die Daten von [MAT2007]. Der Referenzwert wird durch den zusätzlichen Datensatz aus [BEN/REA1992] nur wenig verändert, jedoch wird die Bandbreite signifikant verringert. In Anbetracht der Tatsache, dass es sich nur um eine Modellphase handelt, ist die Annahme einer größeren Bandbreite sinnvoll. Die in THEREDA aufgenommene Löslichkeitskonstante wird nur aus den Daten von [MAT2007] bestimmt und beträgt $22,69 \pm 0,41$. Es ist für diese Modellphase als gut zu bezeichnen. Es besteht weiterer Forschungsbedarf zur besseren Beschreibung der festen Lösung im System Hydrogranat – Si-haltiger Hydrogranat und der vorhandene Mischungslücke.

Tab. 8.160 Experimentelle Daten zur Löslichkeit von Si-Hydrogranat

Quelle	Temperatur in °C	Typ Versuch (Anzahl)	Bemerkung
[BEN/REA1992]	25	Löslichkeit (4)	Si-HG, in drei Versuchen zwei Endglieder Si-HG, ein Versuch nahezu reiner HG
[MAT2007]	25	Löslichkeit (3)	Si-HG, nur eine Zusammensetzung bestimmt

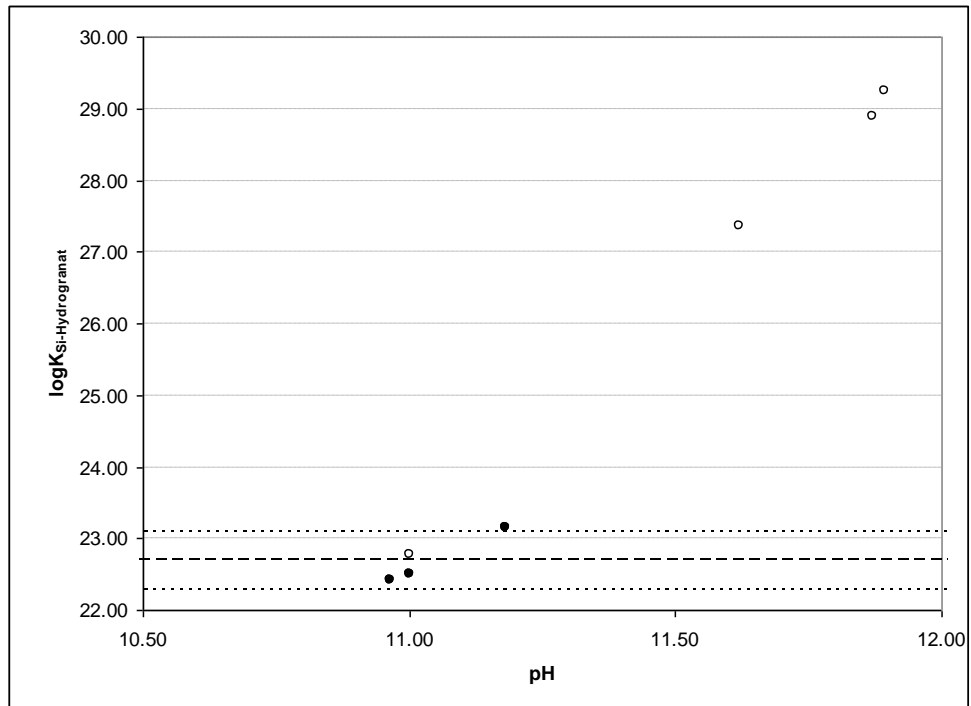
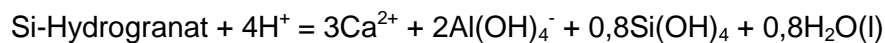
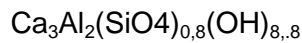


Abb. 8.138 Abhängigkeit der Löslichkeitskonstante (dargestellt als $\log K_L$) von Si-haltigem Hydrogranat vom pH-Wert der Lösung (gefüllte Symbole = zur Herleitung von $\log K_L$ verwendete Datensätze)

Si-Hydrogranat



$$\log K_L(25) = 22,69 \pm 0,41$$

8.7.8.15 M-A-H-Phase (Hydrotalcit)

Löslichkeitsexperimente für Hydrotalcit, $\text{Mg}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{14} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, wurden aus zwei Literaturquellen entnommen, [BEN/REA1992] und [ATK/GLA1992]. Die Löslichkeitsversuche von [BEN/REA1992] in reinem Wasser lieferten sehr unterschiedliche Ergebnisse. Scheinbar kam es nur in zwei der sechs Versuche zur Einstellung eines Gleichgewichts (oder beinahe eines Gleichgewichts). Unter Annahme eines kongruenten Löslichkeitsverhaltens wurde in [BEN/REA1992] nur aus diesen beiden Experimenten eine Löslichkeitskonstante abgeleitet. Die geringfügig zu hohen Mg-Gehalte in Lösung können durch die durch Röntgenbeugungsanalysen bestätigte Anwesenheit von Gibbsit erklärt werden. Gibbsit ist in diesen Systemen geringfügig übersättigt.

Der Diskussion in [BEN/REA1992] folgend können nur zwei dieser Experimente zur Ableitung der Löslichkeitskonstante verwendet werden. Unter Verwendung der Experimente 3 und 4 aus [BEN/REA1992] wird für THEREDA die gleiche Löslichkeitskonstante $\log K_L = 73,78 \pm 0,14$ ermittelt, wie in [BEN/REA1992] angegeben. Ein aus dem Datensatz von [ATK/GLA1992] berechneter $\log K_L$ -Wert liegt ebenfalls in diesem Bereich. Diese dritte Messung wird daher gleichfalls zur Herleitung der Löslichkeitskonstanten herangezogen. Der Mittelwerte verändert sich dadurch nur unwesentlich, jedoch wird die Bandbreite deutlich größer. Dies ist angesichts der großen Unsicherheit bezüglich der realen Löslichkeit sinnvoll. Die verwendete Löslichkeitskonstante ist weitgehend konsistent zur ausgewerteten Literatur. Mit den Basisspezies von THEREDA ergibt sich eine Löslichkeitskonstante von $\log K_L = 27,77 \pm 0,38$.

Tab. 8.161 Quellen für experimentelle Daten zur Löslichkeit von C_2AH_8

Quelle	Temperatur in °C	Typ Versuch (Anzahl)	Bemerkung
[BEN/REA1992]	25	Löslichkeit (6)	Nur in zwei Messungen ist ein Gleichgewicht (annähernd) erreicht.
[ATK/GLA1992]	20	Löslichkeit (1)	Unterschiedliche Ausgangslösungen und Feststoffe

Aufgrund der schwachen experimentellen Datengrundlage sind weitere Untersuchungen empfehlenswert. Weiterer Untersuchungsbedarf besteht insbesondere zur Relevanz und ggf. zu thermodynamischen Daten von lagigen Doppelhydroxiden mit anderen Anionenkomplexen als OH^- , insbesondere mit CO_3^{2-} und SO_4^{2-} . Auch besteht Untersuchungsbedarf hinsichtlich der Zusammensetzung der M-A-H-Phasen. In [ATK/GLA1992] wird die Möglichkeit einer variablen Zusammensetzung des Mg-Al-OH-Endglieds im Bereich $M_{4-6}AH_{10-13}$ genannt. In [COL/HUB1956] wird ferner eine Phase mit der Zusammensetzung $2MgO \cdot Al_2O_3 \cdot xH_2O$ beschrieben.

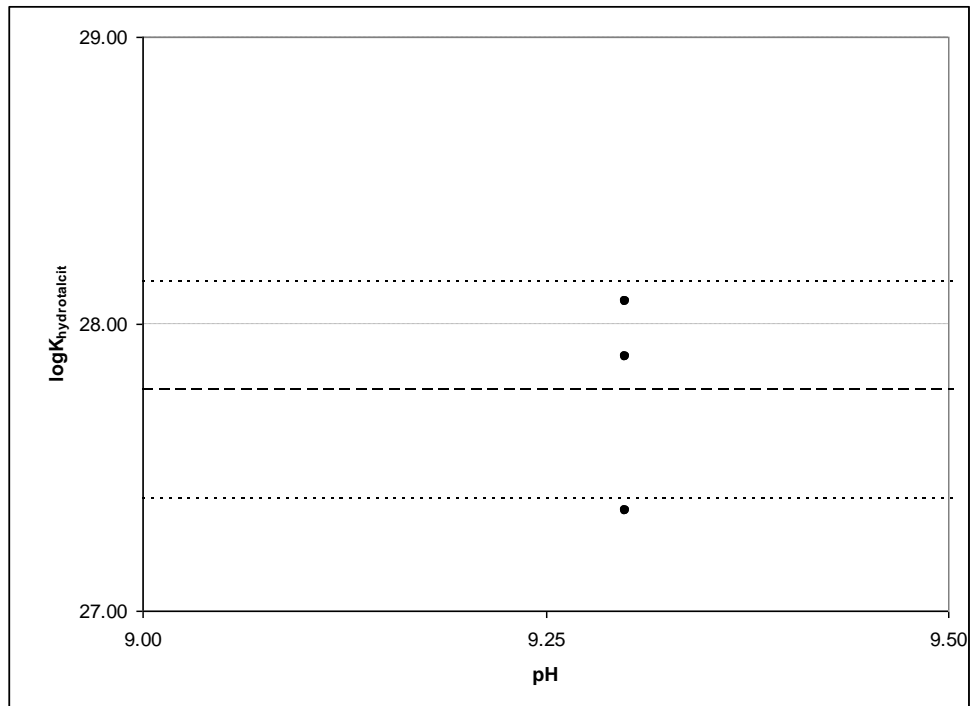
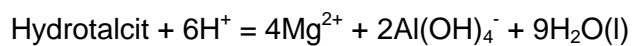
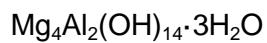


Abb. 8.139 Abhängigkeit der Löslichkeitskonstante von Hydrotalcit, M_4AH_{10} , vom pH-Wert der Lösung (gefüllte Symbole = zur Herleitung von $\log K_L$ verwendete Datensätze). Die nicht verwendeten Datensätze liegen weit außerhalb des Diagrammbereiches

Hydrotalcit



$$\log K_L(25) = 27,77 \pm 0,38$$

8.7.8.16 Sepiolith

Für die Herleitung der Löslichkeitskonstanten von Sepiolith wurde auf die 6 Experimente von [STO1988] zurückgegriffen. Die von [STO1988] berechnete Löslichkeitskonstante von $\log K_L = 15,76 \pm 0,18$ entspricht dem in [REA1992] angegebenen. Mit den Basisdaten von THEREDA ergeben sich vergleichbare Löslichkeitskonstanten für die einzelnen Experimente und eine geringfügig höhere gemittelte Löslichkeitskonstante von $\log K_L = 15,91 \pm 0,14$.

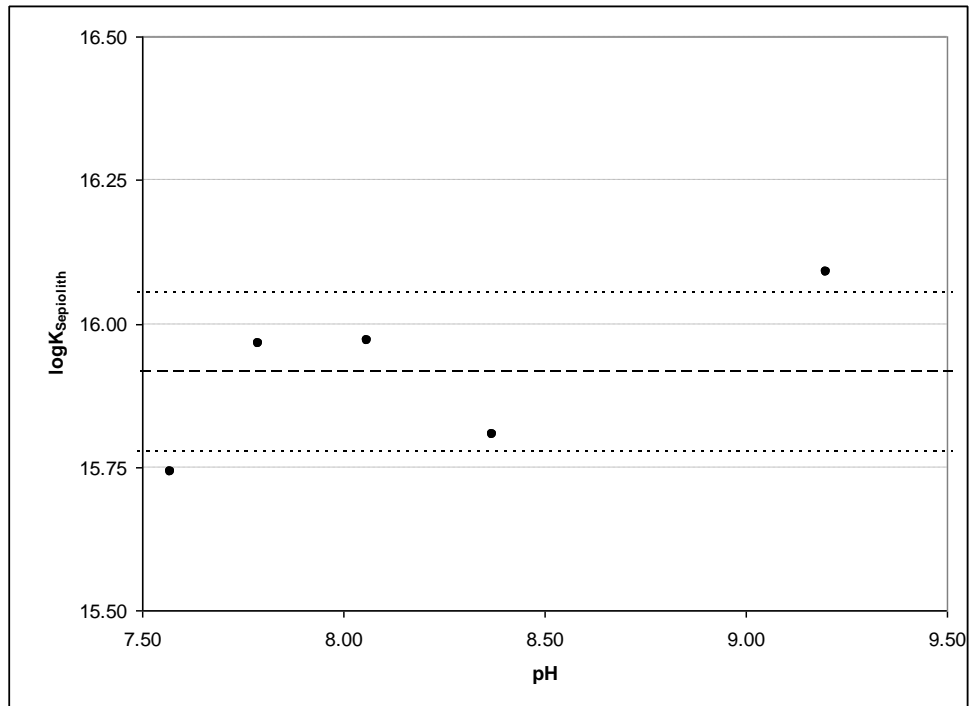
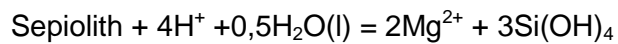
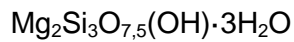


Abb. 8.140 Abhängigkeit der Löslichkeitskonstante (dargestellt als $\log K_L$) von Sepiolith vom pH-Wert der Lösung

Sepiolith



$$\log K_L(25) = 15,91 \pm 0,14$$

8.7.8.17 Kerolit

In gleicher Weise basiert Die Löslichkeitskonstante für Kerolit ebenfalls auf den Daten von [STO1988]. Unter Einbezug aller 5 dort angegebenen Messreihen ist die sich für THEREDA ergebende Löslichkeitskonstante mit $\log K_L = 26,04 \pm 0,54$ in guter Übereinstimmung mit dem von [STO1988] angegeben Wert von $25,79 \pm 0,24$.

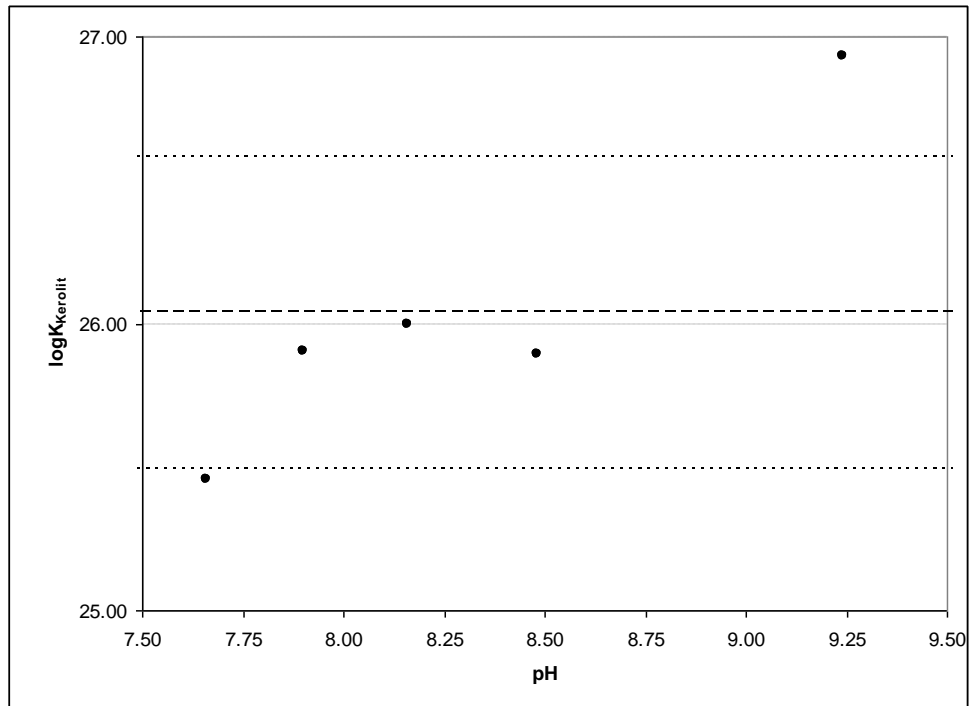
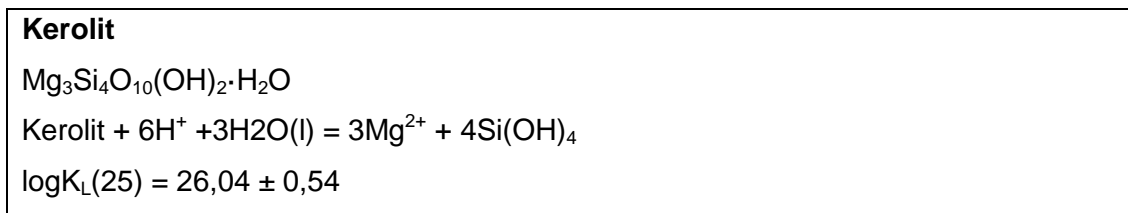


Abb. 8.141 Abhängigkeit der Löslichkeitskonstante (dargestellt als $\log K_L$) von Kerolit vom pH-Wert der Lösung

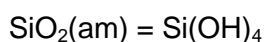
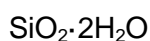


8.7.8.18 SiO₂-Verbindungen

SiO₂ tritt in verschiedenen Modifikationen auf. Neben dem bekanntesten Vertreter, dem Quarz, der selber in zwei Modifikationen, nämlich als α- und β-Quarz auftritt, sind es die Hochtemperaturmodifikationen Tridymit und Cristobalit und die Hochdruckmodifikationen Coesit und Stishovit. Bei 25 °C ist der α-Quarz die stabile Modifikation. Daneben sind mit diversen Opalvarietäten auch mehr oder weniger gut geordnete, mikrokristalline wasserhaltige Modifikationen bekannt. Für die Modellierung der Zementhydratation und der Zementalteration wird im Allgemeinen eine solche mikrokristalline wasserhaltige SiO₂-Modifikation unterstellt. Sie wird mit der Zusammensetzung SiO₂·2H₂O beschrieben und üblicherweise als amorphes SiO₂ bzw. SiO₂(am) bezeichnet.

Es existieren zahlreiche Untersuchungen über die Löslichkeit unterschiedlicher SiO₂-Modifikationen. Die Bereitstellung der entsprechenden Löslichkeitsdaten ist Bestandteil eines anderen Teilprojekts in THEREDA, das zum Zeitpunkt der Erstellung dieses Berichts noch nicht fertig gestellt war. Aus diesem Grund werden für die Löslichkeit von amorphem SiO₂ vorläufige Daten angenommen. Die Angaben zur Löslichkeit in unterschiedlichen Literaturzitate variieren nur geringfügig. So wird z. B. in [REA1992] ein Wert von logK_L = -2,70 angegeben. Dies stimmt gut mit dem aus der Temperaturfunktion von [GUN/ARN2000] für 25 °C berechneten Wert von -2,71 überein. Der Wert von [REA1992] wird für THEREDA übernommen. Es gibt keine Angaben zur Bandbreite. Die Bandbreite wird daher geschätzt und zwar als die Differenz der Werte nach [REA1992] und [GUN/ARN2000] von 0,01, so dass sich logK_L = -2,70 ± 0.01 ergibt.

SiO₂(am)



logK_L(25) = -2,70 ± 0,01

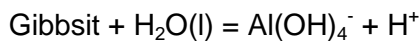
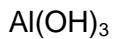
8.7.8.19 Aluminiumhydroxide und -oxidhydroxide

Aluminiumhydroxide der Zusammensetzung Al(OH)₃ und die Aluminiumoxidhydroxide der Zusammensetzung AlO(OH) treten in unterschiedlichen Modifikationen auf als Gibbsit, Bayerit oder Nordstrandit bzw. Diaspor oder Boehmit. Für die Modellierung der Zementhydratation und der Zementalteration wird im Allgemeinen Gibbsit, Al(OH)₃, als relevante Phase unterstellt.

Es existieren zahlreiche Untersuchungen über die Löslichkeit der unterschiedlichen Aluminiumhydroxid- und Aluminiumoxidhydroxid-Modifikationen. Die Bereitstellung der entsprechenden Löslichkeitsdaten ist Bestandteil eines anderen Arbeitspakets in THEREDA, das zum Zeitpunkt der Erstellung dieses Berichts noch nicht fertig gestellt war. Aus diesem Grund werden für die Löslichkeit von Gibbsit vorläufige Daten angenommen.

Die Angaben zur Löslichkeit von Gibbsit in unterschiedlichen Literaturzitate variieren z. T. recht deutlich, wie in der Literaturzusammenfassung von [HEM/ROB1990] aufgeführt. Mit Bezug auf [APP/NEI1990] betont [REA1992] die variable Löslichkeit von Gibbsit in Abhängigkeit von Korngröße und Kristallinität und leitet eine gemittelte Lös-

lichkeitskonstante von $\log K_L = -0,90 \pm 0,30$ ab. Bis zur eigenen Bewertung der Löslichkeitsdaten für Gibbsit innerhalb des erwähnten Teilprojekts von THEREDA wird dieser Wert übernommen, um eine möglichst weitgehende Vergleichbarkeit mit dem bisherigen Stand der Zementmodellierung zu gewährleisten.

Gibbsit

$$\log K_L(25) = 13,09 \pm 0,30$$

8.7.9 Feste Lösungen und Ionenaustausch

8.7.9.1 Einbau zusätzlicher Elemente in C-S-H-Phasen

Aufgrund variabler Ca/Si-Verhältnisse und der inkongruenten Löslichkeit wurden von verschiedenen Autoren zur Modellierung von C-S-H-Phasen Systeme einer festen Lösung vorgeschlagen. Einige der derzeit gängigsten geochemischen Gleichgewichtsprogramme können jedoch feste Lösungen nicht oder nicht ohne Probleme handhaben (vgl. Diskussion in Kapitel 8.7.6). In dieser Arbeit werden daher für die C-S-H-Phasen diskrete Modellphasen mit unterschiedlicher Stöchiometrie definiert, mit denen das Löslichkeitsverhalten der variabel zusammengesetzten und inkongruent löslichen C-S-H-Phasen insgesamt gut im Modell nachgebildet werden kann. Diese Modellphasen und deren thermodynamischen Daten sind im Kapitel 8.7.8 beschrieben.

Erschwerend für die Modellierung der Löslichkeit von C-S-H-Phasen kommt hinzu, dass in C-S-H-Phasen auch andere Elemente eingebaut werden können. Natrium und Kalium werden immer wieder als mögliche Spuren in C-S-H-Phasen beschrieben. Dabei ist der Umfang und die Art des Alkaliinbaus – Sorption oder feste Lösung – nicht zweifelsfrei geklärt. Ferner sind die Angaben über die Alkalianteile in C-S-H-Phasen in vielen Publikationen so unterschiedlich, dass experimentelle oder analytische Hindernisse angenommen werden müssen (siehe Diskussion dazu in [REA1992]). Aluminium kann nach [RIC/GRO1993] sowohl Silicium als auch Calcium ersetzen. Der Gehalt an Al_2O_3 kann bis zu 5 % betragen. Geringe Mengen Eisen, Magnesium oder Sulfat werden ebenfalls beschrieben (z. B. [LAG2001] und Literatur darin).

In [HON/GLA1999] und [HON/GLA2002] wurde die Bindung von Alkalien an C-S-H-Phasen untersucht und die Verteilung der Alkalien zwischen dem Porenwasser und der C-S-H-Phase als Verteilungskoeffizient beschrieben. Ein auf Basis dieser Arbeiten abgeleiteter Verteilungskoeffizient von 0,42 ml/g wurde im Zementhydratationsmodell von [LOT/WIN2006] verwendet um die Alkalibindung an C-S-H-Phasen zu berücksichtigen. Dies ist angesichts der von [HON/GLA1999] gefundenen Abhängigkeit des Verteilungskoeffizienten von der Zusammensetzung der C-S-H-Phase und sekundär von der Alkalikonzentration nur eine Näherung. Insgesamt ist die Kenntnis über Art und Menge der Bindung von Alkalien und anderen Elementen, insbesondere Aluminium, derzeit nicht ausreichend, um diesen Prozess in einem belastbaren thermodynamischen Modell nachzubilden.

8.7.9.2 Mischkristalle in der AFm-Gruppe

Der mögliche Austausch von Ionen in Mischkristallen der AFm-Gruppe ist bereits in der Einleitung zu Kapitel 8.7.7.2 beschrieben worden. Der Austausch von Zwischenschichtionen und die damit einhergehende Bildung neuer intermediärer Phasen und Mischkristallreihen wurden ausführlich untersucht. Die Mischbarkeit zwischen Endgliedern mit mono- und divalenten Zwischenschichtanionen ist gering. Hingegen existieren in diesen Fällen diskrete Mischphasen, namentlich Hemicarbonat, Hemisulfat und Kuzelsches Salz. Es gibt zahlreiche Möglichkeiten für einen Austausch der Zwischenschicht-Ionen. Ferner ist ein Austausch auch für Al^{3+} möglich, im Wesentlichen durch Fe^{3+} , welches in größerer Menge durch die Aluminatferrite in das Zementssystem eingebracht wird. Eine Zusammenfassung der Ergebnisse gibt [REV/ADE1997]. Sie wird im Folgenden verkürzt wiedergegeben. Einen graphischen Überblick über die Mischkristalle gibt Abb. 8.142.

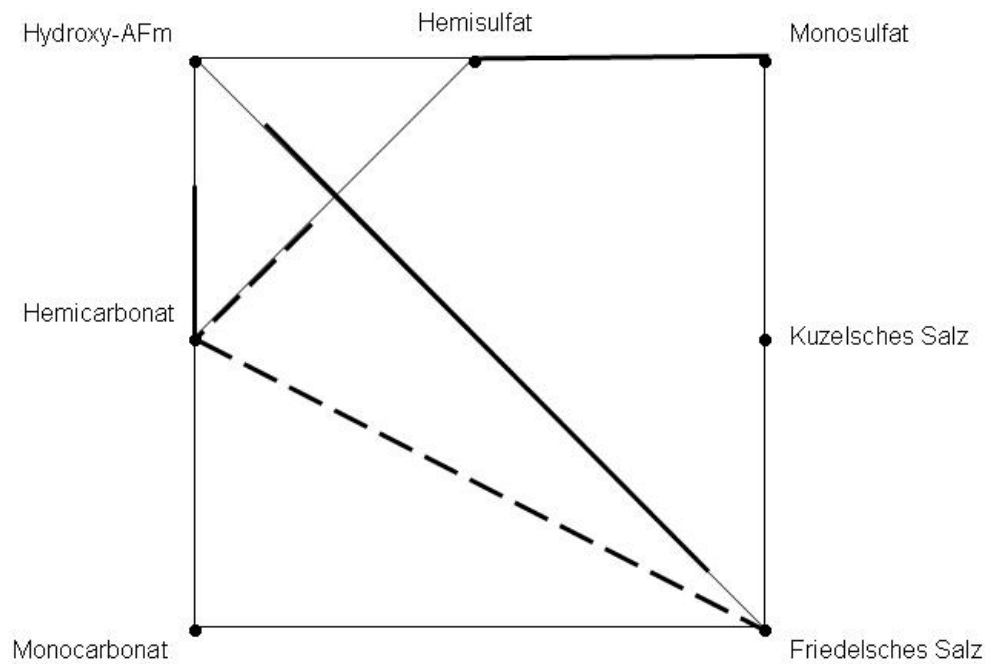


Abb. 8.142 Endglieder, intermediäre Zusammensetzungen und Mischkristalle innerhalb der AFm-Gruppe nach [REV/ADE1997] (Linien = Mischkristallbereich sicher, gestrichelte Linie = Mischkristallbereich vermutet)

Zwischen dem Carbonato- und dem Hydroxido-Endglied wird eine intermediäre Verbindung mit der Zusammensetzung $\text{Ca}_4\text{Al}_2(\text{CO}_3)_{0.5}(\text{OH})_{13} \cdot 5,5\text{H}_2\text{O}$ beschrieben, das Hemicarbonat. Zwischen diesem und einer hydroxidreicheren Zusammensetzung mit etwa $\frac{1}{4}\text{CaCO}_3 \frac{3}{4}\text{Ca}(\text{OH})_2$ besteht eine kontinuierliche Mischkristallreihe. An anderer Stelle wird das Ende der Mischkristallreihe mit $\frac{1}{3}\text{CaCO}_3 \frac{2}{3}\text{Ca}(\text{OH})_2$ beschrieben. Darüber hinaus besteht keine Mischbarkeit zwischen Monocarbonat und Hydroxido-AFm.

Zwischen dem Hydroxido- und dem Sulfato-Endglied besteht vollständige Mischbarkeit vom Sulfat-Endglied bis zur intermediären Zusammensetzung. Für dieses wird eine metastabile Phase mit der Zusammensetzung $\text{Ca}_4\text{Al}_2(\text{SO}_4)_{0.5}(\text{OH})_{13} \cdot 5,5\text{H}_2\text{O}$ beschrieben, das Hemisulfat. Von dort bis zum Hydroxido-Endglied besteht eine Mischungslücke mit Hemisulfat und C_4AH_x als koexistierende Phasen.

Zwischen dem Hydroxido- und dem Chlorido-Endglied besteht eine Mischungslücke von ca. $\frac{1}{6}\text{Ca}(\text{OH})_2 \frac{5}{6}\text{CaCl}_2$ bis $\frac{5}{6}\text{Ca}(\text{OH})_2 \frac{1}{6}\text{CaCl}_2$. Jüngere Untersuchungen zeigen ein noch komplexeres Bild. Ausgehend von Friedelschem Salz ist mit abnehmenden Chlorgehalten zuerst Friedelsches Salz mit einem Mischkristall stabil. Danach folgt ein ausgedehnter Zusammensetzungsbereich mit einem Mischkristall als einzige feste

Phase. Dieser Bereich wird gefolgt von einem Bereich in dem ein Mischkristall mit C_4AH_x , C_3AH_6 und Portlandit stabil ist. Zuletzt, bei nur sehr geringen Chlorgehalten, sind nur noch C_4AH_x , C_3AH_6 und Portlandit stabil.

Zwischen dem Sulfato- und Chlorido-Endglied besteht eine intermediäre Zusammensetzung, das Kuzelsches Salz, $Ca_4Al_2(SO_4)_{0.5}Cl(OH)_{13} \cdot 5,5H_2O$. Zwischen dem Sulfato- und dem Carbonato-Endglied und zwischen dem Carbonato- und dem Chlorido-Endglied werden weder intermediäre Zusammensetzungen noch Mischkristalle beschrieben. Weitere Untersuchungen weisen auf eine mögliche, beschränkte Mischkristallbildung zwischen Hemicarbonat und Hemisulfat und auf eine mögliche vollständige Mischkristallreihe zwischen Hemicarbonat und Friedelschem Salz hin.

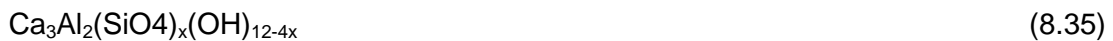
8.7.9.3 Mischkristalle in der AFt-Gruppe

Ausgedehnte Untersuchungen zur Mischkristallbildung innerhalb der AFt-Endglieder wurden von [POE/KUZ1990] beschrieben. Die Autoren kommen zum dem Schluss, dass zwischen Ettringit und Tricarbonat eine ausgeprägte Mischbarkeit existiert. Ab einem Austausch von ca. 2/3 Sulfat gegen Carbonat setzt jedoch eine Mischungslücke ein. Untersuchungen zu diesem System werden in [MAT2007] beschrieben. Nach [POE/KUZ1990] besteht auch zwischen Ettringit und Hydroxido-AFt eine ausgeprägte Mischbarkeit. Auch hier deutet sich aber eine Mischungslücke an. Das Hydroxido-AFt-Endglied wurde bisher noch nicht synthetisiert. Hinweise auf eine solche Mischbarkeit sehen [WAR/REA1994] in der Abweichung der starken Abnahme der Löslichkeitskonstanten von Ettringit bei pH-Werten oberhalb von 13 (siehe auch Kapitel 8.7.8.11). Tricarbonat und Hydroxido-AFt sind nach [POE/KUZ1990] unbeschränkt mischbar. Sowohl die Endglieder als auch die Mischphasen sind jedoch sehr instabil und zerfallen rasch in Calcit und Hydroxido-AFm.

Eine weitere Mischbarkeit ist zwischen Ettringit und Thaumasit möglich (siehe [MAT2007] und Literatur darin). Dabei kann der Austausch von Silicium in Ettringit bis ca. 50 % gehen. Der Einbau von weiterem Sulfat in Thaumasit scheint hingegen sehr stark begrenzt zu sein. Woodfordit als „Mischkristall“ liegt in der in der Literatur beschriebenen Mischungslücke zwischen Thaumasit und Ettringit. Es wurde von [KÖH/HEI2006] in nur 2 von 120 Experimenten beobachtet. Es wird daher vorerst nicht weiter berücksichtigt.

8.7.9.4 Mischkristalle und Ionenaustausch bei Hydrogranat

Der Ionenaustausch in Hydrogranat scheint im Wesentlichen auf die zu Beginn beschriebenen Austausche von SiO_4^{4-} gegen 4OH^- und Al^{3+} gegen Fe^{3+} beschränkt zu sein. Andere Elemente wie Na^+ , K^+ , Cl^- , SO_4^{2-} oder CO_3^{2-} werden nach [GLA/TYR1998] nicht in signifikantem Maß in Hydrogranat eingebaut. Der Einbau von Mg^{2+} ist wohl nur auf hohe Drücke beschränkt. Für die vollständige Mischreihe zwischen Grossular, CaSi_2O_7 , und Katoit, $\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3(\text{OH})_6$, lässt sich theoretisch folgende Formel angeben:



mit $x = 0$ bis 3.

Praktisch scheint der Austausch auf etwa 1/3 der Formeleinheit durch Grossular ($x = 1$) beschränkt zu sein. Zudem besteht sehr wahrscheinlich auch noch eine Mischungslücke in diesem Mischungsbereich, wie Untersuchungen durch [BEN/REA1992], [JAP/GLA1991] und [MAT2007] dokumentieren. Diese Untersuchungen liefern jedoch nicht genügend Information zur Erstellung eines belastbaren thermodynamischen Modells für eine feste Lösung aus Hydrogranat und Si-haltigem Hydrogranat.

8.7.9.5 Mischkristalle und Ionenaustausch bei M-A-H und M-S-H-Phasen

Mischkristalle bzw. Ionenaustausch sind bei der M-A-H-Phase als Mitglied der Gruppe der lagigen Doppelhydroxide, sowohl mit Elementen des betrachteten chemischen Systems, als auch mit weiteren Elementen zu erwarten (vgl. Kapitel 8.7.7.5). In der Zementchemie wird bisher nur das M-A-H-Endglied „Hydrotalcit“, $\text{Mg}_3\text{Al}_2(\text{OH})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, betrachtet. Diesem Ansatz wird auch in der ersten Phase von THEREDA gefolgt.

Für die in Kapitel 8.7.7.6 diskutierten mikrokristallinen M-S-H-Phasen ist Mischkristallbildung bzw. Ionenaustausch wegen ihrer engen Verwandtschaft zu den Tonmineralen ebenfalls sehr wahrscheinlich. Tatsächlich sind natürlich vorkommende Analoga der M-S-H-Phase Kerolit niemals reine M-S-H-Phasen sondern weisen stets auch merkliche Anteile anderer Elemente auf (z. B. [BRI/BIS1977], [BIS/BRI1978]).

8.7.9.6 Umgang mit festen Lösungen im betrachteten chemischen System

Die Möglichkeiten zur Bildung fester Lösungen sind oben für die einzelnen Mineralgruppen beschrieben. Hieraus geht hervor, dass der Kenntnisstand zu vielen dieser festen Lösungen nicht ausreichend ist, um ein belastbares thermodynamisches Modell zu deren Beschreibung zu erstellen. Zudem sind, wie erwähnt, nicht alle geochemischen Rechenprogramme in der Lage solche Modelle fester Lösungen zu handhaben. Aus diesem Grund wird in dieser ersten Phase von THEREDA ein Datensatz zur Modellierung von zementhaltigen Systemen ohne feste Lösungen bereitgestellt, der mit allen gängigen geochemischen Gleichgewichtsprogrammen anwendbar ist. Dies bedeutet, dass für die realen Mischkristalle der AFm- und AFt-Gruppe nur die Endglieder und für Si-Hydrogranat und insbesondere die C-S-H-Phasen nur Modellphasen aufgenommen werden. Die thermodynamischen Daten dieser Endglieder und Modellphasen sind in Kapitel 8.7.8 dokumentiert.

8.7.9.6.1 Elemente außerhalb des betrachteten chemischen Systems

Das betrachtete chemische System enthält nur einen Teil der möglichen Elemente in realen Zementsystemen. Es fehlt vor allem das Eisen, aber auch Chrom und andere Elemente, welche im Zement und seinen Mineralphasen in größeren Mengen vorkommen. Gleichwohl können für die zu modellieren Systeme Angaben zu diesen Elementen vorliegen. Ähnliches gilt auch für verschiedene Anionen wie z. B. NO_3^- , CrO_4^{2-} , MoO_4^{2-} oder SeO_4^{2-} , welche ebenfalls vorhanden sein können.

Liegen die genannten Anionen nur in Spurenkonzentrationen vor, kann auf deren explizite Berücksichtigung im Modell verzichtet werden. Andernfalls sollten sie berücksichtigt werden. Das Problem für eine direkte Berücksichtigung ist dann die mangelnde Kenntnis über die sich bildenden Phasen bzw. festen Lösungen und deren thermodynamische Eigenschaften.

In einer ersten Näherung ist es aber möglich und auch angebracht diese Anionen zumindest implizit zu berücksichtigen. Dazu ist zu klären, welche der explizit zu berücksichtigenden Basiselemente oder Komplexe durch eine solche zusätzliche Komponente potenziell ersetzt bzw. ausgetauscht werden können. Die Menge der zusätzlichen Komponenten ist dann auf molarer Basis und unter Berücksichtigung der Stöchiometrie des Austauschs dem Basiselement des betrachteten Systems hinzuzurechnen. So tritt z. B. Fe^{3+} im Wesentlichen an die Stelle des Al^{3+} in den Aluminathydraten. Dieser Aus-

tausch erfolgt eins zu eins. Somit wäre die Menge des Fe^{3+} in Mol der Menge des Al^{3+} hinzuzurechnen. Tauscht hingegen ein einwertiger Komplex gegen einen zweiwertigen Komplex aus, wie z. B. NO_3^- gegen SO_4^{2-} , so ist die halbe Menge des NO_3^- dem SO_4^{2-} hinzuzurechnen.

Dieses Verfahren ist natürlich nur approximativ und wird umso ungenauer je größer die Menge der zusätzlichen Komponente im Verhältnis zum Basiselement ist. Andererseits wird, wie das Beispiel des Fe^{3+} bei den Aluminhydraten zeigt, die Massenbilanz besser respektiert. Abschätzungen der Genauigkeit eines solchen Ansatzes können erfolgen, wenn Kenntnisse über die thermodynamischen Daten von entsprechend substituierten Festphasen vorliegen. Mit der Ermittlung thermodynamischer Daten für Fe-Endglieder der AFm- und /oder AFm- Minerale, wie für Phase II von THEREDA vorgesehen, wird dies möglich sein.

8.7.10 Datenlücken und offene Fragen

Nachfolgend werden die im Verlauf der Arbeiten zu Zementphasen und deren Korrosionsprodukten im Rahmen von THEREDA, Phase I, festgestellten Datenlücken und offenen Fragen zusammengestellt. Vor der Initiierung entsprechender Untersuchungen zur Datenbeschaffung sollte stets berücksichtigt werden, zu welchem Zweck eine geochemische Modellierung dienen soll und ob die Daten überhaupt zur Beantwortung der Fragestellung benötigt werden. Sensitivitätsuntersuchungen geben einen Aufschluss darüber, ob und ggf. in welcher Genauigkeit thermodynamische Eigenschaften für bestimmte Anwendungen bzw. Modellierungen notwendig sind. Für die Detailmodellierung von Hydratations- und Korrosionsprozessen ist die möglichst genaue Kenntnis aller thermodynamischen Daten notwendig. Für die großräumige Anwendung, wie z. B. in der Endlagerproblematik, ist zuerst die Kenntnis der Relevanz der einzelnen Phasen notwendig und erst bei gegebener Relevanz soll die Angabe von möglichst belastbaren thermodynamischen Daten dieser Phasen erfolgen. Im großen Maßstab sind häufig andere Quellen für die Ergebnisunsicherheiten vorhanden. So hängen Hydratation und Korrosion nicht nur von den thermodynamischen Eigenschaften der beteiligten Phasen ab, sondern zum Beispiel auch von Homogenität und Korngröße. Auch sind die Mengenangaben, wie z. B. das Feststoff-Lösungsverhältnis, häufig mit großen Unsicherheiten behaftet, so dass die Unsicherheiten der thermodynamischen Daten von diesen überlagert werden können.

8.7.10.1 Datenlücken und offene Fragen zum System der ozeanischen Salze

Für zahlreiche Minerale, die dem erweiterten System der ozeanischen Salze entsprechen, jedoch derzeit nicht in die THEREDA-Datenbank aufgenommen sind, gibt es bisher keine Nachweise in endlagertypischen Zementsystemen. Ihre Bildungsbedingungen sind ihrer Beschreibung nach in wässrigen, zementhaltigen Systemen bei 25 °C nicht gegeben. Einige Minerale können jedoch nicht eindeutig ausgeschlossen werden. Für diese Minerale gilt, dass ihre Relevanz bei einem zukünftigen Nachweis in endlagertypischen Zementsystemen untersucht und ggf. thermodynamische Daten bereitgestellt werden müssen.

Neben den Carbonat-haltigen Mineralen, welche in THEREDA in Anlehnung an [HAR/MOL1984] aufgenommen wurden, kann für drei weitere Minerale aufgrund eindeutiger in der Literatur beschriebener experimenteller Befunde eine Relevanz festgestellt werden:

- Vaterit, CaCO_3 , beschrieben in [REV/ADE1997],
- Dypingit, $\text{Mg}_5(\text{CO}_3)_4(\text{OH})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, beschrieben in [BYN/STO1997] und
- Hydromagnesit, $\text{Mg}_5(\text{CO}_3)_4(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, beschrieben in [PAP/KRU2000].

Für diese Minerale sind zukünftig thermodynamische Daten bereitzustellen. Voraussichtlich wird dies im Rahmen von THEREDA II erfolgen. Für eine Reihe weiterer Minerale wurde ein Forschungsbedarf festgestellt. Die Auflistung dieser Minerale und des Forschungsbedarfs in Tab. 8.162 erfolgt ohne Gewichtung der Priorität.

Tab. 8.162 Identifizierter Untersuchungsbedarf für Minerale des erweiterten Systems der ozeanischen Salze im Hinblick auf wässrige, zementhaltige Systeme

Mineral	offene Fragen
3-1-13 Calciumoxichlorid	Wassergehalt und ggf. thermodynamische Daten in Abhängigkeit vom Wassergehalt.
Magnesiumoxichloride (3-1-8 Phase, 5-1-8 Phase)	Stabilität von 5-1-8 Phase allgemein; Stabilität und ggf. thermodynamische Daten beider Phasen in Abhängigkeit von anderen Lösungsinhaltsstoffen.
Basische Magnesiumsulfate	Relevanz für wässrige, zementhaltige Systeme und ggf. thermodynamische Daten.
Monohydrocalcit	Relevanz für wässrige, zementhaltige Systeme und ggf. thermodynamische Daten.
Basische Magnesiumcarbonat-chloride (z. B. Chlorartinit oder $Mg_2(CO_3)Cl_2 \cdot 7H_2O$)	Relevanz für wässrige, zementhaltige Systeme und ggf. thermodynamische Daten.

8.7.10.2 Datenlücken und offene Fragen zu Zementphasen

Im Kapitel 8.7.7 wurden die verschiedenen Zementminerale und Korrosionsprodukte näher beschrieben und in Kapitel 8.7.8 aus experimentellen Ergebnissen zu ihrer Löslichkeit thermodynamische Daten abgeleitet. Die Qualität und Anzahl der experimentellen Arbeiten ist sehr unterschiedlich, so dass einige der thermodynamischen Daten weniger gut gesichert sind als andere. Teilweise liegen überhaupt keine Löslichkeitsexperimente vor. Die Relevanz einiger Phasen ist nicht ausreichend untersucht. Ferner ist für einige Phasen ein inkongruentes Löslichkeitsverhalten beschrieben. Aus diesen Gründen besteht weiterhin Untersuchungsbedarf. Der während dieser Arbeit identifizierte Untersuchungsbedarf zu Zementmineralen und deren Korrosionsprodukten ist in Tab. 8.163 zusammengefasst.

Tab. 8.163 Identifizierter Untersuchungsbedarf für Zementminerale und Korrosionsprodukte (die Reihenfolge entspricht der Reihenfolge in Kapitel 8.7.8 und stellt keine Wertung der Priorität dar)

Mineral	Untersuchungsbedarf
C-S-H-Phase	Exaktere Charakterisierung der C-S-H-Phasen, ihres Löslichkeitsverhaltens und dessen Abhängigkeit von anderen anwesenden Zementkomponenten, ggf. genauere Bestimmung thermodynamischer Daten
C_4AH_x	Hydratationsgrad der Aluminathydrate in Abhängigkeit der Wasseraktivität, ggf. thermodynamische Daten für andere C_4AH_x außer C_4AH_{13} bestimmen.
Hemisulfat	Thermodynamische Daten bestimmen.
Kuzelsches Salz	Thermodynamische Daten bestimmen.
Strätlingit	Thermodynamische Daten absichern.
U-Phase (Na-AFm)	Relevanz, Stöchiometrie, ggf. thermodynamische Daten bestimmen.
AFm-Gruppe allgemein	Beschreibung der festen Lösungen
Ettringit	Abhängigkeit der Löslichkeitskonstante von pH-Wert und Salinität.
Hydroxido-AFt	Relevanz, ggf. thermodynamische Daten bestimmen.
Tricarbonat	Thermodynamische Daten absichern.
Trichlorid	Relevanz, ggf. thermodynamische Daten bestimmen.
AFt-Gruppe allgemein	Beschreibung der festen Lösungen
Si-Hydrogranat	Beschreibung der festen Lösungen
Hydrotalcit (Mg-Al-OH)	Stöchiometrie, thermodynamische Daten absichern.
lagige Doppelhydroxide	Relevanz einzelner Endglieder, insbesondere CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , ggf. thermodynamische Daten bestimmen, Beschreibung der festen Lösungen.
M-S-H-Phasen	Charakterisierung mikrokristalliner Phasen in Zementsystemen, deren thermodynamische Daten absichern Relevanz makrokristalliner Phasen, ggf. deren thermodynamische Daten bestimmen.

Diese Tabelle listet den während dieser Studie identifizierten Untersuchungsbedarf auf, ohne dabei eine Gewichtung der Priorität vorzunehmen. Zu einigen dieser Fragestellungen werden sich im Verlauf der geplanten Phase II von THEREDA weitere Erkenntnisse ergeben, die evtl. den Untersuchungsbedarf präzisieren oder möglicherweise auch hinfällig machen werden.

8.7.11 Ausblick

Im Rahmen von THEREDA Phase I wurde der in diesem Bericht dokumentierte thermodynamische Datensatz für wässrige, zementhaltige Systeme bei 25 °C erstellt. Betrachtet wurden in Phase I Portlandzement und dessen Umwandlungsprodukte in Kontakt mit wässrigen Lösungen im Endlagerumfeld sowie Sorelzement. Aufgrund der noch fehlenden bzw. noch nicht abgeschlossenen Parametrisierung für verschiedene Teilsysteme, welche die Grundlage für das Zementssystem bilden, kann der mit dieser Arbeit hergeleitete Datensatz nur vorläufigen Charakter haben. Nicht zuletzt aus diesem Grund wurde auf möglichst hohe Vergleichbarkeit zum Datensatz von [REA1992] geachtet, welcher derzeit als „Standard“ angesehen werden kann.

Aufbauend darauf ist für die zweite Phase von THEREDA die Bearbeitung dreier weiterer Aspekte zu den zementhaltigen Systemen vorgesehen:

- Temperaturabhängigkeit der oben genannten Daten,
- Fe-haltige Zementminerale und
- Einfluss von Zuschlagstoffen.

Die Notwendigkeit der Berücksichtigung der Temperaturabhängigkeit ergibt sich aus der für Phase I ausgewerteten Literatur. Darin kommt zum Ausdruck, dass für einzelne Minerale eine deutliche Temperaturabhängigkeit der thermodynamischen Eigenschaften besteht. Im Einzelfall kann dies sogar zu Phasenumwandlungen bei relativ niedrigen Temperaturen führen mit entsprechender Auswirkung auf die Chemie der wässrigen Phase und des Feststoffbestandes. So sind z. B. Ettringit nur bis ca. 70 °C und Hemicarbonat nur bis etwa 50 °C stabil.

Aus der Literaturobwertung zu Phase I hat sich ergeben, dass es diverse Veröffentlichungen gibt, in welchen Fe-haltige Mineralphasen in Zementssystemen untersucht und thermodynamische Daten für diese Phasen beschrieben werden. In Phase II wird das System daher um die eisenhaltigen Endglieder der Zementminerale erweitert.

Der Einsatz von Zuschlagstoffen ist z. T. schon in aktuellen Verschlusskonzepten vorgesehen, so z. B. Flugaschen für den Salzbeton im Endlager für radioaktive Abfälle Morsleben. Durch die Zuschlagstoffe wird die chemische und mineralogische Zusammensetzung des eingesetzten Zementmaterials im Vergleich zum reinen Portlandzement deutlich verändert. Ein Beispiel dafür sind zusätzliche Mineralphasen wie

Zeolithe, welche in Flugasche-beladenen Zementen vorkommen. Aber auch aus der Reaktion mit wässrigen Lösungen können bisher nicht berücksichtigte Sekundärminerale resultieren. Die in Frage kommenden neuen Mineralphasen sollen identifiziert und soweit möglich thermodynamische Daten bereitgestellt werden.

8.8 Thermodynamische Daten für Ra und seine Verbindungen

Radium und seine Verbindungen finden in der Literatur bislang wenig Erwähnung. Erste Arbeiten mit einer Veröffentlichung thermodynamischer Daten (Löslichkeitsuntersuchungen von RaSO_4) sind von Lind et al. beschrieben [LIN/UND1918]. Nikitin et al. untersuchten ebenfalls die Löslichkeit von RaSO_4 im wässrigen System, in H_2SO_4 , Na_2SO_4 - und K_2SO_4 -Lösungen [NIK/ERB1932], [NIK/TOL1933]. Eine erste Zusammenstellung thermodynamischer Daten für eine größere Anzahl von Radiumverbindungen ist im NBS-Report 270-6 von 1971 [PAR/WAG1971] enthalten (7 Festphasen, 4 gelöste und 3 gasförmige Spezies), viele nachfolgende Publikationen nehmen auf diese Daten bzw. die nochmalige Zusammenstellung von Wagman et al. [WAG/EVA1982] Bezug. Leider sind in diesen beiden Reviews keine Quellenangaben vorhanden, so dass für diese thermodynamischen Daten keine Rückverfolgbarkeit bis zur Primärliteratur gegeben ist, im Weiteren wird dadurch auch die Datenbewertung innerhalb der THEREDA-Datenbasis erschwert.

Weitere Reviews zu thermodynamischen Daten von Radium und seinen Verbindungen, die sich zumeist auf die Daten der schon genannten Quellen [PAR/WAG1971] und [WAG/EVA1982] stützen, finden sich bei Lowson [LOW1985], Langmuir und Riese [LAN/RIE1985], Phillips et al. [PHI/HAL1988] und in einem ANDRA-Report von Scherbaum [SCH2002]. Die Erweiterung der Datenbasis von Wagman et al. [WAG/EVA1982] um 7 gelöste, 5 gasförmige und 49 Festphasenspezies von Radium bei Lowson [LOW1985] basiert, wie er selbst beschreibt, nicht auf experimentellen thermodynamischen Arbeiten, sondern auf Abschätzungen und empirischen Daten. Für die Abschätzung der in dieser Publikation tabellierten Werte wurde dabei vielfach auf Extrapolationen zurückgegriffen, die aus dem Plot von thermodynamischen Größen von Erdalkalimetallkomplexen und -feststoffspezies (Ca-, Sr- und Ba-Verbindungen) gegen den jeweiligen Kationenradius bzw. der Ladungs/Radius-Funktion resultierten.

Die NEA stellt in ihren Bänden keine Daten für Radium und seine Verbindungen zur Verfügung.

8.8.1 Thermodynamische Bildungsdaten

8.8.1.1 Daten für Ra-Festphasen

Die in Tab. 8.164 aufgeführten Daten sind zum größten Teil dem Report „Thermodynamic tables for nuclear waste isolation“ von Phillips et al. [PHI/HAL1988] entnommen, die Daten für Ra(OH)₂(s) stammen aus der Dissertation von Riese [RIE1982]. Weitere Literaturangaben belegen die Quellen, zu denen diese Daten zurückverfolgt werden können. Die Daten beziehen sich auf den Standardzustand (T = 298,15 K, p = 0,1 MPa), Angaben zu Unsicherheiten der tabellierten thermodynamischen Daten sind in der Literatur nicht zu finden.

Tab. 8.164 Thermodynamische Bildungsdaten für Ra-Festphasen

Spezies	$\Delta_f G^0$ [J/mol]	$\Delta_f H^0$ [J/mol]	S^0 [J/(mol*K)]	C_p^0 [J/(mol*K)]	Quelle
Ra(s) ¹⁾	0,000	0,000	71,000	30,000	[PHI/HAL1988] [WAG/EVA1982] [PAR/WAG1971]
RaCl ₂ (s)	-839271,850	-887000,000	134,000	76,500	[PHI/HAL1988] [PAR/WAG1971]
RaCl ₂ *2 H ₂ O(s)	-1301254,407	-1464400,000	213,400	163,000	[PHI/HAL1988] [PAR/WAG1971]
Ra(OH) ₂ (s)	-859212,489	-949800,000	103,000	-	[RIE1982]
Ra(SO ₄)(s)	-1359087,012	-1471000,000	138,000	103,000	[PHI/HAL1988] [PAR/WAG1971]
Ra(CO ₃)(s)	-1144043,316	-1222000,000	123,000	85,000	[PHI/HAL1988]

¹⁾ molare Masse (Isotop ²²⁶Ra): $M_{\text{Ra(s)}} = 226,0254 \text{ g/mol}$ [WIE2006]

Für das Element Radium im Referenzzustand (Ra(s)) gilt vereinbarungsgemäß, dass die freie Bildungsenergie $\Delta_f G^0$ und die freie Bildungsenthalpie $\Delta_f H^0$ den Wert Null besitzen. Weitere Werte für die freie Bildungsenergie $\Delta_f G^0$, die in Tab. 8.164 enthalten sind, wurden innerhalb der THEREDA-Datenbank anhand Gl. (8.36) ermittelt („internally calculated“, calcmode „CGHF“) und erhalten die Datenqualität „dataquality“ = -1 und die Datenquelle „datasource“ = -1 (internally calculated).

$$\Delta_f G^0 = \Delta_f H^0 - T \cdot \sum_i S_i^0$$

(8.36)

Keiner der für die freie Bildungsenergie $\Delta_f G^0$ intern in THEREDA berechneten Werte weicht mit einer Fehlergröße von mehr als 0,5 % vom publizierten Wert ab.

Mit Ausnahme der Daten für $\text{Ra}(\text{OH})_2(\text{s})$ wird den in Tab. 8.164 angegebenen Festphasenspezies in der THEREDA-Datenbasis die Datenqualität „dataquality“ = 1 (reliable datum) und die Datenquelle „datasource“ = 2 (institutional review) zugewiesen, da diese thermodynamischen Größen aus einer Zusammenstellung stammen, die ausführlich auf interne Datenkonsistenz geprüft wurde und in einem Report der US Nuclear Regulatory Commission veröffentlicht wurde [PHI/HAL1988]. Die Daten für $\text{Ra}(\text{OH})_2(\text{s})$ erhalten die Einstufung „datasource“ = 4 (single publicly accessible publication) und „dataquality“ = 3 (questionable value).

Die Zuordnung der thermodynamischen Bildungsdaten für Radiumfestphasen zur Datenklasse in der THEREDA-Datenbasis erfolgt ausnahmslos mit der Angabe „dataclass“ = 3F (estimated value, based upon founded correlations and models for formation data).

8.8.1.2 Daten für gelöste Ra-Spezies

Die in Tab. 8.165 aufgeführten Daten sind dem Report „Thermodynamic tables for nuclear waste isolation“ von Phillips et al. [PHI/HAL1988] bzw. dem Artikel „The thermodynamic properties of radium“ von Langmuir und Riese [LAN/RIE1985] entnommen, weitere Literaturangaben belegen die Quellen, zu denen diese Daten zurückverfolgt werden können. Die eigentlichen Primärdaten können vom NBS-Report 270-6 [PAR/WAG1971] aus aufgrund dort fehlender Quellenangaben nicht weiter recherchiert werden. Die Daten beziehen sich auf den Standardzustand ($T = 298,15 \text{ K}$, $p = 0,1 \text{ MPa}$), Angaben zu Unsicherheiten der tabellierten thermodynamischen Daten sind in der Literatur nicht zu finden.

Tab. 8.165 Thermodynamische Bildungsdaten für gelöste Ra-Spezies

Spezies	$\Delta_f G^0$ [J/mol]	$\Delta_f H^0$ [J/mol]	S^0 [J/(mol*K)]	C_P^0 [J/(mol*K)]	Quelle
Ra ²⁺	-561493,692	-527600,000	54,000	-107,000	[PHI/HAL1988] [PAR/WAG1971]
RaCl ⁺	-692560,221	-692620,000	117,000	-	[LAN/RIE1985]
RaCl ₂ (aq)	-824010,800	-861900,000	167,000	-358,000	[PHI/HAL1988] [PAR/WAG1971]
Ra(OH) ⁺	-719082,476	-757000,000	46,400	48,000	[PHI/HAL1988]
Ra(OH) ₂ (aq)	-877122,184	-987000,000	38,300	-388,000	[PHI/HAL1988]
Ra(CO ₃)(aq)	-1105646,916	-1200300,000	67,000	-	[PHI/HAL1988]
Ra(SO ₄)(aq)	-1321660,669	-1431681,000	144,348	-	[LAN/RIE1985]

Sämtliche in Tab. 8.165 angegebenen Werte für die freie Bildungsenergie $\Delta_f G^0$ wurden innerhalb der THEREDA-Datenbank anhand Gl. (8.36) berechnet (calcmode „CGHF“, siehe Kapitel 5.2.6) und erhalten die Datenqualität „dataquality“ = -1 und die Datenquelle „datasource“ = -1 (internally calculated). Keiner der für die freie Bildungsenergie $\Delta_f G^0$ intern in THEREDA berechneten Werte weicht mit einer Fehlergröße von mehr als 2 % vom publizierten Wert ab.

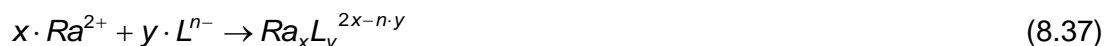
Mit Ausnahme der Daten für RaCl⁺ und RaSO₄(aq) wird den in Tab. 8.165 angegebenen gelösten Radiumspezies in der THEREDA-Datenbasis die Datenqualität „dataquality“ = 1 (reliable datum) und die Datenquelle „datasource“ = 2 (institutional review) zugewiesen, da diese thermodynamischen Größen aus einer Zusammenstellung stammen, die ausführlich auf interne Datenkonsistenz geprüft wurde und in einem Report der US Nuclear Regulatory Commission veröffentlicht wurde [PHI/HAL1988]. Die Daten für RaCl⁺ und RaSO₄(aq) erhalten die Einstufung „datasource“ = 4 (single publicly accessible publication) und „dataquality“ = 3 (questionable value).

Die Zuordnung der thermodynamischen Bildungsdaten für gelöste Radiumspezies zur Datenklasse in der THEREDA-Datenbasis erfolgt ausnahmslos mit der Angabe „dataclass“ = 3F (estimated value, based upon founded correlations and models for formation data).

8.8.2 Thermodynamische Reaktionsdaten

Die in der Literatur aufgeführten Werte für thermodynamische Reaktionsdaten ($\log K^0$, $\Delta_r G^0$) von Radium und seinen Verbindungen stammen aus Berechnungen mit Bil-

ungsdaten, experimentelle Werte sind nicht ermittelt worden. Lowson wie auch Scherbaum machen in ihrer Datensammlung „The thermochemistry of radium“ [LOW1985] bzw. „Thermodynamic database for radium“ [SCH2002] darauf aufmerksam. Je nach Alter der Publikation und der vorhandenen Quelldatenlage wurden zur Ermittlung der thermodynamischen Reaktionsdaten unterschiedliche „auxiliary data“ für Ra^{2+} und seine Liganden L verwendet, die Berechnung erfolgte dabei nach der allgemeinen Reaktionsgleichung. Gl. (8.37):



und der Gl. (8.38):

$$\Delta_r G^0 = \Delta_f G^0_P - \Delta_f G^0_E = -R \cdot T \cdot \ln K^0 \quad (8.38)$$

Umgestellt ergibt sich daraus die Berechnung der Gleichgewichtskonstante K^0 über die thermodynamischen Bildungsdaten $\Delta_f G^0$ der Reaktionspartner (E = Edukte, P = Produkt) zu:

$$\ln K^0 = -\frac{\Delta_f G^0_P - \Delta_f G^0_E}{R \cdot T} = -\frac{\Delta_f G^0_{Ra_x L_y^{2x-n \cdot y}} - (x \cdot \Delta_f G^0_{Ra^{2+}} + y \cdot \Delta_f G^0_{L^{n-}})}{R \cdot T} \quad (8.39)$$

bzw.:

$$\log K^0 = -\frac{\Delta_f G^0_{Ra_x L_y^{2x-n \cdot y}} - (x \cdot \Delta_f G^0_{Ra^{2+}} + y \cdot \Delta_f G^0_{L^{n-}})}{R \cdot T \cdot \ln 10}$$

$$\Delta_r G^0 = \Delta_f G^0_{Ra_x L_y^{2x-n \cdot y}} - (x \cdot \Delta_f G^0_{Ra^{2+}} + y \cdot \Delta_f G^0_{L^{n-}}) \quad (8.40)$$

Um die interne Konsistenz der THEREDA-Datenbasis zu gewährleisten, wurde auf die Übernahme bzw. Evaluierung von thermodynamischen Reaktionsdaten aus Publikationen, in denen $\log K^0$ und $\Delta_r G^0$ über thermodynamische Bildungsdaten berechnet wurden, verzichtet. Analoge Rechnungen sind auch in THEREDA möglich (calcmode „CF“) und liefern aufgrund anderer „auxiliary data“ der THEREDA-Datenbasis mit hoher Wahrscheinlichkeit abweichende Werte für thermodynamische Reaktionsdaten von

denen, die in den Arbeiten von Langmuir et al. [LAN/RIE1985], Paige et al. [PAI/KOR1998] und Scherbaum [SCH2002] (ANDRA-Report) ermittelt wurden.

8.9 Thorium

Die thermodynamischen Daten für Thorium und seine wässrigen Spezies wurden von einem wissenschaftlichen Gremium der OECD / NEA kritisch evaluiert und die Ergebnisse im elften Band der OECD / NEA-Reihe „Chemical Thermodynamics“ erst kürzlich veröffentlicht [RAN/FUG2008]. Ein Mitglied des THEREDA-Projekts war an diesem NEA Review beteiligt und auch im Rahmen von THEREDA für die Thorium-Chemie federführend. So ist zum Beispiel der Einfluss von Alterungseffekten auf die Löslichkeit der festen Phase Thoriumoxid-Hydrat ($\text{ThO}_2(\text{am, hyd})$) genauso berücksichtigt wie die Eigenkolloidbildung. In der ersten Phase des THEREDA-Projekts wurden die thermodynamischen Daten für Gleichgewichtskonstanten $\log K^\circ$ (Löslichkeitskonstanten für löslichkeitsbestimmende Festphasen, Komplexbildungskonstanten), die entsprechenden molaren Gibbs'schen Standardreaktionsenthalpien und für die wenigen bekannten Fällen, molare Standardreaktionsenthalpien und –entropien aus der NEA-TDB übertragen. Da Thorium in endlagerrelevanten wässrigen Systemen ausschliesslich die vierwertige Oxidationsstufe bildet, entfallen in THEREDA für Thorium Redoxreaktion, deren Relevanz für die redoxsensitiven Actiniden und Radionuklide später beschrieben wird. In der NEA-TDB findet man Bildungsreaktionen unter Beteiligung von Hydroxid-Ionen (OH^-). Da für THEREDA OH^- als eine Produktspezies definiert wurde (s. Handbuch), müssen Reaktionen zur Bildung von Secondary-Master-Spezies und von Festphasen umformuliert und die dazugehörige Gleichgewichtskonstante neu berechnet werden. Die Fälle, für das das der Fall ist, sind im Folgenden dokumentiert.

Für geochemische Modellrechnungen und die Berechnung von Aktivitätskoeffizienten bzw. konditionellen thermodynamischen Konstanten der Thorium-Spezies bei höheren Ionenstärken werden von der NEA ausschliesslich Modellparametern nach dem relativ einfachen SIT-Modell (Specific Ion Interaction Theory, [CIA1980]) angegeben. Für Thorium sind in der NEA-TDB [RAN/FUG2008] SIT-Wechselwirkungskoeffizienten (ϵ_{jk}) zahlreicher Thorium-Spezies enthalten. Weitere Information zu dem SIT-Datensatz findet man in Kapitel 8.9.3. Die Herkunft bzw. Ableitung der jeweiligen Parameter ist in [RAN/FUG2008] detailliert beschrieben.

Für geochemische Modellrechnungen von verdünnten bis hochkonzentrierten Salzlösungen werden die Ion-Ion-Wechselwirkungskoeffizienten nach dem komplexen Pitzer-

Modell benötigt. Die NEA-TDB hat solche Parameter nicht berücksichtigt. Die bisherigen existierenden Ion-Ion-Wechselwirkungskoeffizienten nach Pitzer für Thorium sind in der FZK-INE-Datenbasis [NEC2000] zusammengestellt worden, die ein ausführlicher Review der Literaturdaten ist. Weitere Information bezüglich dieses Datensatzes findet man in Kapitel 8.9.4.

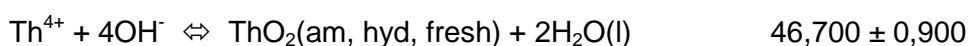
Bei der Auswahl von Pitzer-Parametern für die FZK-INE-Datenbasis wurde streng auf die Konsistenz mit den entsprechenden Gleichgewichtskonstanten $\log K^\circ$ geachtet. Die Pitzer-Koeffizienten sind darüber hinaus auch kompatibel mit dem von Harvie et al. publizierten Parametersatz für das System der ozeanischen Salze [HAR/WEA1980] sowie mit dem erweiterten HMW-Modell für das System Na-K-Mg-Ca-H-Cl-SO₄-OH-HCO₃-CO₂-H₂O bei 25 °C [HAR/MØL1984]. Aufgrund des großen Aufwandes, die Konsistenz der Pitzer-Parameter zu prüfen, sind in der Phase I des THEREDA-Projekts die derzeit verfügbaren Pitzer-Parameter noch nicht in THEREDA eingeflossen. Dieses wird im Rahmen der THEREDA Phase II nachgeholt.

Die Datenauswahl für Thoriumspezies, die direkt aus der NEA-TDB übernommen werden konnten, wird nicht explizit in diesem Kapitel diskutiert. Detaillierte Informationen bezüglich dieser Spezies und der Datenauswahl kann der Leser in dem NEA-Bänden „Chemical Thermodynamics of Thorium“ [RAN/FUG2008] finden.

8.9.1 Wässrige und feste Thorium-Hydroxo-Verbindungen

Wie schon oben erwähnt, haben Alterungseffekte einen Einfluss auf die Kristallinität von festem Thoriumoxid-Hydrat ThO₂(am, hyd) und somit einen Einfluss auf die Löslichkeit und das Löslichkeitsprodukt. Dieses spiegelt sich in zwei unterschiedlichen Gleichgewichtskonstanten wieder. Während fast alle Bildungsreaktionen von Thorium-Hydroxo-Verbindungen als Reaktion mit Wasser formuliert sind, gibt es fünf Ausnahmen, die in der Tabelle der ausgewählten thermodynamischen Bildungsdaten als Reaktion mit dem OH⁻ aufgeführt sind: die Bildung von ThO₂(am, hyd ,fresh), ThO₂(am, hyd, aged), ThOH(CO₃)₄⁵⁻, Th(OH)₂(CO₃)₂²⁻, Th(OH)₄(CO₃)₂²⁻. Diese Reaktionen werden wie folgt umformuliert und die dazugehörigen Gleichgewichtskonstanten $\log K^\circ$ neu berechnet:

Frisches Thoriumoxid-Hydrat (< 25 d):



$4\{\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{OH}^- + \text{H}^+\}$	4 x	-14,001
<hr/>		
$\text{Th}^{4+} + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{ThO}_2(\text{am, hyd, fresh}) + 4 \text{H}^+$		-9,304 ± 0,900

Gealtertes Thoriumoxid-Hydrat (>70 d):

$\text{Th}^{4+} + 4\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{ThO}_2(\text{am, hyd, aged}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l})$		47,500 ± 0,900
$4\{\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{OH}^- + \text{H}^+\}$	4 x	-14,001
<hr/>		
$\text{Th}^{4+} + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{ThO}_2(\text{am, hyd, aged}) + 4 \text{H}^+$		-8,504 ± 0,900

8.9.2 Ternäre wässrige Thorium-Hydroxo-Carbonato-Komplexe

Die Löslichkeit von $\text{ThO}_2(\text{am, hyd})$ kann in carbonathaltigen Lösungen zwischen pH 4,5 und 13 bei Carbonatkonzentrationen bis zu 2 M und Ionenstärken bis 4,0 M sehr gut mit einigen wenigen ternären Thorium-Hydroxo-Carbonato-Komplexen beschrieben werden. Die zur Modellierung carbonathaltiger wässriger Systeme wichtigsten ternären Th-OH- CO_3 Spezies sind $\text{ThOH}(\text{CO}_3)_4^{5-}$, $\text{Th}(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2^{2-}$, $\text{Th}(\text{OH})_4(\text{CO}_3)_2^{2-}$. Die Bildungsreaktionen dieser Komplexe sind in der NEA-TDB als Reaktion von Thorium mit CO_3^{2-} und OH^- mit der dazugehörigen Gleichgewichtskonstante angegeben. Diese Reaktionsgleichungen musste für THEREDA umgeschrieben werden, unter Neuberechnung der Gleichgewichtskonstanten $\log K^\circ$:

114-Komplex $\text{ThOH}(\text{CO}_3)_4^{5-}$:

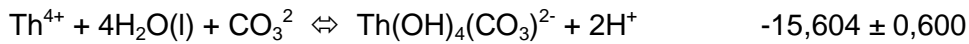
$\text{Th}^{4+} + \text{OH}^- + 4\text{CO}_3^{2-} \rightleftharpoons \text{ThOH}(\text{CO}_3)_4^{5-}$		35,600 ± 0,500
$1\{\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{OH}^- + \text{H}^+\}$	1 x	-14,001
<hr/>		
$\text{Th}^{4+} + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) + 4\text{CO}_3^{2-} \rightleftharpoons \text{ThOH}(\text{CO}_3)_4^{5-} + \text{H}^+$		21,599 ± 0,500

122-Komplex $\text{Th}(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2^{2-}$:

$\text{Th}^{4+} + 2\text{OH}^- + 2\text{CO}_3^{2-} \rightleftharpoons \text{Th}(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2^{2-}$		36,800 ± 0,800
$2\{\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{OH}^- + \text{H}^+\}$	2 x	-14,001
<hr/>		
$\text{Th}^{4+} + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l}) + 2\text{CO}_3^{2-} \rightleftharpoons \text{Th}(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2^{2-} + 2\text{H}^+$		8,798 ± 0,800

141-Komplex $\text{Th}(\text{OH})_4(\text{CO}_3)_2^{2-}$:

$\text{Th}^{4+} + 4\text{OH}^- + \text{CO}_3^{2-} \rightleftharpoons \text{Th}(\text{OH})_4(\text{CO}_3)_2^{2-}$		40,400 ± 0,600
$4\{\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{OH}^- + \text{H}^+\}$	4 x	-14,001
<hr/>		

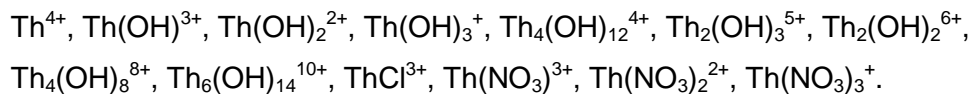


8.9.3 SIT-Wechselwirkungsparameter

Für Thorium sind in der NEA-TDB ([RAN/FUG2008], Tabelle B-4 und B-5) SIT-Wechselwirkungskoeffizienten (ϵ_{jk}) zahlreicher Radionuklidspezies enthalten, für wässrige Lösungen die Cl^- , ClO_4^- , und NO_3^- (kationische Komplexe) sowie Li^+ , Na^+ und K^+ (anionische Komplexe) enthalten. Für THEREDA wurden diese SIT-Parameter vollständig übernommen. Die Herkunft bzw. Ableitung der jeweiligen Parameter ist in [RAN/FUG2008] detailliert beschrieben.

Temperaturabhängigkeiten für SIT-Koeffizienten aquatischer Radionuklidspezies sind nicht bekannt.

Für folgende Thorium-Spezies wurden die SIT-Parametern im Chlorid und Perchlorat-System aus der NEA-TDB übernommen:



8.9.4 Pitzer-Wechselwirkungsparameter

Für geochemische Modellrechnungen in verdünnten bis hochkonzentrierten Salzlösungen werden die Ion-Ion-Wechselwirkungskoeffizienten nach dem komplexen Pitzer-Modell verwendet. Die NEA-TDB hat solche Parameter nicht berücksichtigt. In den vergangenen Jahren wurde für Thorium-Hydrolyse-Spezies in Chlorid-, Carbonat- und Perchlorat-Lösungen von Neck [NEC2000] ein Pitzer-Parameter-Satz aufgestellt. Für die meisten An(IV)-Hydroxo- und Carbonatkomplexe existieren bislang jedoch keine belastbaren experimentelle Primärdaten aus denen die erforderlichen Pitzer-Parameter ermittelt werden könnten. In diesem Fall müssen die binären Pitzer-Parameter $\beta^{(0)}$ und $\beta^{(1)}$ für die Wechselwirkungen von Th(IV)- Spezies mit entgegengesetzt geladenen Ionen abgeschätzt werden. Die von Pitzer und Mayorga [PIT/MAY1973] ermittelten binären Parameter für $\text{Th}^{4+}\text{-Cl}^-$ sind die einzigen, die aus experimentellen Daten in einem annähernd binären System ermittelt wurden. Weitere Anpassungen von Pitzer-Parametern aus experimentellen Daten von Roy et al. [ROY/VOG1992] und Rai et al. [RAI/FEL1997] zeigen Unzulänglichkeiten bzw. starke Vereinfachungen im Spezia-

tions-Modell und sind daher als weniger geeignet charakterisiert. In [NEC2000] wurde analog zu [PLY/FAN1998] eine Anpassung der Pitzer-Parameter für Thorium-Hydrolyse-Spezies in Chlorid-Lösungen über die von der NEA-TDB bekannten SIT-Parameter [GRE/FUG1992], [SIL/BID1995], [GUI/FAN2003] durchgeführt. Es handelt sich hier um Schätzwerte, die nur im eingeschränkten Konzentrationsbereich von $[\text{Cl}^-] < 0.5 \text{ mol/kg}$ angewendet werden dürfen. Allerdings muss hervorgehoben werden, dass die verwendeten SIT-Parameter selbst Schätzwerte aus bekannten Analogien innerhalb der Actiniden-Reihe sind. Obwohl es in den neuen $\log K^\circ$ -Werten und SIT-Parametern [RAN/FUG2008] kleine Abweichungen von den alten Werten gibt, sind die angegebenen Pitzer-Parameter mit Vorbehalt zur Modellierung von Th(IV) geeignet. Die Unsicherheiten in den Wechselwirkungsparametern für vierwertige Actiniden sind allerdings recht hoch.

Das wird in Abb. 8.143 verdeutlicht. Hier werden die mit den verschiedenen Wechselwirkungskoeffizienten berechneten Spurenaktivitätskoeffizienten für Th^{4+} im NaCl-System verglichen. Die großen Diskrepanzen verdeutlichen die Unterschiede in den Aktivitätskoeffizienten der Th^{4+} -Ionen, insbesondere bei hohen NaCl-Konzentrationen. Selbst im Falle von SIT und Pitzer-Parametern, die aus den gleichen experimentellen Primärdaten abgeleitet wurden (z. B. die SIT-Koeffizienten für Th-Cl [GRE/FUG1992], [SIL/BID1995], [GUI/FAN2003], die ebenso wie die Pitzer-Parameter von Pitzer und Mayorga [PIT/MAY1973] auf den isopiesticen Daten von Robinson [ROB1955] basieren), weichen die berechneten Kurven bei Ionenstärken oberhalb 2 mol/kg stark voneinander ab. Noch extremer sind die Unterschiede gegenüber den Aktivitätskoeffizienten nach Rai et al. [RAI/FEL1997]. Es sei darauf hingewiesen, dass die mit den Parameter-Sätzen von [RAI/FEL1997] berechneten Spurenaktivitätskoeffizienten für Th^{4+} , für die in erster Näherung vergleichbare Werte zu erwarten sind, sich bereits in einer $0,2 \text{ M NaCl}$ -Lösung um ca. zwei Größenordnungen unterscheiden (Abb. 8.143).

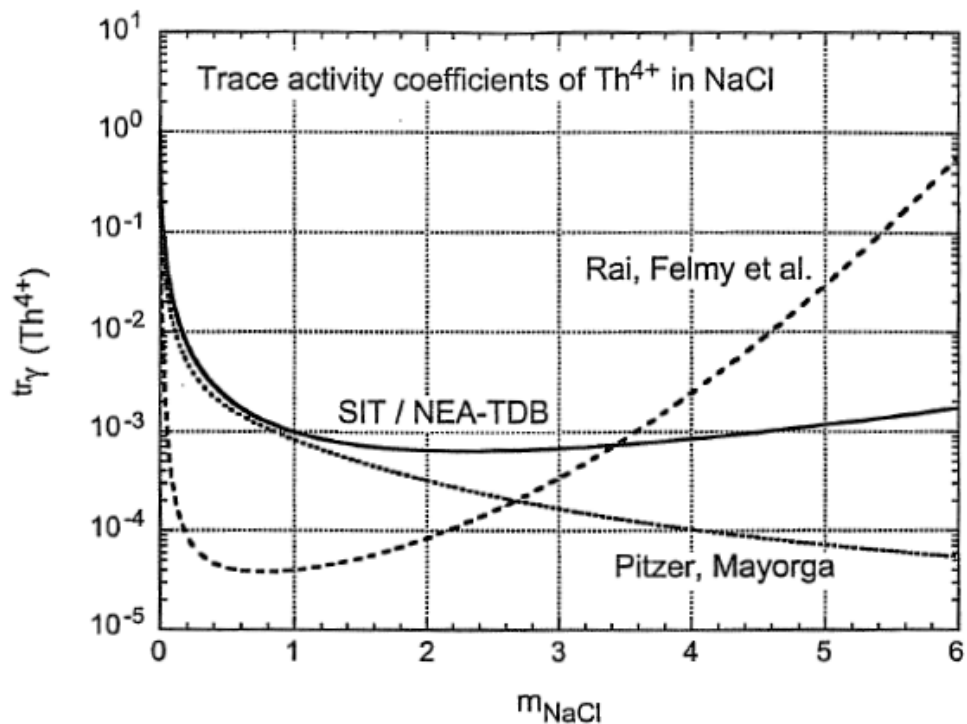


Abb. 8.143 Spurenaktivitätskoeffizienten von Th^{4+} , berechnet als Funktion der NaCl-Konzentration mit den Pitzer-Parametern von Rai et al. [RAI/FEL1997] und den SIT-Koeffizienten der NEA-TDB [NEC2000], [GRE/FUG1992], [SIL/BID1995]. Diese SIT-Koeffizienten sowie die Pitzer-Parameter von Pitzer und Mayorga [PIT/MAY1973] basieren auf denselben experimentellen Daten (Bild aus [NEC2000])

Die Pitzer-Daten für Thorium müssen deshalb in der nächsten THEREDA-Phase nochmals eingehend gesichtet und abgestimmt werden.

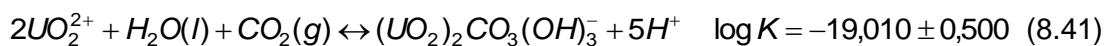
8.10 Uran

Die in THEREDA erfassten Daten umfassen im Wesentlichen die in den NEA-Reviews [GRE/FUG1992] und [GUI/FAN2003] zusammengestellten und bewerteten thermodynamischen Daten der wässrigen und festen U-Spezies. Nicht berücksichtigt wurden für Endlagerbedingungen nicht relevante Spezies, wie Gase, Hochtemperaturphasen, Azide etc.. Im Folgenden werden Abweichungen von der NEA-TDB sowie zusätzlich in THEREDA aufgenommene Spezies dokumentiert. Dieser Prozess ist jedoch noch nicht abgeschlossen.

8.10.1 In THEREDA umgeformte Reaktionsgleichungen aus [GUI/FAN2003]

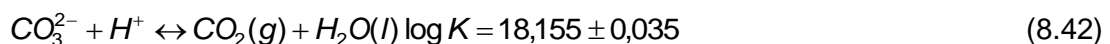
Zur Erstellung von Parameterdateien für Codes wie EQ3/6, GWB, PHREEQC, CHEMAPP werden in THEREDA alle Reaktionen so umgeformt, dass als Edukte lediglich die hierfür in der Datenbank vorgesehenen Phasenkonstituenten auftauchen (primäre Basisspezies und sekundäre Basisspezies). Die in [GUI/FAN2003] (Tab. 3-2, S. 64 ff.) aufgeführten Reaktionsgleichungen weichen in einigen Fällen von dieser Konvention ab. Dies führt dazu, dass diese Reaktionsgleichungen durch Kombination mit anderen Reaktionen umformuliert und die betreffenden Gleichgewichtskonstanten (log K-Werte) neu additiv berechnet werden müssen. Die Neuberechnung betrifft ebenso die Fehlerangabe. Dies soll an einem Beispiel verdeutlicht werden (Spezies $(\text{UO}_2)_2\text{CO}_3(\text{OH})_3^-$)

Eintrag in [GUI/FAN2003] (Tab. 3-2, S. 72)

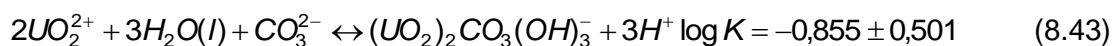


$\text{CO}_2(g)$ ist in THEREDA als sog. „Produktspezies“ deklariert, und darf als solche nicht als Edukt in einer Bildungsreaktion stehen. Sie muss gegen die in THEREDA als primäre Basisspezies deklarierte Spezies CO_3^{2-} ausgetauscht werden.

Unter Einbeziehung von



erhält man folgende Gleichung mit entsprechendem additiv (log K) bzw. gemäß Fehlerfortpflanzung (2σ) berechnetem Wert:

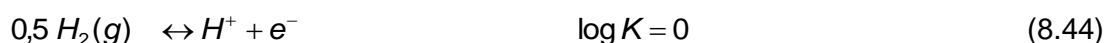


Da es sich um eine reine Umformung der Reaktionsgleichung und additive Berechnung der Gleichgewichtskonstanten bei Wahrung der Konsistenz handelt, gilt als Referenz des Wertes weiterhin [GUI/FAN2003]. Bei dieser internen Umrechnung resultieren Fehlerangaben, die von den in der NEA-TDB für dieselben Daten angegebenen Fehlern abweichen können. Die unterschiedlichen Fehlerangaben resultieren nicht aus anderen mathematischen Gleichungen zur Fehlerrechnung, sondern aus o. g. Konvention. Daraus resultieren letztendlich über Fehlerfortpflanzung größere Fehler als in der NEA-

TDB. (s. Beispiel in Kapitel 3.6. In solchen Fällen sind die in der NEA-TDB berechneten kleineren Fehler als Anmerkung im entsprechenden Kommentarfeld der Datentabelle eingetragen.

Reaktionen und log K-Werte zum Umformulieren von Redoxreaktionen

Aus den Definitionen und Konventionen für das gelöste H^+ -Ion und für $H_2(g)$ (Basisspezies für das Elektron) ergibt sich folgende grundlegende Konvention für Redoxreaktionen (siehe Kapitel 2.2):



Daraus ergeben sich folgende Gleichungen für die Bildungsreaktionen der sekundären Masterspezies (in verschiedenen geochemischen Rechenprogrammen auch als "Redoxspezies" bezeichnet UO_2^+ , U^{4+} und U^{3+} , wobei die Bildungsreaktion von U^{3+} unter Einbeziehung von (8.44) und der Bildungsreaktion von U^{4+} umformuliert wurde.

Tab. 8.166 Bildungsreaktionen und entsprechende Gleichgewichtskonstanten von Uran-Redoxspezies

Spezies		Reaktionsgleichung	logK±2σ
UO_2^+	a	$UO_2^{2+} + e^- \leftrightarrow UO_2^+$	1,484 ± 0,022
	b	$UO_2^{2+} + 0.5H_2(g) \leftrightarrow UO_2^+ + H^+$	1,484 ± 0,022
U^{4+}	a	$UO_2^{2+} + 4H^+ + 2e^- \leftrightarrow U^{4+} + 2H_2O(l)$	9,038 ± 0,041
	b	$UO_2^{2+} + H_2(g) + 2H^+ \leftrightarrow U^{4+} + 2H_2O(l)$	9,038 ± 0,041
U^{3+}	a	$U^{4+} + e^- \leftrightarrow U^{3+}$	-9,353 ± 0,070
	b	$UO_2^{2+} + 1.5H_2(g) + H^+ \leftrightarrow U^{3+} + 2H_2O(l)$	-0,315 ± 0,081

a) Originaleintrag in [GUI/FAN2003]

b) Eintrag in THEREDA)

Phosphate

Masterspezies für das Element P in [GUI/FAN2003] (Tab. 8-2, S. 151) ist HPO_4^{2-} mit



Darauf beruhen die Reaktionsgleichungen für die Bildung von $H_2PO_4^-$ und $H_3PO_4(aq)$.



Da für THEREDA PO_4^{3-} als Primary Master-Spezies festgelegt wurde, weist die Datenbank folgende umgeschriebene Reaktionsgleichungen und entsprechend neu berechnete $\log K \pm 2\sigma$ auf:



Für $H_2PO_4^-$ ergibt sich mit (8.46) und (8.48)



und für $H_3PO_4(aq)$ mit (8.47) und (8.49)



Im Folgenden werden die Reaktionsgleichungen und Gleichgewichtskonstanten von Uran(IV/VI)phosphatspezies zusammengestellt, deren Bildungsreaktionen in THEREDA auf der Grundlage des Primary Master Spezies PO_4^{3-} von der in [GUI/FAN2003] (Tab. 4-2, S. 64ff.) angegebenen Schreibweise abweichen. Da es sich um eine reine Umformung der Reaktionsgleichung und additive Umrechnung der Gleichgewichtskonstanten handelt, gilt als Referenz des Wertes weiterhin [GUI/FAN2003].

In einigen der unten angegebenen Reaktionsgleichungen war eine Umformung notwendig, weil in der Formulierung der NEA andere Spezies als Edukte austraten, für die dies nach THEREDA-Konvention verboten war (z. B. $H_2O(g)$).

Tab. 8.167 Bildungsreaktionen und entsprechende Gleichgewichtskonstanten von Uran(IV/VI)phosphatspezies

Spezies	Reaktionsgleichung	logK ± 2σ
UO ₂ HPO ₄ (aq)	a HPO ₄ ²⁻ + UO ₂ ²⁺ ↔ UO ₂ HPO ₄ (aq)	7,240 ± 0,260
	b H ⁺ + PO ₄ ³⁻ + UO ₂ ²⁺ ↔ UO ₂ HPO ₄ (aq)	19,590 ± 0,026
UO ₂ H ₂ PO ₄ ⁺	a H ₃ PO ₄ (aq) + UO ₂ ²⁺ ↔ H ⁺ + UO ₂ H ₂ PO ₄ ⁺	1,120 ± 0,060
	b 2H ⁺ + PO ₄ ³⁻ + UO ₂ ²⁺ ↔ UO ₂ H ₂ PO ₄ ⁺	22,822 ± 0,075
UO ₂ H ₃ PO ₄ ²⁺	a H ₃ PO ₄ (aq) + UO ₂ ²⁺ ↔ UO ₂ H ₃ PO ₄ ²⁺	0,760 ± 0,150
	b 3H ⁺ + PO ₄ ³⁻ + UO ₂ ²⁺ ↔ UO ₂ H ₃ PO ₄ ²⁺	22,462 ± 0,157
UO ₂ (H ₂ PO ₄) ₂ (aq)	a 2H ₃ PO ₄ (aq) + UO ₂ ²⁺ ↔ 2H ⁺ + UO ₂ (H ₂ PO ₄) ₂ (aq)	0,640 ± 0,110
	b 3H ⁺ + 2PO ₄ ³⁻ + UO ₂ ²⁺ ↔ UO ₂ (H ₂ PO ₄) ₂ (aq)	44,044 ± 0,127
UO ₂ (H ₂ PO ₄)(H ₃ PO ₄) ⁺	a 2H ₃ PO ₄ (aq) + UO ₂ ²⁺ ↔ H ⁺ + UO ₂ (H ₂ PO ₄)(H ₃ PO ₄) ⁺	1,650 ± 0,110
	b 5H ⁺ + 2PO ₄ ³⁻ + UO ₂ ²⁺ ↔ UO ₂ (H ₂ PO ₄)(H ₃ PO ₄) ⁺	45,054 ± 0,127
UO ₂ HPO ₄ ·4H ₂ O(cr)	a 4H ₂ O(l) + H ₃ PO ₄ (aq) + UO ₂ ²⁺ ↔ 2H ⁺ + UO ₂ HPO ₄ ·4H ₂ O(cr)	2,500 ± 0,090
	b 4H ₂ O(l) + H ⁺ + PO ₄ ³⁻ + UO ₂ ²⁺ ↔ UO ₂ HPO ₄ ·4H ₂ O(cr)	24,202 ± 0,101
(UO ₂) ₃ (PO ₄) ₂ ·4H ₂ O(cr)	a 4H ₂ O(l) + 2H ₃ PO ₄ (aq) + 3UO ₂ ²⁺ ↔ 6H ⁺ + (UO ₂) ₃ (PO ₄) ₂ ·4H ₂ O(cr)	5,960 ± 0,300
	b 4H ₂ O(l) + 2PO ₄ ³⁻ + 3UO ₂ ²⁺ ↔ (UO ₂) ₃ (PO ₄) ₂ ·4H ₂ O(cr)	49,364 ± 0,307
(UO ₂) ₃ (PO ₄) ₂ ·6H ₂ O(cr)	a (UO ₂) ₃ (PO ₄) ₂ ·4H ₂ O(cr) + 2H ₂ O(g) ↔ (UO ₂) ₃ (PO ₄) ₂ ·6H ₂ O(cr)	<3.54 (S.242)
	b 6H ₂ O(l) + 2PO ₄ ³⁻ + 3UO ₂ ²⁺ ↔ (UO ₂) ₃ (PO ₄) ₂ ·6H ₂ O(cr)	49,906
UO ₂ (H ₂ PO ₄) ₂ ·3H ₂ O(cr)	a 3H ₂ O(l) + 2H ₃ PO ₄ (aq) + UO ₂ ²⁺ ↔ 2H ⁺ + UO ₂ (H ₂ PO ₄) ₂ ·3H ₂ O(cr)	1,7 [*]
	b 3H ₂ O(l) + 2PO ₄ ³⁻ + 4H ⁺ + UO ₂ ²⁺ ↔ UO ₂ (H ₂ PO ₄) ₂ ·3H ₂ O(cr)	45,1
(HPO ₄) ₂ ·4H ₂ O(cr)	a 4H ₂ O(l) + 2H ₃ PO ₄ (aq) + U ⁴⁺ ↔ 4H ⁺ + U(HPO ₄) ₂ ·4H ₂ O(cr)	11,790 ± 0,150
	b 4H ₂ O(l) + 2H ⁺ + 2PO ₄ ³⁻ + U ⁴⁺ ↔ U(HPO ₄) ₂ ·4H ₂ O(cr)	55,194 ± 0,175

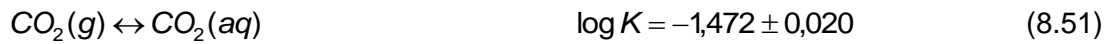
* [GRE/FUG1992]/[GUI/FAN2003]: nicht als empfohlener Wert ausgewählt, aber als „guideline“

a Originaleintrag in [GUI/FAN2003]

b Eintrag in THEREDA

Carbonate

Grundlage für die Formulierung der Reaktionsgleichungen für die Bildung der Uranylcarbonatspezies auf der Grundlage der Primary Master Spezies CO₃²⁻ sind die Gleichgewichte CO₂(aq) - CO₂(g) - HCO₃⁻ - CO₃²⁻. In [GUI/FAN2003] werden folgende Gleichungen mit den zugehörigen Gleichgewichtskonstanten logK angegeben:



Daraus ergeben sich folgende Reaktionsgleichungen mit den zugehörigen $\log K \pm 2\sigma$:



Im Folgenden werden die Reaktionsgleichungen und Gleichgewichtskonstanten von Uran(IV/VI)carbonatspezies zusammengestellt, deren Bildungsreaktionen in THEREDA auf der Grundlage der Primary Master Spezies CO_3^{2-} von der in [GUI/FAN2003] (Tab. 4-2, S. 64ff.) angegebenen Schreibweise abweichen. Da es sich um eine reine Umformung der Reaktionsgleichung und additive Umrechnung der Gleichgewichtskonstanten handelt, gilt als Referenz des Wertes weiterhin [GUI/FAN2003].

Tab. 8.168 Bildungsreaktionen und entsprechende Gleichgewichtskonstanten von Uran(IV/VI)carbonatspezies

Spezies		Reaktionsgleichung	logK ± 2σ
$(\text{UO}_2)_2\text{CO}_3(\text{OH})_3^-$	a	$2\text{UO}_2^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}(\text{l}) + \text{CO}_2(\text{g}) \leftrightarrow (\text{UO}_2)_2\text{CO}_3(\text{OH})_3^- + 5\text{H}^+$	$-19,010 \pm 0,500$
	b	$2\text{UO}_2^{2+} + 3\text{H}_2\text{O}(\text{l}) + \text{CO}_3^{2-} \leftrightarrow (\text{UO}_2)_2\text{CO}_3(\text{OH})_3^- + 3\text{H}^+$	$-0,855 \pm 0,501$
$(\text{UO}_2)_3\text{O}(\text{OH})_2(\text{HCO}_3)^+$	a	$3\text{UO}_2^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}(\text{l}) + \text{CO}_2(\text{g}) \leftrightarrow (\text{UO}_2)_3\text{O}(\text{OH})_2(\text{HCO}_3)^+ + 5\text{H}^+$	$-17,500 \pm 0,500$
	b	$3\text{UO}_2^{2+} + 3\text{H}_2\text{O}(\text{l}) + \text{CO}_3^{2-} \leftrightarrow (\text{UO}_2)_3\text{O}(\text{OH})_2(\text{HCO}_3)^+ + 3\text{H}^+$	$0,655 \pm 0,501$
$(\text{UO}_2)_{11}(\text{CO}_3)_6(\text{OH})_{12}^{2-}$	a	$11\text{UO}_2^{2+} + 18\text{H}_2\text{O}(\text{l}) + 6\text{CO}_2(\text{g}) \leftrightarrow (\text{UO}_2)_{11}(\text{CO}_3)_6(\text{OH})_{12}^{2-} + 24\text{H}^+$	$-72,500 \pm 2,000$
	b	$11\text{UO}_2^{2+} + 12\text{H}_2\text{O}(\text{l}) + 6\text{CO}_3^{2-} \leftrightarrow (\text{UO}_2)_{11}(\text{CO}_3)_6(\text{OH})_{12}^{2-} + 12\text{H}^+$	$36,430 \pm 2,002$
$\text{Na}_4\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3(\text{cr})$	a	$4\text{Na}^+ + \text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-} \leftrightarrow \text{Na}_4\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3(\text{cr})$	$5,340 \pm 0,160$
	b	$4\text{Na}^+ + 3\text{CO}_3^{2-} + \text{UO}_2^{2+} \leftrightarrow \text{Na}_4\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3(\text{cr})$	$27,180 \pm 0,165$
$\text{U}(\text{CO}_3)_4^{4-}$	a	$\text{U}(\text{CO}_3)_5^{6-} \leftrightarrow \text{CO}_3^{2-} + \text{U}(\text{CO}_3)_4^{4-}$	$1,120 \pm 0,250$
	b	$4\text{CO}_3^{2-} + \text{U}^{4+} \leftrightarrow \text{U}(\text{CO}_3)_4^{4-}$	$35,120 \pm 0,934$

a Originaleintrag in [GUI/FAN2003]

b Eintrag in THEREDA)

Hydrolysespezies

Reaktionen, die unter Beteiligung von OH^- als Edukt in [GUI/FAN2003] formuliert sind, wurden in THEREDA umformuliert unter Einbeziehung von



Grundlage für die Berechnung dieses Wertes ist die in THEREDA eingegebene Temperaturfunktion für $\Delta_r G_m(T)$. Sie ergibt für 298,15 K einen Wert von $\log K = 14,001$.

Daraus ergeben sich folgende neu formulierte Reaktionsgleichungen und umgerechnete logK:

Tab. 8.169 Bildungsreaktionen und entsprechende Gleichgewichtskonstanten von Uran(IV/VI)-Hydrolyse-Spezies

Spezies		Reaktionsgleichung	logK ± 2σ
U(OH) ₄ (aq) ⁻	a	4OH ⁻ + U ⁴⁺ ↔ U(OH) ₄ (aq)	-46,000 ± 1,400
	b	U ⁴⁺ + 4H ₂ O(l) ↔ U(OH) ₄ (aq) + 4H ⁺	-10,005 ± 1,400

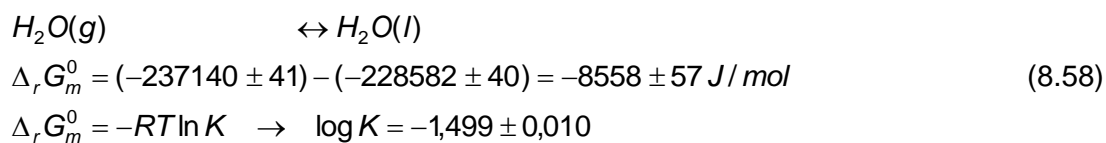
a Originaleintrag in [GUI/FAN2003]

b Eintrag in THEREDA)

Sulfate

Die Bildungsreaktion von U(OH)₂SO₄(cr) wurde umformuliert und der log K-Wert neu berechnet, da sie in [GUI/FAN2003] mit OH⁻ als Basisspezies formuliert wurde (siehe Gl. (8.57)).

Da H₂O(l) als primäre Basisspezies für das Element O in THEREDA festgelegt wurde, wurde die Reaktion der Bildung von UO₂SO₄·3H₂O(cr) umformuliert unter Verwendung des aus den Δ_fG^o_m von H₂O(g) und H₂O(l) ([GUI/FAN2003], Tab. 8-1, S. 135 (CODATA)) berechneten log K:



Tab. 8.170 Bildungsreaktionen und entsprechende Gleichgewichtskonstanten von Uran(IV/VI)-Hydrolyse-Spezies

Spezies		Reaktionsgleichung	logK ± 2σ
U(OH) ₂ SO ₄ (cr)	a	SO ₄ ²⁻ + U ⁴⁺ + 2OH ⁻ ↔ U(OH) ₂ SO ₄ (cr)	31,170 ± 0,500
	b	SO ₄ ²⁻ + U ⁴⁺ + 2H ₂ O ↔ U(OH) ₂ SO ₄ (cr) + 2H ⁺	3,167 ± 0,500
UO ₂ SO ₄ ·3H ₂ O(cr)	a	UO ₂ SO ₄ ·3.5H ₂ O(cr) ↔ UO ₂ SO ₄ ·3H ₂ O(cr) + 0.5H ₂ O(g)	-0,831 ± 0,023
	b	UO ₂ ²⁺ + SO ₄ ²⁻ + 3H ₂ O(l) ↔ UO ₂ SO ₄ ·3H ₂ O(cr)	1,504 ± 0,030

a) Originaleintrag in [GUI/FAN2003]

b) Eintrag in THEREDA)

8.10.2 Sekundäre Uran-Festphasen

Neben der Übertragung der thermodynamischen Daten von Uran und uranhaltigen Spezies aus der NEA-Datenbasis ([GRE/FUG1992], [GUI/FAN2003]) in die THEREDA-Datenbank wurde das Hauptaugenmerk auf die Erfassung und Einbindung zusätzlicher thermodynamischer Daten fester, sekundär aus dem Abfallmaterial gebildeter Uranphasen gelegt. Das geschah einerseits, um die THEREDA-Datenbasis um Uranspezies zu erweitern, die aufgrund der hohen Restriktivität bei der Aufnahme von Daten in die NEA-Datenbank ausgeklammert wurden. Die wirklich löslichkeitsbestimmenden Phasen sollten jedoch in die THEREDA-Datenbasis aufgenommen werden. Zum anderen sind seit der Datensammlung und -sichtung der NEA hinsichtlich des Urans (1992) weitere Ergebnisse zu thermodynamischen Daten (freie Bildungsenergien, -enthalpien, -entropien, log K) in der Literatur veröffentlicht worden. Eine Auswahl der zusammen mit den thermodynamischen Daten erwähnten festen Sekundärphasen des Urans gibt Tab. 8.171:

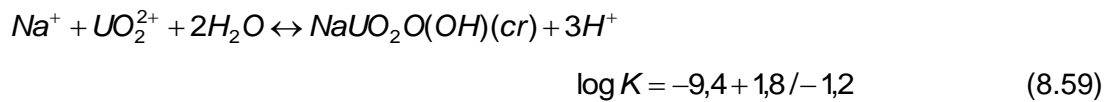
Tab. 8.171 Datenübersicht zu Uranmineralen

Mineralbezeichnung	Chemische Formel	Referenz
Becquerelit	$\text{Ca}(\text{U}_6\text{O}_{19}) \cdot 11\text{H}_2\text{O}(\text{cr})$	[GUI/FAN2003]
Boltwoodit	$\text{KUO}_2(\text{SiO}_3\text{OH})(\text{UO}_2) \cdot \text{H}_2\text{O}(\text{cr})$	[HEM1982]
Chernikowit	$(\text{UO}_2)(\text{HPO}_4) \cdot 4\text{H}_2\text{O}(\text{cr})$	[GUI/FAN2003]
Clarkeit	$\text{Na}[(\text{UO}_2)\text{O}(\text{OH})](\text{cr}) = 0.5$ $\text{Na}_2\text{U}_2\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}(\text{cr})$	[GOR/FEI2008]
Coffinit	$\text{U}(\text{SiO}_4)(\text{cr})$	[GUI/FAN2003]
Compreignacit	$\text{K}_2(\text{UO}_2)_6\text{O}_4(\text{OH})_6 \cdot 8\text{H}_2\text{O}(\text{cr})$	[GUI/FAN2003]
Haweeit	$\text{Ca}(\text{UO}_2)_2(\text{Si}_2\text{O}_5)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}(\text{cr})$	[HEM1982]
Metaschoepit	$\text{UO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ _ Metaschoepit(cr)	[HUM/BER2002]]
Na-Boltwoodit	$\text{NaUO}_2(\text{SiO}_3\text{OH}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}(\text{cr})$	[GUI/FAN2003] [NGU/SIL1992]
Na-Weeksit	$\text{Na}_2(\text{UO}_2)_2(\text{Si}_2\text{O}_5)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}(\text{cr})$	[GUI/FAN2003] [NGU/SIL1992]
Rutherfordin	$\text{UO}_2(\text{CO}_3)(\text{cr})$	[GUI/FAN2003]
Saleeite	$\text{Mg}(\text{UO}_2)_2(\text{PO}_4)_2(\text{cr})$	[LAN1978]
Schoepit	$\text{UO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ _ Schoepit(cr)	[GUI/FAN2003]
Sklodowskit	$\text{Mg}(\text{UO}_2)_2(\text{SiO}_3\text{OH})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}(\text{cr})$	[HEM1982]
Soddyit	$(\text{UO}_2)_2(\text{SiO}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}(\text{cr})$	[GUI/FAN2003]
Uraninit	$\text{UO}_2(\text{cr})$	[GUI/FAN2003]
Uranophan	$\text{Ca}(\text{UO}_2)_2(\text{SiO}_3\text{OH})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}(\text{cr})$	[GUI/FAN2003] [NGU/SIL1992]
Weeksit	$\text{K}_2(\text{UO}_2)_2(\text{Si}_2\text{O}_5)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}(\text{cr})$	[HEM1982]

Im Folgenden werden nähere Erläuterungen gegeben zu zusätzlich zu [GUI/FAN2003] aufgenommenen Daten für sekundäre Festphasen bzw. zu Datenbewertungen. Der Prozess der Aufnahme und Bewertung sekundärer Festphasen ist gegenwärtig noch nicht abgeschlossen.

Clarkeit

[GOR/FEI2008] führten Löslichkeitsuntersuchungen von synthetisiertem Clarkeit ausgehend sowohl von Unter- als auch Übersättigung unter kontrollierten pH-Bedingungen durch. Die Löslichkeitskonstante mit entsprechendem 1σ -Fehler wird mit $-9,4 \pm 0,9 - 0,6$ angegeben, daraus ergibt sich $\log K \pm 2\sigma$ für die Reaktion



Daraus wird die molare Gibbs'sche Standardbildungsenthalpie mit

$$\Delta_f G_m^0 \pm 2\sigma = -1635100 \pm 23400 \text{ J/mol}$$

und zusammen mit der bereits veröffentlichten molaren Standardbildungsenthalpie

$$\Delta_f H_m^0 = -1724700 \pm 5100 \text{ J/mol [KUB/HEL2006]}$$

die molare Standardentropie basierend auf der Gibbs-Helmholtz-Beziehung berechnet:

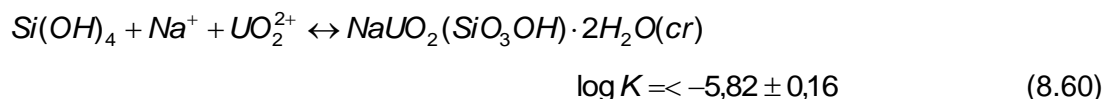
$$S_m^0 = -300,5 \pm 23,9 \text{ J/mol/K}$$

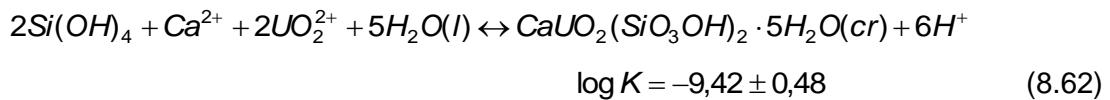
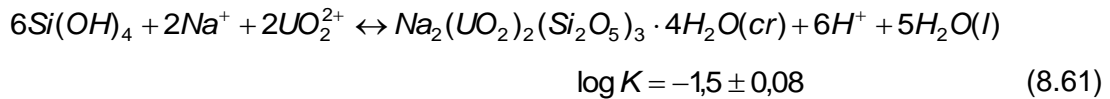
Als Qualitätsstufen werden festgelegt:

Datenklasse 1R / Datenqualität 2 / Datenquelle 4

Na-Boltwoodit, Na-Weeksit, Uranophan

Die Bildungsreaktionen lauten:



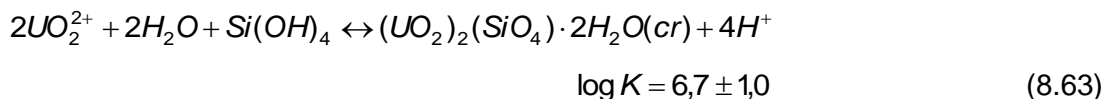


[NGU/SIL1992] maßen die Löslichkeit von synthetischem Na-Boltwoodite (8.60), Na-Weeksitt (8.61) und Uranophan (8.62) in Wasser unter Inert-Bedingungen. Aus Gründen der Reinheit der Phasen und Berechnungen und weil die Lösungen wahrscheinlich übersättigt waren bezüglich $\text{Si}(\text{OH})_4$, wählten [GUI/FAN2003] diese Werte nicht als „recommended values“ aus, bemerken aber, dass sie für Übersichtsberechnungen verwendet werden können. Als Qualitätsstufen werden festgelegt:

Datenklasse 1R / Datenqualität 3 / Datenquelle 1

Soddyit

Die Bildungsreaktion lautet:



[GUI/FAN2003] empfehlen keinen log K-Wert, aber schlagen bis zur Bestätigung einen Mittelwert basierend auf 2 Veröffentlichungen ([NGU/SIL1992], mit $\log K = 5.74 \pm 0.21$ und [MOL/GEI1996]) mit $\log K = 6.7 \pm 0.5$ mit erhöhtem Fehler vor: $\log K = 6.2 \pm 1.0$.

Datenklasse 1R / Datenqualität 2 / Datenquelle 1

8.11 Transurane

Dieses Kapitel behandelt die Transuranelemente Neptunium, Plutonium, Americium, und Curium. Die im Rahmen von THEREDA in der ersten Phase zusammengestellten thermodynamischen Daten für die Transurane Neptunium, Plutonium, Americium und Curium basieren zum größten Teil auf dem neuesten Kenntnisstand thermodynamischer Daten entsprechend der OECD / NEA (NEA-TDB) [GUI/FAN2003]. Das trifft für die Gleichgewichtskonstanten $\log K^\circ$ (Löslichkeitskonstanten für löslichkeitsbestim-

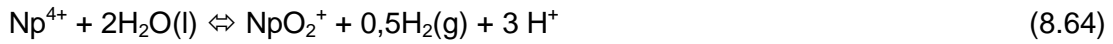
mende Festphasen, Komplexbildungskonstanten, Gleichgewichtskonstanten für Redoxreaktionen), die entsprechenden molaren Gibbs'schen Standardreaktionsenthalpien und die in wenigen Fällen bekannten, molaren Standardreaktionsenthalpien und -entropien zu. Daten ohne Relevanz für die geochemische Modellierung von Radionukliden in endlagerrelevanten aquatischen Systemen wurden nicht aus der NEA-TDB übernommen. Dies betrifft z. B. Daten für Gase wie UF_6 , Daten für Komplexe mit nicht-relevanten Liganden wie Bromid, Iodid sowie Daten für leichtlösliche Festphasen wie Chloride, Nitrate oder Sulfate. Die thermodynamischen Daten für Curium werden in den meisten Fällen denen des Americiums gleichgesetzt. Teilweise stammen sie aus F&E-Arbeiten bzw. Veröffentlichungen des INE, die weiter unten explizit diskutiert werden.

Da im Rahmen von THEREDA festgelegt wurde, dass die Bildung von „Secondary Master Spezies“ aus „Primary Master Spezies“ über die H_2/H^+ -Redoxreaktion und nicht über das freie Elektron e^- formuliert werden muss, konnten manche Gleichgewichtsreaktionen aus der NEA-TDB nicht direkt übernommen werden, sondern mussten umformuliert werden. Dies wurde in ähnlicher Weise auch schon für die Uran-Daten durchgeführt (s. Kapitel 8.10.1).

Dabei musste aus den Quellen der NEA-TDB nachvollzogen werden, wie die von der NEA ausgewählte Bildungsreaktion entstanden ist und wie die dazugehörige thermodynamische Größe berechnet wurde: wurde sie direkt aus experimentellen Messungen abgeleitet, oder wurde sie über Umwege und Umrechnungen bekannter thermodynamischer Größen bestimmt? Diese Frage ist wichtig, da sie klärt, welche thermodynamische Größe nach den Richtlinien von THEREDA als „entered“ in die Datenbasis eingegeben wird und welche Größe von THEREDA intern berechnet wird. Damit sind direkt die dazugehörigen Qualitätsmerkmale des Datums verbunden. Anhand des Beispiels des fünfwertigen Np (NpO_2^+) wird dies kurz erläutert.

NpO_2^+ ist eine „Secondary Master Spezies“ und muss aus der „Primary Master Spezies“ gebildet werden, welche Np^{4+} ist. Für die Redoxreaktion $\text{NpO}_2^+ + e^- \leftrightarrow \text{Np}^{4+}$ kann das Redoxpotential und damit die Gleichgewichtskonstante nicht ohne große Unsicherheiten experimentell bestimmt werden, weil es eine kinetisch gehemmte Reaktion ist. Außerdem wäre diese Reaktion mit dem Elektron e^- als Reaktand formuliert, was im Rahmen von THEREDA nicht erlaubt ist.

Die benötigte Reaktion lautet:



Die Bildung von Np(V) wird in der NEA-TDB als Redoxreaktion ausgehend von Np(VI) angegeben: $0,5\text{H}_2(\text{g}) + \text{NpO}_2^{2+} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{NpO}_2^+$. Diese Reaktion ist für THEREDA nicht verwendbar, da NpO_2^{2+} eine „Secondary Master Spezies“ ist. Außerdem gibt die NEA keine ausgewählte Gleichgewichtskonstante für diese Reaktion an, sondern nur ein Reaktionsentropie. Eine verbreitete Vorgehensweise ist, die Reaktion aus gut bekannten thermochemischen Daten herzuleiten. Für NpO_2^{2+} werden in der NEA-TDB $\Delta_f H_m^\circ$, S_m° und $C_{p,m}^\circ$ angegeben. Über die Gibbs-Helmholtz-Beziehung kann $\Delta_f G_m^\circ$ berechnet werden. Über die Beziehung

$$\Delta_r X_j^0 = \sum_i \nu_i \Delta_f X_i^0 \quad \text{mit } X = G, H, S, \quad (8.65)$$

konnte die Gibbs'schen Standardreaktionsenthalpie $\Delta_r G_m^\circ$ der obigen Reaktion bestimmt werden. Daraus ergibt sich dann die gewünschte Gleichgewichtskonstante $\log K^\circ$ der Bildungsreaktion von NpO_2^+ ausgehend von Np^{4+} und obiger Gleichung. Der Fehler in $\log K$ ergibt sich aus dem Fehlerfortpflanzungsgesetz.

Für geochemische Modellrechnungen und die Berechnung von Aktivitätskoeffizienten bzw. konditionellen thermodynamischen Konstanten bei höheren Ionenstärken gibt die NEA ausschließlich Modellparametern nach dem relativ einfachen SIT-Modell (Specific Ion Interaction Theory, [CIA1980]) an. Die Publikation der NEA-TDB ([RAN/FUG2008], Tabelle B-4 und B-5) enthält SIT-Wechselwirkungskoeffizienten (ϵ_{jk}) zahlreicher Radionuklidspezies, die mit den Anionen Cl^- , ClO_4^- , und NO_3^- (kationische Komplexe) sowie den Kationen Li^+ , Na^+ und K^+ (anionische Komplexe) in Wechselwirkung treten. Die Herkunft bzw. Ableitung der jeweiligen Parameter ist in der NEA-TDB detailliert beschrieben. Die SIT-Koeffizienten und Gleichgewichtskonstanten bei $I = 0$ wurden soweit möglich simultan aus experimentellen Daten abgeleitet. In einer Reihe von Fällen, in denen nicht in ausreichendem Maß experimentelle Daten als Funktion der Ionenstärke vorliegen, wurden SIT-Koeffizienten in der NEA-TDB anhand von Werten chemisch analoger Spezies (Oxidationsstufen-Analogie) oder desselben Valenztyps (Ladungsanalogien) abgeschätzt.

Für THEREDA wurden, soweit im zeitlichen Rahmen der Phase I möglich, fehlende SIT-Wechselwirkungskoeffizienten ergänzt. Diese Daten stammen aus FZK-INE Arbeiten bzw. der FZK-INE Datenbasis und sind in verschiedenen „Peer Reviewed“-Artikeln

veröffentlicht. Hierbei wurde sorgfältig darauf geachtet, dass die Konsistenz zwischen den SIT-Koeffizienten und den entsprechenden Gleichgewichtskonstanten ($\log K^\circ$) gewährleistet bleibt.

Für geochemische Modellrechnungen von verdünnten bis hochkonzentrierten Salzlösungen werden die Ion-Ion-Wechselwirkungskoeffizienten nach dem komplexen Pitzer-Modell benötigt. Die NEA-TDB hat solche Parameter nicht berücksichtigt. Daher entstammen die Ion-Ion-Wechselwirkungskoeffizienten nach Pitzer für sämtliche Radionuklidspezies aus der FZK-INE-Datenbasis. Bei dieser auf einem ausführlichen Review der Literatur basierenden Auswahl von Pitzer-Parametern wurde streng auf die Konsistenz mit den entsprechenden Gleichgewichtskonstanten $\log K^\circ$ geachtet. Die Pitzer-Koeffizienten aus der FZK-INE Datenbasis sind darüber hinaus auch kompatibel mit dem von Harvie et al. publizierten Parametersatz für das System der ozeanischen Salze [HAR/WEA1980] sowie mit dem erweiterten HMW-Modell für das System Na-K-Mg-Ca-H-Cl-SO₄-OH-HCO₃-CO₂-H₂O bei 25 °C [HAR/MØL1984]. Aufgrund des großen Aufwandes, die Konsistenz der Pitzer-Parameter zu prüfen, sind in der Phase I des THEREDA-Projekts noch nicht alle aktuell verfügbaren Pitzer-Parameter in die Datenbasis eingeflossen. Dieses wird im Rahmen der THEREDA Phase II nachgeholt.

Die Datenauswahl von aus NEA-TDB-Arbeiten übernommenen Daten wird nicht explizit in diesem Bericht diskutiert, sondern es wird entsprechend auf die jeweiligen NEA-Bände verwiesen. Informationen bezüglich dieser Spezies und der Datenauswahl kann der Leser in den NEA-Bänden „Update on the Chemical Thermodynamics of Uranium, Neptunium, Plutonium, Americium and Technetium“ [GUI/FAN2003] „Chemical Thermodynamics of Americium“ [SIL/BID1995] und „Chemical Thermodynamics of Neptunium und Plutonium“ [LEM/FUG2001] finden.

8.11.1 Neptunium

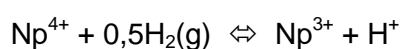
8.11.1.1 Einfache wässrige Aquo-Ionen

Neptunium kann in wässrigen Lösungen prinzipiell fünf verschiedene Oxidationszustände, von dreiwertig bis siebenwertig, einnehmen: Np^{3+} , Np^{4+} , NpO_2^+ , NpO_2^{2+} und NpO_3^+ . Np(VII) wird nur in sehr alkalischen Lösungen unter sehr stark oxidativen Bedingungen gebildet, die nicht relevant für die Sicherheitsbetrachtung eines geologischen Endlagers sind. Es wird deshalb in THEREDA Np(VII) nicht behandelt.

Da im Rahmen von THEREDA festgelegt wurde, dass die Bildung von „Secondary Master Spezies“ über die H_2/H^+ -Redoxreaktion und nicht über das freie Elektron e^- zu formulieren ist, konnten manche Gleichgewichtsreaktionen der NEA-TDB nicht direkt übernommen werden, sondern müssen umformuliert werden. Diese Umformulierung wird auf den nächsten Seiten dokumentiert.

Np³⁺ (Secondary Master Spezies)

Für das Redoxpaar Np^{4+}/Np^{3+} existieren Redoxpotentialmessungen, aus denen von der NEA [LEM/FUG2001], [GUI/FAN2003] für die Gleichgewichtsreaktion



ein Normalpotential von $E^\circ = -0,219 \pm 0,001$ V selektiert wurde. Aus diesem wird ein $\Delta_f G_m^\circ = -21,092 \pm 0,965$ kJ·mol⁻¹ und damit ein $\log K^\circ = 3,695 \pm 0,169$ berechnet. Berechnet man $\Delta_f G_m^\circ$ und $\log K^\circ$ ausgehend von den $\Delta_f H_m^\circ$ - ,bzw. nach Umrechnung, aus den Werten $\Delta_f G_m^\circ$ -Werten für die obige Reaktion,

$$\Delta_f H_m^\circ(Np^{3+}) = -527,184 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} \rightarrow \Delta_f G_m^\circ(Np^{3+}) = -512,866 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_f H_m^\circ(Np^{4+}) = -556,022 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} \rightarrow \Delta_f G_m^\circ(Np^{4+}) = -491,774 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_f G_m^\circ = 0 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} + (-512,866 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}) - (-491,774 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}) - 0 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$= -21,092 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} \rightarrow \log K^\circ = 3,695.$$

erhält man die gleiche Gleichgewichtskonstante. Damit sind die Werte konsistent (s. a. unter „Np⁴⁺ (Primary Master Spezies)“) und bilden ein sogenanntes Set, das es verbietet die einzelnen Daten unabhängig voneinander zu ändern.

Np⁴⁺ (Primary Master Spezies)

Da von THEREDA das tetravalente Np(IV)-Ion als Primary-Master-Spezies verwendet wird, werden nur Bildungsdaten für Np⁴⁺ in THEREDA eingegeben. Hierzu wurden die von der NEA selektierten thermochemische Daten übernommen. Mit $\Delta_f H_m^\circ = -556,022 \pm 4,185$ kJ·mol⁻¹ und $S_m^\circ = -426,390 \pm 12,386$ J·K⁻¹·mol⁻¹ [LEM/FUG2001], [GUI/FAN2003] wird $\Delta_f G_m^\circ = -491,774 \pm 5,586$ kJ·mol⁻¹ berechnet.

NpO₂⁺ (Secondary Master Spezies)

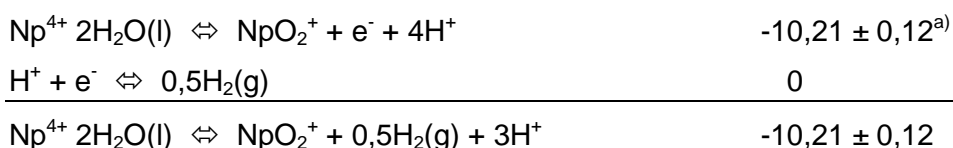
Für das fünfwertige Np(V) wurde von der NEA eine Gleichgewichtskonstante ausgewählt, welche die Bildung von Np(V) aus Np(VI) über eine Redoxreaktion formuliert. Diese Reaktion kann für THEREDA nicht verwendet werden, da als Primary-Master-Spezies Np⁴⁺ definiert wurde und Secondary-Master-Spezies nur aus Primary-Master-Spezies gebildet werden dürfen. Daher war eine Umformulierung und Neuberechnung auf Basis der NEA-Daten notwendig. Die Redoxgleichung lautet



[LEM/FUG2001] geben für diese Reaktion eine Gleichgewichtskonstante von $\log K^\circ = -0,21 \pm 0,12$ an, die aus einer Redoxpotential-Messung ermittelt wurde.

Für NpO₂⁺ gibt es ausgewählte thermochemische Bildungsdaten [GUI/FAN2003] für $\Delta_f H^\circ_m$ und S°_m , die in die THEREDA Datenbank übernommen wurden. Aus den NEA-empfohlenen Werten für $\Delta_f H^\circ_m = -978,181 \pm 4,629 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ und $S^\circ_m = -45,904 \pm 10,706 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ wurde $\Delta_f G^\circ_m = -907,765 \pm 5,628$ über die Gibbs-Helmholtz-Beziehung bei 25 °C berechnet. $C^\circ_{P,m} = -4 \pm 25$ wurde ebenfalls übernommen. Aus diesen Daten wurde über die Beziehung $\Delta_r X_j^0 = \sum_i \nu_i \Delta_f X_i^0$ mit $X = G, H, S$, die Gibbs'schen Standardreaktionsenthalpie ($\Delta_r G^\circ_m = 58,289 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) bestimmt. Daraus ergibt sich eine Gleichgewichtskonstante von $\log K^\circ = -10,212 \pm 1,389$. [LEM/FUG2001]. Dieser Wert liegt nahe am Wert ermittelt aus der Potentialmessung. Für die weitere Berechnung wurde der letztere Wert als Basis benutzt. Als Unsicherheit wurde der Wert aus den Redoxpotential-Messungen ausgewählt da er als realistischer eingeschätzt wird, und nicht den Wert aus den thermochemischen Ableitungen.

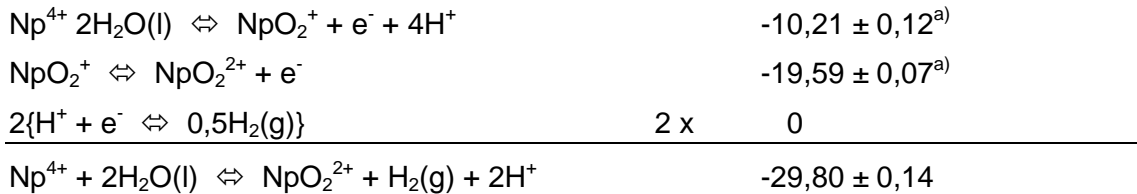
Die in THEREDA zugrunde gelegte Bildungsreaktion erhält man nach der folgenden Umformung der Redox-Reaktion für Np(IV)/Np(V),



a) [LEM/FUG2001]

NpO₂²⁺ (Secondary Master Spezies)

Für Np(VI) gilt das Gleiche wie für die vorherigen Spezies. Die für THEREDA benötigte Redoxgleichung wird wie folgt erhalten:



a) Die Gleichgewichtskonstanten aus [LEM/FUG2001], aus gemessenen Redoxpotentialen berechnet.

Für NpO₂²⁺ gibt es ausgewählte thermochemische Bildungsdaten [GUI/FAN2003] für $\Delta_f H_m^\circ$ und S_m° , die ebenfalls in die THEREDA Datenbank übernommen wurden. Aus den NEA-empfohlenen Werten für $\Delta_f H_m^\circ = -860,733 \pm 4,662 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ und $S_m^\circ = -92,387 \pm 10,464 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ wurde $\Delta_r G_m^\circ = -795,939 \pm 5,615 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ berechnet. Aus diesen Daten wurde über die Beziehung $\Delta_r X_j^0 = \sum_i \nu_i \Delta_f X_i^0$ mit $X = G, H, S$, die Gibbs'schen Standardreaktionsenthalpie ($\Delta_r G_m^\circ = 170,114(9) \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) bestimmt. Daraus ergibt sich eine Gleichgewichtskonstante von $\log K^\circ = -29,803 \pm 1,388$. Auch dieser Wert liegt nahe am experimentellen Wert, der aus Potentialmessungen berechnet wurde. Der experimentelle Wert wurde für THEREDA selektiert.

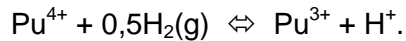
8.11.2 Plutonium

Plutonium kann in wässrigen Lösungen fünf verschiedene Oxidationszustände, von dreiwertig bis siebenwertig, einnehmen: Pu³⁺, Pu⁴⁺, PuO₂⁺, PuO₂²⁺ und Pu(VII). Pu(VII) wird wie Np(VII) nur in sehr alkalischen Lösungen unter sehr stark oxidativen Bedingungen gebildet, und besitzt keine Relevanz für die Sicherheitsbetrachtung eines geologischen Endlagers. Es wird deshalb in THEREDA nicht behandelt.

Wie für die anderen Actiniden wurden die Bildungsreaktionen der „Secondary Master Spezies“ über die H₂/H⁺-Redoxreaktion und nicht über das freie Elektron e⁻ formuliert. Deswegen konnten manche Gleichgewichtsreaktionen und die dazugehörigen Gleichgewichtskonstanten aus der NEA-TDB nicht direkt übernommen werden, sondern mussten umformuliert werden. Diese Umformulierung wird auf den nächsten Seiten dokumentiert.

Pu³⁺ (Secondary Master Spezies)

Für die Bildung von Pu³⁺ aus Pu⁴⁺ findet man in der NEA-TDB eine auf der Messung des Redoxpotentials basierende Gleichgewichtskonstante $\log K^\circ = 17,69 \pm 0,04$ für die Reaktion



Aus den NEA-empfohlenen thermochemischen Bildungsdaten für Pu³⁺ von $\Delta_f H_m^\circ = -591,790 \pm 1,964 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ und $S_m^\circ = -184,510 \pm 6,154 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ wurde $\Delta_f G_m^\circ = -578,984 \pm 2,688$ über die Gibbs-Helmholtz-Beziehung bei 25 °C berechnet. Mit Hilfe der Beziehung $\Delta_r X_j^0 = \sum_i \nu_i \Delta_f X_i^0$ mit X = G, H, S, die Gibbs'schen Standardreaktionsenthalpie ($\Delta_r G_m^\circ = -100,996 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) bestimmt. Daraus ergibt sich eine Gleichgewichtskonstante von $\log K^\circ = 17,694 \pm 0,668$. Dieser Wert liegt nahe am experimentellen Wert, der aus den Potentialmessungen ermittelt wurde. Für THEREDA wurde die Gleichgewichtskonstante aus der experimentellen Messung selektiert.

Pu⁴⁺ (Primary Master Spezies)

Da von THEREDA das tetravalente Pu(IV)-Ion als Primary-Master-Spezies verwendet wird, werden nur Bildungsdaten für Pu⁴⁺ in eingegeben. Die folgenden thermochemischen Daten wurden von der NEA-TDB übernommen: mit $\Delta_f H_m^\circ = -477,988 \pm 2,705 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ und $S_m^\circ = -539,895 \pm 3,103 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ [LEM/FUG2001], [GUI/FAN2003] wird $\Delta_f G_m^\circ = -414,537 \pm 10,192 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ berechnet.

PuO₂⁺ (Secondary Master Spezies)

Für die Bildung des fünfwertigen Pu aus Pu⁴⁺ gibt es keine zuverlässigen experimentellen Messungen. Deshalb musste die Gleichgewichtskonstante auf indirektem Weg hergeleitet werden. Zum Einen wurde die Konstante über andere Redox-Reaktionen mit vertrauenswürdigen Messungen von Redoxpotentialen abgeleitet, zum Anderen über thermochemische Bildungsdaten, die in der NEA-TDB selektiert wurden. Für den ersten Weg wurden folgende Reaktionen ausgewählt:

$\text{Pu}^{3+} + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{PuO}_2^{2+} + 3\text{e}^- + 4\text{H}^+$ (calc. aus E°)	$-50,97 \pm 0,15^{\text{a}}$
$\text{Pu}^{4+} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Pu}^{3+}$ (calc. aus E°)	$17,69 \pm 0,04^{\text{a}}$
$\text{PuO}_2^{2+} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{PuO}_2^+$ (calc. aus E°)	$15,82 \pm 0,09^{\text{a}}$
$\text{H}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons 0,5\text{H}_2(\text{g})$	0
<hr/>	
$\text{Pu}^{4+} + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{PuO}_2^+ + 0,5 \text{H}_2(\text{g}) + 3 \text{H}^+$	$-17,46 \pm 0,179$

a) [GUI/FAN2003]

Für den zweiten Weg wurden aus den NEA-empfohlenen thermochemischen Bildungsdaten für PuO_2^{2+} ($\Delta_f G_m^\circ = -852,646 \pm 2,868$) und den anderen Reaktionspartnern mit Hilfe der Beziehung $\Delta_r X_j^0 = \sum_i \nu_i \Delta_f X_i^0$ mit $X = \text{G, H, S}$, die Gibbs'schen Standardreaktionsenthalpie ($\Delta_r G_m^\circ = 99,622 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) bestimmt. Daraus ergibt sich eine Gleichgewichtskonstante von $\log K^\circ = 17,453 \pm 0,691$. Dieser Wert liegt nahe am experimentellen Wert, der aus Potentialmessungen ermittelt wurde. Der experimentelle Wert gilt daher als glaubwürdig und wurde für THEREDA selektiert. Zusätzlich wurden $\Delta_f H_m^\circ = -910,127 \pm 8,920 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ aus [GUI/FAN2003] für THEREDA übernommen.

PuO_2^{2+} (Secondary Master Spezies)

Für die Bildung des sechswertigen Pu aus Pu^{4+} gibt es keine zuverlässigen experimentellen Messungen. Deswegen wurde die Gleichgewichtskonstante auf ähnlichem Weg wie für Pu(V) hergeleitet (über Redoxpotentiale anderer Redox-Reaktionen und aus thermochemischen Daten).

1. Aus gemessenen Redoxpotentialen

$\text{Pu}^{3+} + 2 \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{PuO}_2^{2+} + 3\text{e}^- + 4\text{H}^+$ (calc, aus E°)	$-50,97 \pm 0,15^{\text{a}}$
$\text{Pu}^{4+} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Pu}^{3+}$ (calc, aus E°)	$17,69 \pm 0,04^{\text{a}}$
$2 \{ \text{H}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons 0,5\text{H}_2(\text{g}) \}$	2 x 0
<hr/>	
$\text{Pu}^{4+} + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{PuO}_2^{2+} + \text{H}_2(\text{g}) + 2\text{H}^+$	$-33,28 \pm 0,155$

a) [GUI/FAN2003]

2. Aus $\Delta_f G_m^\circ$ -Werten

Mit $\Delta_f G_m^\circ = -762,353 \pm 2,821 \text{ kJ mol}^{-1}$ für PuO_2^+ wurde ein $\Delta_r G_m^\circ = 198,915 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ bestimmt und daraus eine Gleichgewichtskonstante von $\log K^\circ = -33,271 \pm 0,685$ abgeleitet. Wiederum liegen beide Werte sehr nah beieinander. Der Wert aus den Potentialmessungen wurde für THEREDA selektiert.

Innerhalb der zweiten Projektphase von THEREDA werden die entsprechend der THEREDA Guidelines evaluierten thermodynamischen Daten für Plutonium-Festphasen und die Komplexbildungskonstanten in THEREDA integriert. Aufgrund des erheblichen Aufwandes konnte dieses nicht wie ursprünglich angestrebt innerhalb der Phase 1 erfolgen.

8.11.3 Americium

8.11.3.1 Einfache Americium-Aquo-Ionen

Das Americium kann prinzipiell in wässrigen Medien in fünf Oxidationsstufen von dreiwertigem Am(III) bis siebenwertigem Am(VII) existieren. Allerdings ist Am(VII) nur unter nicht endlagerrelevanten Bedingungen stabil und wird daher nicht weiter behandelt. Das Americium existiert hauptsächlich in der dreiwertigen Oxidationsstufe, in wässrigen Medien als Am^{3+} -Aquo-Kation. Nur unter sehr oxidierenden Bedingungen können die fünfwertige und bisweilen sechswertige Oxidationsstufe gebildet werden. In sauren Lösungen disproportioniert Am(V) langsam zu Am(III) und Am(VI), analog zu Neptunium und Plutonium. Durch α -Strahlung werden in wässrigen Lösungen verschiedene Radikale durch Radiolyse der Lösungen erzeugt, die je nach Zusammensetzung der Lösung die hohen Oxidationsstufen zu Am(III) reduzieren, oder Am(V) stabilisieren (in 3 M NaCl). Vierwertiges Americium (Am(IV)) kann nur in Gegenwart von starken Komplexbildnern, wie Carbonat, Fluorid oder Phosphat stabilisiert werden. Es kann davon ausgegangen werden, dass in endlagerrelevanten aquatischen Systemen primär die dreiwertige sowie in der Ausnahme stark oxidierender Randbedingungen die fünfwertige Oxidationsstufe vorliegen.

Endlagerrelevante experimentelle Studien gibt es nahezu ausschliesslich für dreiwertiges Americium Am(III), vergleichsweise wenige Arbeiten existieren für fünfwertiges Americium Am(V). Deswegen beschränkt sich die Auswahl an thermodynamischen Daten nur auf diese beiden Oxidationsstufen, mit Ausnahme der einfachen zwei-, vier- und sechswertigen Aquo-Ionen Am^{2+} , Am^{4+} und AmO_2^{2+} , für die im Rahmen von THEREDA zumindest Bildungsdaten abgeleitet werden konnten.

Die Auswahl der thermodynamischen Daten für Americium und weitere Einzelheiten findet man in [SIL/BID1995], [GUI/FAN2003] und in den nächsten Unterkapiteln.

Da für THEREDA festgelegt wurde, dass die Bildung von „Secondary Master Spezies“ über die H_2/H^+ -Redoxreaktion und nicht über das freie Elektron e^- zu formuliert wird, konnten manche Gleichgewichtsreaktionen aus der NEA-TDB nicht direkt übernommen werden, sondern mussten umformuliert werden. Dabei musste aus den Quellen der NEA-TDB nachvollzogen werden, wie die von der NEA ausgewählte Bildungsreaktion entstanden ist und wie die dazugehörige thermodynamische Größe berechnet wurde. D. h., wurde sie direkt aus experimentellen Messungen berechnet, oder wurde sie indirekt bestimmt. Diese Frage ist wichtig, da sie klärt, welche thermodynamische Größe nach den Richtlinien von THEREDA als „entered“ in die Datenbasis eingegeben wird und welche Größe von THEREDA intern berechnet wird. Damit sind direkt die dazugehörigen Qualitätsmerkmale des Datums verbunden. Die Umformulierung wird auf den nächsten Seiten dokumentiert.

Am²⁺ (Secondary Master Species)

Für die Redoxreaktion Am(III) / Am(II) wurde von der NEA ein Redoxpotential von $E^\circ = -(2,3 \pm 0,15)$ V ausgewählt. Daraus ergibt sich ein $\log K^\circ$ für die folgende Reaktion:



Um diese Reaktion in die verschiedenen Rechencodes (EQ3/6, Geochemist Workbench, usw.) implementieren zu können, muss diese Reaktion wie folgt umgeformt werden:



Da das $\log K$ der Wasserstoffreaktion definitionsgemäß null ist, ändert sich formal am Wert der Gleichgewichtskonstante nichts.

Zusätzlich wurde von der NEA ein Wert für die molare Standardentropie von $S^\circ_m = -1,000 \pm 15,000 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ ausgewählt [SIL/BID1995], [GUI/FAN2003].

Am³⁺ (Primary Master Species)

Die molaren Gibbs'schen Standardbildungsenthalpien $\Delta_f G^\circ_m$ der Am^{3+} wurde aus thermochemischen Daten ($\Delta_f H^\circ_m$, S°_m) im Rahmen der NEA-TDB berechnet [SIL/BID1995], [GUI/FAN2003]. Herkunft und Auswahl der Daten ist dort detailliert beschrieben. Die

von NEA-TDB empfohlenen Werte für $S_m^\circ = 201 \pm 15 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$, $\Delta_f H_m^\circ = -616,700 \pm 1,500 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ und $\Delta_f G_m^\circ = 598,698 \pm 4,755 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ wurden übernommen.

Am⁴⁺ (Secondary Master Species)

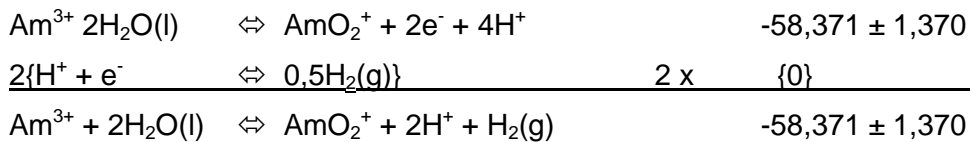
Für die Redoxreaktion Am(IV) / Am(III) gibt es lediglich Messungen in wässrigen Lösungen mit sehr hohen Phosphat-Konzentrationen [SIL/BID1995]. Da die Effekte durch Phosphatkomplexierung nicht korrigiert werden konnten, wurde von der NEA kein Gleichgewichtswert für die Redoxreaktion Am³⁺/Am⁴⁺ angegeben [SIL/BID1995]. Dagegen gibt es für Am⁴⁺ ausgewählte Bildungsdaten [GUI/FAN2003] für $\Delta_f G_m^\circ$, $\Delta_f H_m^\circ$ und S_m° , die in die THEREDA Datenbank übernommen wurden. Aus den NEA-empfohlenen Werten für $\Delta_f H_m^\circ = 406,000 \pm 6,000 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ und $S_m^\circ = -406,000 \pm 21,000 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ (Schätzwert von der NEA) wurde $\Delta_f G_m^\circ$ über die Gibbs-Helmholtz-Beziehung bei 25 °C berechnet. Aus diesen Daten wurde über die Beziehung $\Delta_r X_j^0 = \sum_i \nu_i \Delta_f X_i^0$ mit X = G, H, S, die Gibbs'schen Standardreaktionsenthalpie ($\Delta_r G_m^\circ = 252,339(629) \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) bestimmt. Nach einer Umformung der Redox-Reaktion für Am(III)/Am(IV) gemäß



errechnet man für die Bildungsreaktion von Am(IV) ein $\log K^\circ = -44,208 \pm 1,736$.

AmO₂⁺ (Secondary Master Species)

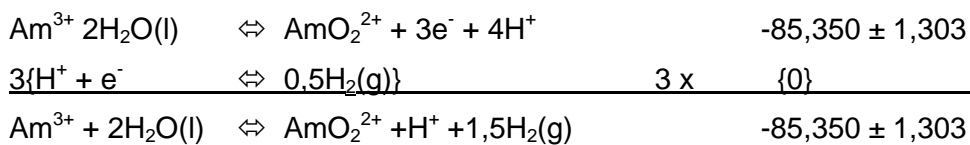
Für die Redoxreaktion zwischen Am(V)/Am(III) wurde im Rahmen der NEA-TDB ein Wert für die molare Standardreaktionsenthalpie $\Delta_r H_m^\circ = 384,100 \pm 5,200 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ausgewählt [SIL/BID1995], [GUI/FAN2003]. Ausgehend von diesem Wert und der Bildungsenthalpie von Am³⁺ ($\Delta_f H_m^\circ = -616,700 \pm 1,500 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$), sowie der von der NEA ausgewählten Standardentropie $S_m^\circ = -21,000 \pm 10,000 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ für AmO₂⁺ (analog zu NpO₂⁺) wurden in der NEA-TDB $\Delta_f G_m^\circ = -804,260 \pm 5,413 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ und $\Delta_f H_m^\circ = -739,796 \pm 6,208 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ berechnet. Mit Hilfe dieser thermodynamischen Werte wird über eine interne Berechnung von THEREDA über die Gibbs'sche Standardreaktionsenthalpie $\Delta_r G_m^\circ = -333,181(943) \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ eine Gleichgewichtskonstante $\log K^\circ = -58,371 \pm 1,370$ für folgende Redoxreaktion berechnet:



Der Fehler der Gleichgewichtskonstante $\log K^\circ$ wurde über Fehlerfortpflanzung nach $\sigma^2(\Delta_r G_m^\circ) = \sigma^2(\Delta_r G_m^\circ (\text{Am}^{3+})) + \sigma^2(\Delta_r G_m^\circ (\text{AmO}_2^+)) + 2\sigma^2(\Delta_r G_m^\circ (\text{H}_2\text{O}))$ und nach $\sigma(\log K^\circ) = \sigma(\Delta_r G_m^\circ) / (2,303RT)$ berechnet.

AmO₂²⁺ (Secondary Master Species)

Die Standardreaktionsenthalpie $\Delta_r H_m^\circ = 537,600 \pm 4,600 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ für die Redoxreaktion Am(VI)/Am(III) wurde in der NEA-TDB [SIL/BID1995], [GUI/FAN2003] ausgewählt. Über den gleichen Weg wie oben für AmO₂⁺ beschrieben, gelangt man zu der folgenden Redoxreaktion:



Folgende, entsprechend gekennzeichnete, Zwischenwerte wurden im Rahmen von THEREDA intern berechnet:

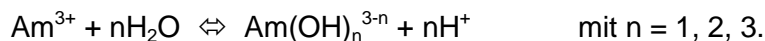
$\Delta_r G_m^\circ = -585,801 \pm 5,715 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	(berechnet)
$\Delta_r H_m^\circ = -650,760 \pm 4,839 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	(berechnet)
$S_m^\circ = -88,000 \pm 10,000 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$	(NEA)
$\Delta_r G_m^\circ = 487,176(872)\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	(berechnet)

8.11.3.2 Wässrige und feste Americium-Hydroxo-Verbindungen

Für das dreiwertige Am³⁺ existieren zahlreiche Experimente aus denen verlässliche Gleichgewichtskonstanten abgeleitet werden konnten und die in [SIL/BID1995], [GUI/FAN2003] und weiter unten beschrieben sind. Für fünfwertiges Am(V) und Am(VI) wurden nur wenige Studien durchgeführt. Weder in der NEA-TDB noch THEREDA können derzeit zuverlässige Gleichgewichtskonstanten abgeleitet werden.

Wässrige Am(III)-Hydroxid-Komplexe und Am(OH)₃(s)

Die Reaktion von Am³⁺ mit Wasser (Hydrolyse) wird mit der Bildung von drei monomeren Spezies beschrieben:



Alternativ kann die Reaktion auch in der Form: $\text{Am}^{3+} + n \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Am}(\text{OH})_n^{3-n}$ mit $n = 1, 2, 3$, geschrieben werden. Die in THEREDA enthaltenen Gleichgewichtskonstanten (Hydrolysekonstanten) beziehen sich ausnahmslos auf die erste Reaktionsgleichung, die eines Metallkations mit Wasser. Damit ist die Hydrolysekonstante ($\log \beta$) wie folgt definiert:

$$\beta_{1n0} = [\text{Am}(\text{OH})_n^{3-n}] [\text{H}^+]^n / [\text{Am}^{3+}] [\text{H}_2\text{O}]^n.$$

Die Löslichkeit des Am(OH)₃(s) wird über die folgende Reaktion $\text{Am}(\text{OH})_3(\text{s}) + 3\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{M}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O}$ beschrieben mit der Löslichkeitskonstante $\log K_{s,0}^\circ$. Die Gleichgewichts- sowie die Löslichkeitskonstanten für Am(OH)₃(cr/aged) und Am(OH)₃(am) wurden aus dem NEA-TDB Update übernommen [GUI/FAN2003]. Polynukleare Spezies als Vorstufe zur Ausfällung von festem Am(OH)₃(s) sind erst bei hohen Am(III)-Konzentrationen zu erwarten [SIL/BID1995]. In Löslichkeitsversuchen von Am(OH)₃(am) in NaCl-NaOH, NaClO₄-NaOH, reiner NaOH- oder KOH-Lösung bis pH 14 wurde kein anionischer Hydroxokomplex Am(OH)₄⁻ gefunden. In extrem stark alkalischen Lösungen mit OH-Konzentrationen > 3 M, beobachtete Vitorge und Tran-The [VIT/TRE1991] eine Erhöhung der Löslichkeit von frischem und gealtertem Am(III)-hydroxid in 0 – 10 M KOH mit Ca(OH)₂(s) als Carbonat-Fänger. Die Erhöhung der Löslichkeit wurde mit der Bildung von Am(OH)₄⁻ erklärt und eine Gleichgewichtskonstante von $\log K_{3-4}^\circ = -0,2$ für die Reaktion $\text{Am}(\text{OH})_3(\text{am}) + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Am}(\text{OH})_4^-$ abgeleitet. Dieser Wert wurde von der NEA wegen der zum einen sehr hohen Ionenstärke und zum anderen wegen der Variation der Ionenstärke, nicht ausgewählt. Neck et al. [NEC/ALT2009] korrigierte diesen Wert zu $\log K_{3-4}^\circ = -0,5 \pm 0,4$ nach erneuter Auswertung der Daten von [VIT/TRE1991], unter Angabe eines Satzes von SIT-Parametern (s. Kapitel 8.11.5.3). Die korrespondierende Gleichgewichtskonstante der Reaktion $\text{Am}^{3+} + 4 \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Am}(\text{OH})_4^- + 4 \text{H}^+$ beträgt hier nach $\log \beta_{14}^\circ = -40,7 \pm 0,7$. In der nachfolgenden Tabelle sind alle ausgewählten Konstanten für Am(III) aufgelistet.

Tab. 8.172 Gleichgewichtskonstanten ($I = 0$, 25 °C) für feste Hydroxide und wässrige Komplexe von Am(III)

Hydroxid-Komplexe: $\log \beta_n^\circ: \text{Am}^{3+} + n\text{H}_2\text{O} \Leftrightarrow \text{Am}(\text{OH})_n^{3-n} + n\text{H}^+$		
$\text{Am}(\text{OH})^{2+}$	$-7,2 \pm 0,5$	[GUI/FAN2003]
$\text{Am}(\text{OH})_2^+$	$-15,1 \pm 0,7$	[GUI/FAN2003]
$\text{Am}(\text{OH})_3(\text{aq})$	$-26,2 \pm 0,5$	[GUI/FAN2003]
$\text{Am}(\text{OH})_4^-$	$-40,7 \pm 0,7$	[NEC/ALT2009]
Löslichkeit: $\log K_{s,0}^\circ: \text{Am}(\text{OH})_3(\text{s}) + 3\text{H}^+ \Leftrightarrow \text{Am}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O}$		
$\text{Am}(\text{OH})_3(\text{cr/aged})$	$15,6 \pm 0,6$	[GUI/FAN2003]
$\text{Am}(\text{OH})_3(\text{am})$	$16,9 \pm 0,8$	[GUI/FAN2003]

8.11.3.3 Ternäre Calcium-Americium-Hydroxo-Komplexe

Die kritische Bewertung der NEA bezieht sich im Wesentlichen nur auf experimentelle Daten im NaCl- oder NaClO₄-System. Für Endlager-Sicherheitsbetrachtungen fehlen deswegen Daten für relevante Elektrolytsysteme, wie verdünnte bis konzentrierte MgCl₂ und CaCl₂-Lösungen. Löslichkeitsuntersuchungen von Zr(IV), Th(IV), Pu(IV), Nd(III) und Cm(III) in alkalischen CaCl₂-Lösungen [NEC/ALT2009], ALT/NEC2009, ALT/NEC2008, [RAB/ALT2008], [BRE/ALT2007] zeigten, dass ternäre Ca-M-OH Komplexe entstehen, in denen die formell stark negative Gesamtladung der Spezies aufgrund der aussergewöhnlich hohen Koordinierung mit Hydroxid von Ca²⁺ kompensiert wird. Diese ternären Komplexe sind dafür verantwortlich, dass die Löslichkeiten der oben genannten Metalloxyhydrate (MO₂·nH₂O(s)) oder Metallhydroxide (M(OH)₃(s)) zu unerwartet hohen Werten ansteigen. Neck et al. [NEC/ALT2009] haben einen Satz von Gleichgewichtskonstanten und Ionenwechselwirkungsparametern für SIT und Pitzer bei 25 °C aufgestellt. Herangezogen wurden dafür a) bekannte Daten zur Löslichkeit von Am(OH)₃(s) und der Hydrolyse von Am(III) und Cm(III), b) zusätzliche Informationen aus detaillierten Untersuchungen zur Löslichkeit von Nd(OH)₃(s) in NaCl, MgCl₂ und CaCl₂-Medien mit variierenden Ionenstärken und c) spektroskopische Daten (TRLFS) für Cm(III) in alkalischen CaCl₂-Lösungen. In [NEC/ALT2009] wurde auf die Analogie-Beziehung zwischen Am(III) und Nd(III) zurückgegriffen. In dem Modell wird unter Berücksichtigung der ternären Komplexe Ca[M(OH)₃]²⁺, Ca₂[M(OH)₄]³⁺ und Ca₃[M(OH)₆]³⁺ – mit M = Am, Cm, Nd – die Hydrolyse von Am(III), Cm(III) und Nd(III) sehr gut beschrieben. Zudem wurden die von der NEA ausgewählten Gleichgewichtskonstanten bestätigt. Die von [NEC/ALT2009] angegebenen allgemeinen Werte für dreiwertige Actiniden (An = Am, Cm, Nd) wurden für Am(III) vollständig übernommen

und sind in der folgenden Tabelle aufgelistet. Die dazugehörigen SIT und Pitzerparameter sind in den entsprechenden Kapiteln zu finden.

Tab. 8.173 Gleichgewichtskonstanten ($I = 0$, 25 °C) für ternäre Calcium-Am(III)-Hydroxo-Komplexe

Ca-Am(III)-OH-Komplexe: $\log \beta_{p1n}^{\circ}$:		
$p \text{ Ca}^{2+} + \text{Am}^{3+} + n \text{ H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Ca}_p\text{Am}(\text{OH})_n^{2p+3-n} + n \text{ H}^+$		
$\text{Ca}[\text{Am}(\text{OH})_3]^{2+}$	$-26,3 \pm 0,5$	[NEC/ALT2009]
$\text{Ca}_2[\text{Am}(\text{OH})_4]^{3+}$	$-37,2 \pm 0,6$	[NEC/ALT2009]
$\text{Ca}_3[\text{Am}(\text{OH})_6]^{3+}$	$-60,7 \pm 0,5$	[NEC/ALT2009]

8.11.3.4 Americium-Carbonat-Komplexe

Dreiwertige Am(III)-Carbonat-Komplexe

Die Komplexierung von Am(III) mit Carbonat-Ionen wurden anhand von spektroskopischen Methoden, Löslichkeitsmessungen und Flüssig-flüssig-Extraktionsmethoden unter verschiedenen Randbedingungen untersucht. Einen kritischen Überblick über diese Ergebnisse gibt [NEC/ALT2009], [SIL/BID1995], [GUI/FAN2003]. Im Gegensatz zu meist älterer Literatur, zeigen die neueren kritisch diskutierten Evaluierungen, dass die Carbonatkomplexierung von Am(III) mit einem einfachen Modell quantitativ beschrieben werden kann. Hierbei werden nur die reinen Carbonatkomplexe $\text{Am}(\text{CO}_3)_n^{3-2n}$ mit $n = 1-3$ berücksichtigt. Bei Bedingungen von $p\text{CO}_2 = 0,1 - 1 \text{ atm}$ ($\text{pH} = 5 - 7,5$; $[\text{CO}_3^{2-}] \leq 10^{-4} \text{ m}$ und $\text{pH} 8 - 9,5$; $[\text{CO}_3^{2-}] \geq 10^{-4} \text{ m}$ ($\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{NaHCO}_3$ -Puffer) werden keine gemischten Hydroxocarbonat-Komplexe gebildet. Erst oberhalb von $\text{pH} 10$, mit Carbonatgehalten weit unterhalb der Gleichgewichtskonzentration unter atmosphärischen Bedingungen, können gemischte Hydroxocarbonat-Komplexe als dominierende An(III)-Spezies in Lösung auftreten. Auch der viel diskutierte Hydrogencarbonat-Komplex konnte nur bei sehr extremen Konzentrationsverhältnissen von $[\text{HCO}_3^-] : [\text{CO}_3^{2-}] \geq 10^{-4}$ ($\text{pH} < 6$ und $p\text{CO}_2 > 0,5 \text{ atm}$) spektroskopisch identifiziert werden [NEC/FAN1998].

Für THEREDA wurden die NEA-Daten zur Carbonatkomplexierung für folgende Reaktionen und Spezies übernommen, mit Ausnahme des Hydrogencarbonat-Komplex (s. u.). Für die Herleitung der Konstanten wurden sowohl Americium- als auch Cm-

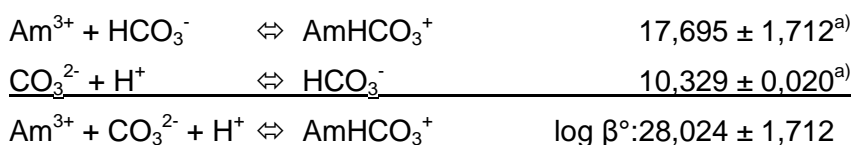
Daten ausgewertet. Die hier angegebenen Gleichgewichtskonstanten sind somit für Am(III) als auch für Cm(III) gültig.

Tab. 8.174 Gleichgewichtskonstanten ($I = 0$, 25 °C) für Am(III)-Carbonat- und Hydrogencarbonat-Komplexe

Carbonat-Komplexe: $\log \beta_n^{\circ}: \text{Am}^{3+} + n\text{CO}_3^{2-} \Leftrightarrow \text{Am}(\text{CO}_3)_n^{3-2n}$		
$\text{Am}(\text{CO}_3)^+$	$8,0 \pm 0,4$	[GUI/FAN2003]
$\text{Am}(\text{CO}_3)_2^-$	$12,9 \pm 0,6$	[GUI/FAN2003]3
$\text{Am}(\text{CO}_3)_3^{3-}$	$15,0 \pm 1,0$	[GUI/FAN2003]
Hydrogencarbonat-Komplex: $\log \beta_{10n}^{\circ}: \text{Am}^{3+} + \text{CO}_3^{2-} + \text{H}^+ \Leftrightarrow \text{Am}(\text{HCO}_3)^{2+}$		
$\text{Am}(\text{HCO}_3)^{2+}$	$28,0 \pm 1,7$	THEREDA

Trotzdem ist es verwunderlich, dass die Bildung des Komplexes $\text{Am}(\text{CO}_3)_4^{5-}$ spektroskopisch nicht bestätigt werden konnte, im Gegensatz zu den Untersuchungen mit Curium. Kleine Unterschiede in dem Ionenradius der beiden Kationen verursachen offenbar große Unterschiede in der Bildung des hoch-kordinierten Komplexes. Deswegen wurde auch von der NEA eine Gleichgewichtskonstante für die Bildung von $\text{Am}(\text{CO}_3)_4^{5-}$ angegeben, aber nicht ausgewählt.

Für den Am(III)-Hydrogencarbonat-Komplex gibt die NEA eine Gleichgewichtskonstante für die Bildungsreaktion aus Am^{3+} und HCO_3^- an. Da HCO_3^- in THEREDA keine Masterspezies ist, wurde die Reaktion umgeformt und die Gleichgewichtskonstante für die neue Bildungsreaktion berechnet:



a) [GUI/FAN2003]

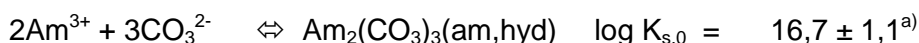
8.11.3.5 Americium-Carbonat-Festphasen

Für die festen Americium-Carbonate wurden die Daten aus der NEA-TDB übernommen. Dies war ohne weiteres möglich, da die Bildungsreaktionen bereits mit CO_3^{2-} formuliert waren und die Reaktion $\text{CO}_3^{2-} + \text{H}^+ \Leftrightarrow \text{HCO}_3^-$ mit dem für THEREDA ausgewählten Wert von $\log K^{\circ} = 10,329 \pm 0,020$ berücksichtigt wurde. Für die in der NEA-TDB mit OH- Ionen formulierten Bildungsreaktionen, mussten die Bildungsreakti-

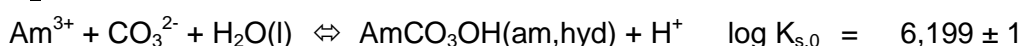
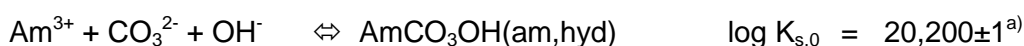
onen umgeschrieben werden, da das OH⁻ Anion keine Masterspezies ist, sondern nur als Produktspezies auftreten kann.

Feste Americium(III)-Carbonate

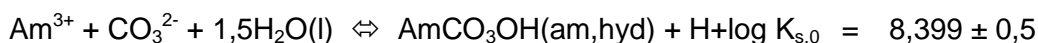
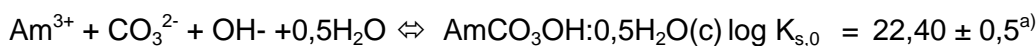
Am₂(CO₃)₃(am,hyd)



AmCO₃OH(am,hyd)



AmCO₃OH·0,5H₂O(c)



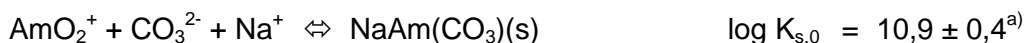
NaAm(CO₃)₂·5 H₂O (c)



a) [GUI/FAN2003]

Feste Americium(V)-Carbonate

NaAmO₂CO₃(s)



a) Quelle [GUI/FAN2003]

b) Quelle [COX/WAG1989]

8.11.4 Curium

Curium besitzt in wässrigen Lösungen nur eine stabile Oxidationsstufe, die dreiwertige (Cm(III)). Das chemische Verhalten von Cm³⁺ in wässrigen Lösungen ist sehr ähnlich dem des Am³⁺ und des Lanthanids Nd³⁺. Das ist das Resultat von gleicher Ladung und sehr ähnlichen Ionenradien. Da die experimentellen Fehler größer sind als die zu er-

wartenden Unterschiede in den thermodynamischen Daten hervorgerufen durch die kleinen Unterschiede in effektiver Ladung und Ionenradius, wurden viele thermodynamischen Daten für Am(III) und Cm(III) sowie teilweise Nd(III) gleichgesetzt. Dieses betrifft insbesondere die Curiumfestphasen.

Da die thermodynamischen Daten für Cm(III) nicht im NEA-TDB Update [GUI/FAN2003] zu finden sind, werden sie ohne weitere Kommentare in den folgenden Tabellen zusammengefasst. Für detailliertere Betrachtungen und Erklärungen wird der Leser auf das Kapitel 8.11.3 über Americium verwiesen.

8.11.4.1 Wässrige Curium-Hydroxo-Komplexe

Tab. 8.175 Gleichgewichtskonstanten ($I = 0$, 25 °C) für feste Hydroxide und wässrige Komplexe von Cm(III)

Hydroxid-Komplexe: $\log \beta_n^\circ: \text{Cm}^{3+} + n \text{H}_2\text{O} \Leftrightarrow \text{Cm}(\text{OH})_n^{3-n} + n \text{H}^+$		
$\text{Cm}(\text{OH})^{2+}$	$-7,2 \pm 0,5$	[GUI/FAN2003]
$\text{Cm}(\text{OH})_2^+$	$-15,1 \pm 0,7$	[GUI/FAN2003]
$\text{Cm}(\text{OH})_3(\text{aq})$	$-26,2 \pm 0,5$	[GUI/FAN2003]
$\text{Cm}(\text{OH})_4^-$	$-40,7 \pm 0,7$	[NEC/ALT2009]
Löslichkeit: $\log K_{s,0}^\circ: \text{Cm}(\text{OH})_3(\text{s}) + 3 \text{H}^+ \Leftrightarrow \text{Cm}^{3+} + 3 \text{H}_2\text{O}$		
$\text{Cm}(\text{OH})_3(\text{cr/aged})$	$15,6 \pm 0,6$	[GUI/FAN2003]
$\text{Cm}(\text{OH})_3(\text{am})$	$16,9 \pm 0,8$	[GUI/FAN2003]

8.11.4.2 Ternäre Calcium-Curium-Hydroxo-Komplexe

Tab. 8.176 Gleichgewichtskonstanten ($I = 0$, 25 °C) für ternäre Calcium-Am(III)-Hydroxo-Komplexe

Ca-Cm(III)-OH-Komplexe: $\log \beta_{p1n}^\circ:$ $p \text{Ca}^{2+} + \text{Cm}^{3+} + n \text{H}_2\text{O} \Leftrightarrow \text{Ca}_p\text{Cm}(\text{OH})_n^{2p+3-n} + n \text{H}^+$		
$\text{Ca}[\text{Cm}(\text{OH})_3]^{2+}$	$-26,3 \pm 0,5$	[NEC/ALT2009]
$\text{Ca}_2[\text{Cm}(\text{OH})_4]^{3+}$	$-37,2 \pm 0,6$	[NEC/ALT2009]
$\text{Ca}_3[\text{Cm}(\text{OH})_6]^{3+}$	$-60,7 \pm 0,5$	[NEC/ALT2009]

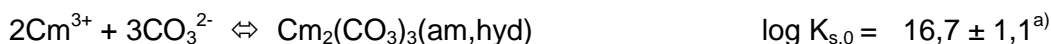
8.11.4.3 Curium-Carbonat-Komplexe

Tab. 8.177 Gleichgewichtskonstanten ($I = 0$, 25 °C) für Cm(III)-Carbonat- und Hydrogencarbonat-Komplexe

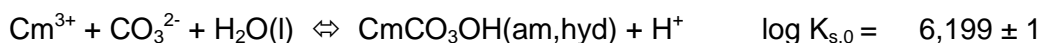
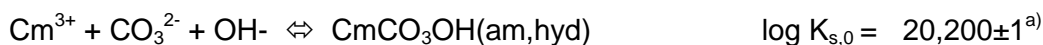
Carbonat-Komplexe: $\log \beta_n^\circ: \text{Cm}^{3+} + n \text{CO}_3^{2-} \Leftrightarrow \text{Cm}(\text{CO}_3)_n^{3-2n}$		
$\text{Cm}(\text{CO}_3)^+$	$8,0 \pm 0,4$	[GUI/FAN2003]
$\text{Cm}(\text{CO}_3)_2^-$	$12,9 \pm 0,6$	[GUI/FAN2003]
$\text{Cm}(\text{CO}_3)_3^{3-}$	$15,0 \pm 1,0$	[GUI/FAN2003]
Hydrogencarbonat-Komplex: $\log \beta_{10n}^\circ: \text{Cm}^{3+} + \text{CO}_3^{2-} + \text{H}^+ \Leftrightarrow \text{Cm}(\text{HCO}_3)^{2+}$		
$\text{Cm}(\text{HCO}_3)^{2+}$	$28,0 \pm 1,7$	THEREDA

8.11.4.4 Curium-Carbonat-Festphasen

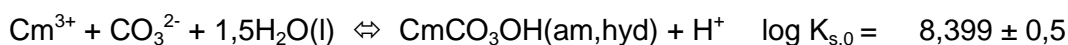
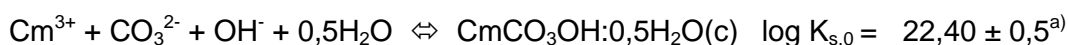
$\text{Cm}_2(\text{CO}_3)_3(\text{am,hyd})$



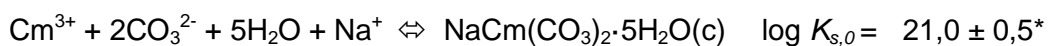
$\text{CmCO}_3\text{OH}(\text{am,hyd})$



$\text{CmCO}_3\text{OH}:0,5\text{H}_2\text{O}(\text{c})$



$\text{NaCm}(\text{CO}_3)_2 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}(\text{c})$



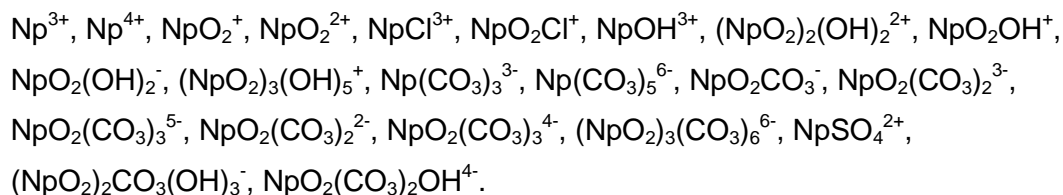
a) Quelle [GUI/FAN2003]

b) Quelle [COX/WAG1989]

8.11.5 SIT-Wechselwirkungsparameter

8.11.5.1 Neptunium

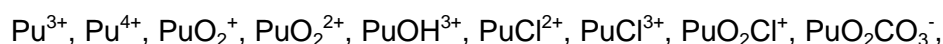
SIT-Parameter für die Neptunium-Spezies wurde ausschließlich aus der NEA-TDB ([RAN/FUG2008], Tabelle B-4 und B-5) übernommen. Für folgende Spezies stehen in NaCl- und NaClO₄-Lösungen Parameter zur Verfügung:



Weitere Parameter wurden für Np-Spezies in der THEREDA-Phase I nicht gesichtet und ausgewählt.

8.11.5.2 Plutonium

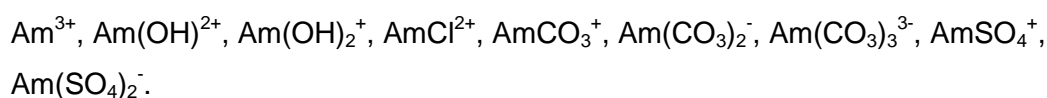
SIT-Parameter für die Plutonium-Spezies wurde ausschließlich aus der NEA-TDB ([RAN/FUG2008], Tabelle B-4 und B-5) übernommen. Für folgende Spezies stehen in NaCl- und NaClO₄-Lösungen Parameter zur Verfügung:



Weitere Parameter wurden für Pu-Spezies in der THEREDA-Phase I nicht gesichtet und ausgewählt.

8.11.5.3 Americium

In der NEA-TDB ([RAN/FUG2008], Tabelle B-4 und B-5) werden für die folgenden Americium-Spezies, die für THEREDA relevant sind, SIT-Parameter $\varepsilon(i,k)$ in Natriumchlorid- und Natriumperchlorat-Lösungen angegeben und von THEREDA übernommen:



Weitere SIT-Parameter für Americium-Spezies in CaCl_2 - und MgCl_2 -Lösungen wurden aus einem „peer reviewed“-Artikel [NEC/ALT2009] ausgewählt. Neck et al. [NEC/ALT2009] hat unter Berücksichtigung von experimentellen Gleichgewichts-Daten zur Hydrolyse von Am(III), Cm(III) und Nd(III) ein Parameter-Set aufgestellt. Diese SIT-Parametern sind zum einen konsistent mit dem Speziationsmodell der NEA-TDB, zum anderen konsistent zu den ebenfalls abgeleiteten Pitzer-Parametern (s. Kapitel 8.11.6).

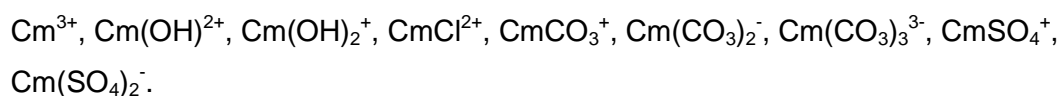
Tab. 8.178 SIT-Wechselwirkungsparameter für Am(III)-Hydroxide und ternäre Calcium-Am(III)-Hydroxo-Komplexe bei 25 °C

i	k	$\epsilon(i,k)$ [$\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$]	Literatur
$\text{Am}(\text{OH})_2^+$	Cl^-	$-0,06 \pm 0,08$	[NEC/ALT2009]
$\text{Am}(\text{OH})_3(\text{aq})$	Cl^-/OH^-	0	[NEC/ALT2009]
$\text{Am}(\text{OH})_3(\text{aq})$	Na^+	$-0,17 \pm 0,10$	[NEC/ALT2009]
$\text{Am}(\text{OH})_3(\text{aq})$	K^+	0	[NEC/ALT2009]
$\text{Am}(\text{OH})_3(\text{aq})$	$\text{Ca}^{2+}/\text{Mg}^{2+}$	0 ^{a)}	[NEC/ALT2009]
$\text{Am}(\text{OH})_4^-$	K^+/Na^+	$-0,03 \pm 0,05$	[NEC/ALT2009]
$\text{Am}(\text{OH})_4^-$	$\text{Ca}^{2+}/\text{Mg}^{2+}$	0 ^{a)}	[NEC/ALT2009]
$\text{Ca}[\text{Am}(\text{OH})_3]^{2+}$	Cl^-	$0,05 \pm 0,04$	[RAB/ALT2008]
$\text{Ca}_2[\text{Am}(\text{OH})_4]^{3+}$	Cl^-	$0,29 \pm 0,07$	[RAB/ALT2008]
$\text{Ca}_3[\text{Am}(\text{OH})_6]^{3+}$	Cl^-	$0,00 \pm 0,06$	[RAB/ALT2008]

a) Wegen starker Wechselwirkung von Ca^{2+} muss diese in Form eines Komplexes ternären Ca-Am(III)-OH ausformuliert werden. Die Wechselwirkung von Mg^{2+} ist nicht relevant, da ab $\text{pH} > 9$ $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ausfällt.

8.11.5.4 Curium

Für Curium können aufgrund der Ladungs-Ionenradius-Analogie die SIT-Parameter von Am(III) direkt aus Kapitel 8.11.5.3 übernommen werden. Die Abweichungen der Cm(III)-SIT-Parametern, die aufgrund des unterschiedlichen Ionenradius bzw. der effektiven Ladung gegenüber Am(III) zu erwarten wäre, sind auf jeden Fall kleiner als die experimentellen Unsicherheiten der SIT-Parametern. So wurden für folgende Cm(III)-Spezies die Am(III)-SIT-Parametern der NEA-TDB ([RAN/FUG2008], Tabelle B-4 und B-5) direkt übernommen und gleichgesetzt:



Die SIT-Parametern für Cm(III) in CaCl_2 - und MgCl_2 -Lösungen sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

Tab. 8.179 SIT-Wechselwirkungsparameter für Cm(III)-Hydroxide und ternäre Calcium-Cm(III)-Hydroxo-Komplexe bei 25 °C

i	k	$\epsilon(i,k)$ [kg·mol ⁻¹]	Literatur
Cm(OH) ₂ ⁺	Cl ⁻	-0,06 ± 0,08	[NEC/ALT2009]
Cm(OH) ₃ (aq)	Cl ⁻ /OH ⁻	0	[NEC/ALT2009]
Cm(OH) ₃ (aq)	Na ⁺	-0,17 ± 0,10	[NEC/ALT2009]
Cm(OH) ₃ (aq)	K ⁺	0	[NEC/ALT2009]
Cm(OH) ₃ (aq)	Ca ²⁺ /Mg ²⁺	0 ^{a)}	[NEC/ALT2009]
Cm(OH) ₄ ⁻	K ⁺ / Na ⁺	-0,03 ± 0,05	[NEC/ALT2009]
Cm(OH) ₄ ⁻	Ca ²⁺ /Mg ²⁺	0 ^{a)}	[NEC/ALT2009]
Ca[Cm(OH) ₃] ²⁺	Cl ⁻	0,05 ± 0,04	[RAB/ALT2008]
Ca ₂ [Cm(OH) ₄] ³⁺	Cl ⁻	0,29 ± 0,07	[RAB/ALT2008]
Ca ₃ [Cm(OH) ₆] ³⁺	Cl ⁻	0,00 ± 0,06	[RAB/ALT2008]

a) Wegen starker Wechselwirkung von Ca²⁺ muss diese in Form eines Komplexes ternären Ca-Am(III)-OH ausformuliert werden. Die Wechselwirkung von Mg²⁺ ist nicht relevant, da ab pH > 9 Mg(OH)₂ ausfällt.

8.11.6 Pitzer-Wechselwirkungsparameter

Pitzer-Wechselwirkungsparameter werden im Rahmen der NEA-TDB Reviews nicht betrachtet. Es kann in THEREDA demnach nicht auf NEA-Daten zurückgegriffen werden, wie für Gleichgewichtskonstanten oder SIT-Parameter erfolgte. Die notwendige umfangreiche Sichtung und Evaluation der verschiedenen existierenden Pitzer Datensätze entsprechend der THEREDA Guidelines wird in Phase 2 von THEREDA abgeschlossen werden.

8.11.6.1 Neptunium

Für Neptunium wurde die Sichtung und Bewertung der derzeit existierenden Pitzer-Parameter noch nicht abgeschlossen.

8.11.6.2 Plutonium

Für Plutonium wurde die Sichtung und Bewertung der derzeit existierenden Pitzer-Parameter ebenfalls noch nicht abgeschlossen.

8.11.6.3 Americium

Dreiwertiges Americium: Am³⁺

Wie im Fall der SIT-Parameter, ist die Auswahl an Pitzer-Parametern für die Americium-Kationen in der Literatur sehr klein. Die Spurenaktivitätskoeffizienten für Ionen gleicher Ladung und Symmetrie sowie gleicher Ionenradien sind praktisch identisch. Die Pitzer-Parameter für das Nd³⁺-Aquoion, die nur wenig differieren von den entsprechenden Parametern anderer Ln³⁺-Aquoionen (PIT1991), lassen sich daher übertragen zur Berechnung von Aktivitätskoeffizienten für An³⁺-Ionen von Neptunium, Plutonium, Americium und Curium. Die bekannten Pitzer-Parameter für Nd³⁺ sind in der unteren Tabelle zusammengefasst. Die binären, auf isopiesticen Messungen von [SPE/WEB1976], [RAR/WEB1977] basierenden Wechselwirkungsparameter für NdCl₃ und Nd(ClO₄)₃ stammen von Pitzer [PIT1991]. Die Werte für $\beta^{(0)}$ und $\beta^{(1)}$ wurden unverändert übernommen. Die Mischungsparameter in den Systemen NdCl₃-NaCl und NdCl₃-CaCl₂ wurden von Könnecke et al. [KOE/FAN1997] bestimmt aus bekannten Löslichkeiten in diesen ternären Systemen. Für Americium wurde von Neck et al. [NEC/ALT2009] kürzlich ein Review durchgeführt bezüglich der Thermodynamik von dreiwertigen Actiniden in NaCl-, CaCl₂- und MgCl₂-Lösungen. Dort wurden alle thermodynamische Daten einschließlich der Pitzer-Parameter zusammengestellt und Daten aus Untersuchungen mit Americium [RUN/KIM1994], Curium [FAN/KIM1995] und Neodym [SHE/ZEL1958], [SPE/WEB1976] erfolgreich bei hohen Ionenstärken (< 5 M) modelliert.

Da viele grundlegende Untersuchungen zur Komplexbildung und Löslichkeit von Actiniden im Perchlorat-Elektrolytssystem durchgeführt wurden, sind ebenfalls Pitzer-Parameter für das ClO₄⁻-Elektrolytssystem in der THEREDA-Datenbasis enthalten, obwohl Perchlorat selbstverständlich kein endlagerrelevantes Matrixsystem darstellt. Für Americium wurden allerdings bisher keine Pitzer-Parameter aus Experimenten im ClO₄⁻-Elektrolytssystem abgeleitet. Hier werden ebenfalls die Werte für Neodym aus [PIT1991] übernommen. Die Anwendung der Pitzer-Gleichungen ist allerdings auf niedrige Ionenstärken beschränkt, bei denen der Mischungsparameter $\Psi(\text{Am}^{3+}/\text{Na}^+/\text{ClO}_4^-)$ keine Rolle spielt.

Für Americium in sulfathaltigen Lösungen wurde von Könnecke et al. ein Satz von Pitzer-Modellparametern bestimmt, auf Basis spektroskopisch ermittelter Bildungskonstanten der Cm(III)-Sulfatkomplexe [PAV/FAN1996], [NEC/FAN1998] im System Cm(III)-Na-SO₄-Cl-H₂O bestimmt. Die binären Parameter $\beta^{(0)}$, $\beta^{(1)}$ und C^Φ der Wech-

selwirkung $\text{Cm}^{3+} - \text{SO}_4^{2-}$ wurden aus bekannten isopiesticen Daten für $\text{Lu}_2(\text{SO}_4)_3$ [RAR1996] berechnet. Aufgrund der Analogie-Beziehung wurde $\beta^{(0)}$, $\beta^{(1)}$ und C^Φ für die Wechselwirkung zwischen Am^{3+} und SO_4^{2-} gleichgesetzt.

Tab. 8.180 Pitzer-Parameter für das Am(III)-Aquo-Ion Am^{3+} bei 25 °C

Binäre Pitzer- Parameter für Am^{3+}								
c	a	$\beta^{(0)}$	$\beta^{(1)}$	$\beta^{(2)}$	C^Φ	α_1	α_2	Ref.
(Analoga)								
$(\text{Nd}^{3+})^\circ$	Cl^-	0,5856	5,6	0	-0,016*	2	0	[NEC/ALT2009]
$(\text{Nd}^{3+})^\circ$	ClO_4^-	0,754	6,533	0	0,0075	2	0	NEC/FAN1998
(Lu^{3+})	SO_4^{2-}	1,792	15,044	0	-0,6	?	?	[ALT/BRE2004]
Ternäre Pitzer- Parameter für Am^{3+}								
c	c'	a	$\theta(\text{cc}')$	$\psi(\text{cc}'\text{a})$		Referenz für $\psi(\text{cc}'\text{a})$		
(Analoga)			(HMW)					
(Nd^{3+})	Na^+	Cl^-	0,1	0		[NEC/ALT2009]		
(Nd^{3+})	$\text{K}^+ (\text{Na}^+)$	Cl^-	0,1	0		[ALT/BRE2004]		
(Nd^{3+})	Ca^{2+}	Cl^-	0,2	0		[NEC/ALT2009]		
(Nd^{3+})	$\text{Mg}^{2+} (\text{Ca}^{2+})$	Cl^-	0,2	0		[NEC/ALT2009]		

* wurde aus Cm(III)-Daten berechnet [KOE/FAN1997]

° Original Daten aus [PIT1991]

Fünfwertiges Americium: AmO_2^+

Für fünfwertiges Americium existieren keine experimentellen Pitzer-Parameter. Aufgrund der schon mehrmals erwähnten Analogie-Beziehung zwischen Ionen gleicher Ladung, Symmetrie und ähnlicher Größe, wurde für AmO_2^+ die Pitzer-Parameter übernommen, die aus experimentellen Daten für NpO_2^+ bestimmt wurden [NEC1997].

Tab. 8.181 Pitzer-Parameter für fünfwertiges Americium: AmO_2^+

Binäre Pitzer- Parameter für AmO_2^+								
c	a	$\beta^{(0)}$	$\beta^{(1)}$	$\beta^{(2)}$	C^ϕ	α_1	α_2	Ref.
(Analoge)								
(NpO_2^+)	Cl^-	0,1415	0,281	0	0	2	0	[NEC1997]
(NpO_2^+)	ClO_4^-	0,257	0,180	0	0,008	2	0	[NEC1997]
Ternäre Pitzer- Parameter für AmO_2^+								
c	c'	a	$\theta(\text{cc}')$ (HMW)	$\psi(\text{cc}'a)$	Referenz für $\psi(\text{cc}'a)$			
(Analoge)								
(Nd^{3+})	Ca^{2+}	Cl^-	0,5	0	[NEC1997]			
(Nd^{3+})	Mg^{2+} (Ca^{2+})	Cl^-	0,5	0	[NEC1997]			

Binäre und ternäre Americium-Hydroxo-Komplexe

Neck et al. haben in [NEC/ALT2009] ein thermodynamisches Modell zur Beschreibung von dreiwertigen Actiniden (An^{3+}) im $\text{An}^{3+} - \text{Na}^+ - \text{Ca}^{2+} - \text{Mg}^{2+} - \text{Cl}^- - \text{H}^+ - \text{OH}^- - \text{H}_2\text{O}$ - System aufgestellt. Dieses Modell beinhaltet auch Wechselwirkungsparameter für das Pitzer-Modell. Die Daten wurden aus Löslichkeits-Experimenten mit Am(III), Cm(III) und Nd(III) abgeleitet. Für Cm(III) wurden die Lösungen mittels zeitverzögerter Laserfluoreszenzspektroskopie (TRLFS) charakterisiert. Mit diesen Modellparametern konnte die Experimente bis 5,0 M NaCl, 3,5 M CaCl_2 und 3,5 M MgCl_2 beschrieben werden.

Tab. 8.182 Wechselwirkungskoeffizienten (Pitzer) für Americium-Hydroxo-Komplexe bei 25 °C. $\beta^{(0)}$, $\beta^{(1)}$, und $\theta(cc')$ in $\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$, C^ϕ und $\psi(cc'a)$ in $\text{kg}^2\cdot\text{mol}^{-2}$

Binäre Pitzer- Parameter								
c (n)	a (c)	$\beta^{(0)}$	$\beta^{(1)}$	$\beta^{(2)}$	C^ϕ	α_1	α_2	Ref.
(Analoga)								
Am(OH) ²⁺ (Cm/Nd(OH) ²⁺)	Cl ⁻	0,055	1,81	0	0	2	0	[NEC/ALT2009]
Am(OH) ₂ ⁺ ([Cm/Nd(OH) ₂] ⁺)	Cl ⁻	-0,13	0	0	0	2	0	[NEC/ALT2009]
Am(OH) ₄ ⁻ (Cm/Nd(OH) ₄) ⁻	K ⁺ /Na ⁺ Ca ²⁺ /Mg ²⁺	0 0	0 0	0 0	0 0	2	0	[NEC/ALT2009]
Am(OH) ₃ (aq)	Na ⁺	$\lambda_{nc} = 0.2$						
	K ⁺ , Ca ²⁺ , Mg ²⁺ , Cl ⁻ , OH ⁻	$\lambda_{nc} = 0$						
Ternäre Pitzer- Parameter								
c	c'	a	$\theta(cc')$ (HMW)	$\psi(cc'a)$	Referenz für $\psi(cc'a)$			
(Analoga)								
Am(OH) ²⁺ (Cm/Nd(OH) ²⁺)	Na ⁺ Ca ²⁺ /Mg ²⁺	Cl ⁻	0 0	0 0,04	[NEC/ALT2009]			
Am(OH) ₂ ⁺ (Cm/Nd(OH) ₂) ⁺	Na ⁺ Ca ²⁺ /Mg ²⁺	Cl ⁻	0 0,29	0 0,07	[NEC/ALT2009]			
Am(OH) ₄ ⁻ (Cm/Nd(OH) ₄) ⁻	K ⁺ /Na ⁺ Ca ²⁺ /Mg ²⁺	Cl ⁻ /OH ⁻ Cl ⁻	0 0	0 0	[NEC/ALT2009]			

Tab. 8.183 Wechselwirkungskoeffizienten (Pitzer) für ternäre Calcium-Americium-Hydroxo-Komplexe bei 25 °C. $\beta^{(0)}$, $\beta^{(1)}$, und $\theta(cc')$ in $\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$, C^ϕ und $\psi(cc'a)$ in $\text{kg}^2\cdot\text{mol}^{-2}$

Binäre Pitzer- Parameter								
c	a	$\beta^{(0)}$	$\beta^{(1)}$	$\beta^{(2)}$	C^ϕ	α_1	α_2	Ref.
(Analoga)								
Ca[Am(OH) ₃] ²⁺ (Ca[Cm/Nd(OH) ₃] ²⁺)	Cl ⁻	0,21	1,6 ^{a)}	0	0	2	0	[NEC/ALT2009]
Ca ₂ [Am(OH) ₄] ³⁺ (Ca ₂ [Cm/Nd(OH) ₄] ³⁺)	Cl ⁻	0,70	4,3 ^{a)}	0	0	2	0	[NEC/ALT2009]
Ca ₃ [Am(OH) ₆] ³⁺ (Ca ₃ [Cm/Nd(OH) ₆] ³⁺)	Cl ⁻	0,37	4,3 ^{a)}	0	0	2	0	[NEC/ALT2009]
Ternäre Pitzer- Parameter								
c	c'	a	$\theta(cc')$		$\psi(cc'a)$	Referenz für $\psi(cc'a)$		
(Analoga)			(HMW)					
Ca[Am(OH) ₃] ²⁺ (Ca[Cm/Nd(OH) ₃] ²⁺)	Ca ²⁺	Cl ⁻	0		0	[NEC/ALT2009]		
Ca ₂ [Am(OH) ₄] ³⁺ (Ca ₂ [Cm/Nd(OH) ₄] ³⁺)	Ca ²⁺	Cl ⁻	0		0	[NEC/ALT2009]		
Ca ₃ [Am(OH) ₆] ³⁺ (Ca ₃ [Cm/Nd(OH) ₆] ³⁺)	Ca ²⁺	Cl ⁻	0		0	[NEC/ALT2009]		

^{a)} Festgehaltene Werte analog zum Ladungstyp nach [PLY/FAN1998]

Americium(III)-Chloro-Komplexe

Die Pitzer-Parameter für die Americium(III)-Chloro-Komplexe wurden aus einer Analogiebetrachtung dreiwertiger Actiniden und Lanthaniden den experimentellen Daten für Curium(III)-Chloro-Komplexen gleichgesetzt. Diese wurden in früheren Arbeiten von [KOE/FAN1997] bestimmt und von Neck et al. [NEC/ALT2009] erfolgreich in das Speziationsmodell dreiwertiger Actiniden eingebaut und damit auch bestätigt.

Tab. 8.184 Wechselwirkungskoeffizienten (Pitzer) für Americium-Chloro-Komplexe bei 25 °C. $\beta^{(0)}$, $\beta^{(1)}$, und $\theta(cc')$ in $\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$, C^ϕ und $\psi(cc'a)$ in $\text{kg}^2\cdot\text{mol}^{-2}$

Binäre Pitzer- Parameter								
c (n)	a (c)	$\beta^{(0)}$	$\beta^{(1)}$	$\beta^{(2)}$	C^ϕ	α_1	α_2	Ref.
(Analoga)								
AmCl^{2+} (CmCl^{2+})	Cl^-	0,593	3,15	0	-0,006	2	0	[KOE/FAN1997]
AmCl_2^+ (CmCl_2^+)	Cl^-	0,516	1,75	0	0,010	2	0	[KOE/FAN1997]
Ternäre Pitzer- Parameter								
c	c'	a	$\theta(cc')$	$\psi(cc'a)$		Referenz für $\psi(cc'a)$		
(Analoga)			(HMW)					
AmCl^{2+} (CmCl^{2+})	Na^+ $\text{Ca}^{2+}/\text{Mg}^{2+}$	Cl^-	0 -0,014	0 0		[KOE/FAN1997]		
AmCl_2^+ (CmCl_2^+)	Na^+ $\text{Ca}^{2+}/\text{Mg}^{2+}$	Cl^-	0 -0,196	0 0		[KOE/FAN1997]		

8.11.6.4 Curium

Curium(III)-Aquo-Ion

Für die INE-TDB konnten die Pitzer-Parameter einiger Curium-Spezies aus Experimenten mit Tracer-Mengen an Curium abgeleitet werden. Um Datenlücken bei fehlende Pitzer-Parameter zu schließen bzw. zur Bestätigung der Curium-Daten wurden aus Experimenten mit Neodym weitere Pitzer-Parameter bestimmt [NEC/ALT2009]. Aufgrund der Ladungs-Ionenradius-Analogie können die Pitzer-Parameter von Nd(III) direkt übernommen werden. Die Abweichungen, die aufgrund des unterschiedlichen Ionenradius bzw. der effektiven Ladung beider Elemente zu erwarten wären, sind auf jeden Fall kleiner als die experimentellen Unsicherheiten der Pitzer-Parameter.

Tab. 8.185 Pitzer-Parameter für das Curium(III)-Aquo-Ion Cm^{3+} bei 25 °C

Binäre Pitzer- Parameter								
c	a	$\beta^{(0)}$	$\beta^{(1)}$	$\beta^{(2)}$	C^ϕ	α_1	α_2	Ref.
(Analoge)								
$(\text{Nd}^{3+})^\circ$	Cl^-	0,5856	5,6	0	-0,016*	2	0	[NEC/ALT2009]
$(\text{Nd}^{3+})^\circ$	ClO_4^-	0,754	6,533	0	0,0075	2	0	[NEC/ALT2009]
(Lu^{3+})	SO_4^{2-}	1,792	15,044	0	-0,6	?	?	[ALT/BRE2004]
Ternäre Pitzer- Parameter								
c	c'	a	$\theta(\text{cc}')$	$\psi(\text{cc}'\text{a})$	Referenz für $\psi(\text{cc}'\text{a})$			
(Analoge)			(HMW)					
(Nd^{3+})	Na^+	Cl^-	0,1	0	[NEC/ALT2009]			
(Nd^{3+})	$\text{K}^+ (\text{Na}^+)$	Cl^-	0,1	0	[ALT/BRE2004]			
(Nd^{3+})	Ca^{2+}	Cl^-	0,2	0	[NEC/ALT2009]			
(Nd^{3+})	$\text{Mg}^{2+} (\text{Ca}^{2+})$	Cl^-	0,2	0	[NEC/ALT2009]			

* wurde aus Cm(III)-Daten berechnet [KOE/FAN1997]

° Original Daten aus [PIT1991]

Curium-Hydroxo-Komplexe

Tab. 8.186 Wechselwirkungskoeffizienten (Pitzer) für Curium-Hydroxo-Komplexe bei 25 °C. $\beta^{(0)}$, $\beta^{(1)}$, und $\theta(cc')$ in $\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$, C^ϕ und $\psi(cc'a)$ in $\text{kg}^2\cdot\text{mol}^{-2}$

Binäre Pitzer- Parameter								
c (n)	a (c)	$\beta^{(0)}$	$\beta^{(1)}$	$\beta^{(2)}$	C^ϕ	α_1	α_2	Ref.
(Analoga)								
$\text{Cm}(\text{OH})^{2+}$ ($\text{Nd}(\text{OH})^{2+}$)	Cl^-	0,055	1,81	0	0	2	0	[NEC/ALT2009]
$\text{Cm}(\text{OH})_2^+$ ($[\text{Nd}(\text{OH})_2]^+$)	Cl^-	-0,13	0	0	0	2	0	[NEC/ALT2009]
$\text{Cm}(\text{OH})_4^-$ ($\text{Nd}(\text{OH})_4^-$)	K^+/Na^+ $\text{Ca}^{2+}/\text{Mg}^{2+}$	0 0	0 0	0 0	0 0	2	0	[NEC/ALT2009]
$\text{Cm}(\text{OH})_3(\text{aq})$	Na^+	$\lambda_{\text{nc}} = 0,2$						[NEC/ALT2009]
	$\text{K}^+, \text{Ca}^{2+}, \text{Mg}^{2+}, \text{Cl}^-$, OH^-	$\lambda_{\text{nc}} = 0$						[NEC/ALT2009]
Ternäre Pitzer- Parameter								
c	c'	a	$\theta(cc')$	$\psi(cc'a)$	Referenz für $\psi(cc'a)$			
(Analoga)			(HMW)					
$\text{Cm}(\text{OH})^{2+}$ ($\text{Nd}(\text{OH})^{2+}$)	Na^+ $\text{Ca}^{2+}/\text{Mg}^{2+}$	Cl^-	0 0	0 0,04	[NEC/ALT2009]			
$\text{Cm}(\text{OH})_2^+$ ($\text{Cm}/\text{Nd}(\text{OH})_2^+$)	Na^+ $\text{Ca}^{2+}/\text{Mg}^{2+}$	Cl^-	0 0,29	0 0,07	[NEC/ALT2009]			
$\text{Cm}(\text{OH})_4^-$ ($\text{Nd}(\text{OH})_4^-$)	K^+/Na^+ $\text{Ca}^{2+}/\text{Mg}^{2+}$	Cl^- / OH^- Cl^-	0 0	0 0	[NEC/ALT2009]			

Ternäre Calcium-Curium-Hydroxo-Komplexe

Tab. 8.187 Wechselwirkungskoeffizienten (Pitzer) für ternäre Calcium-Curium-Hydroxo-Komplexe bei 25 °C. $\beta^{(0)}$, $\beta^{(1)}$, und $\theta(cc')$ in $\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$, C^ϕ und $\psi(cc'a)$ in $\text{kg}^2\cdot\text{mol}^{-2}$

Binäre Pitzer- Parameter								
c	a	$\beta^{(0)}$	$\beta^{(1)}$	$\beta^{(2)}$	C^ϕ	α_1	α_2	Ref.
(Analoga)								
Ca[Cm(OH) ₃] ²⁺ (Ca[Nd(OH) ₃] ²⁺)	Cl ⁻	0,21	1,6 ^a	0	0	2	0	[NEC/ALT2009]
Ca ₂ [Cm(OH) ₄] ³⁺ (Ca ₂ [Nd(OH) ₄] ³⁺)	Cl ⁻	0,70	4,3 ^a	0	0	2	0	[NEC/ALT2009]
Ca ₃ [Cm(OH) ₆] ³⁺ (Ca ₃ [Nd(OH) ₆] ³⁺)	Cl ⁻	0,37	4,3 ^a	0	0	2	0	[NEC/ALT2009]
Ternäre Pitzer- Parameter								
c	c'	a	$\theta(cc')$	$\psi(cc'a)$	Referenz für $\psi(cc'a)$			
(Analoga)								
			(HMW)					
Ca[Cm(OH) ₃] ²⁺ (Ca[Nd(OH) ₃] ²⁺)	Ca ²⁺	Cl ⁻	0	0	[NEC/ALT2009]			
Ca ₂ [Cm(OH) ₄] ³⁺ (Ca ₂ [Nd(OH) ₄] ³⁺)	Ca ²⁺	Cl ⁻	0	0	[NEC/ALT2009]			
Ca ₃ [Cm(OH) ₆] ³⁺ (Ca ₃ [Nd(OH) ₆] ³⁺)	Ca ²⁺	Cl ⁻	0	0	[NEC/ALT2009]			

Curium-Chloro-Komplexe

Tab. 8.188 Wechselwirkungskoeffizienten (Pitzer) für Curium-Chloro-Komplexe bei 25 °C. $\beta^{(0)}$, $\beta^{(1)}$, und $\theta(cc')$ in $\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$, C^ϕ und $\psi(cc'a)$ in $\text{kg}^2\cdot\text{mol}^{-2}$

Binäre Pitzer- Parameter								
c	a	$\beta^{(0)}$	$\beta^{(1)}$	$\beta^{(2)}$	C^ϕ	α_1	α_2	Ref.
(Analoge)								
CmCl^{2+}	Cl^-	0,593	3,15	0	-0,006	2	0	[KOE/FAN1997]
CmCl_2^+	Cl^-	0,516	1,75	0	0,010	2	0	[KOE/FAN1997]
Ternäre Pitzer- Parameter								
c	c'	a	$\theta(cc')$	$\psi(cc'a)$		Referenz für $\psi(cc'a)$		
(Analoge)			(HMW)					
CmCl^{2+}	Na^+ $\text{Ca}^{2+}/\text{Mg}^{2+}$	Cl^-	0 -0,014	0 0		[KOE/FAN1997]		
CmCl_2^+	Na^+ $\text{Ca}^{2+}/\text{Mg}^{2+}$	Cl^-	0 -0,196	0 0		[KOE/FAN1997]		

8.12 Technetium

Technetium kann in wässrigen Lösungen in sechs verschiedenen Oxidationszuständen, von dreiwertig bis siebenwertig, vorkommen: Tc^{3+} , Tc(IV) , Tc(V) , TcO_4^{2-} und TcO_4^- . Tc(VII) ist an Luft die stabilste Oxidationszustand der unter reduktiven Bedingungen zu Tc(IV) reduziert wird. Tc(III) wurde in wässrigen Lösungen nachgewiesen, aber die Speziation konnte noch nicht geklärt werden. Deswegen konnte die NEA bei ihrem kritischen Review der Daten keine verlässlichen Daten selektieren. Tc(III) wird vorerst auch in THEREDA vorerst nicht berücksichtigt. In der Literatur wird auch zweiwertiges Tc^{2+} diskutiert. Einen Beweis für seine Existenz in wässrigen Lösungen konnte bisher nicht erbracht werden [RAR/RAN1999].

In THEREDA wurde die Spezies TcO_4^- als Primary-Master-Spezies ausgewählt. Fast alle thermodynamischen Bildungs- und Reaktionsdaten wurden der NEA-TDB [RAR/RAN1999], [GUI/FAN2003] entnommen. Ausnahmen sind in dem folgenden Kapitel diskutiert. Wie für die anderen Radionuklide wurden die Bildungsreaktionen der „Secondary Master Spezies“ über die H_2/H^+ -Redoxreaktion und nicht über das freie Elektron e^- formuliert. Deswegen konnten viele Gleichgewichtsreaktionen aus der NEA-

TDB nicht direkt übernommen werden, sondern mussten umformuliert werden. Die notwendigen Umformulierungen sind auf den nächsten Seiten dokumentiert.

8.12.1 Wässrige Tc-Ionen der einzelnen Oxidationsstufen

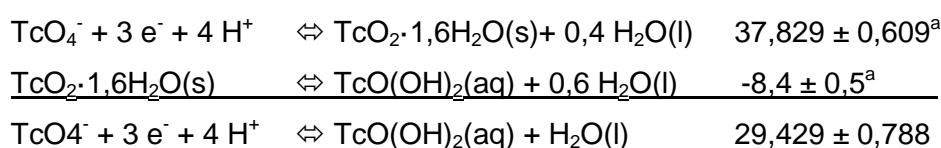
Vierwertiges Technetium (Tc(IV))

Aus experimentellen Untersuchungen schließt man, dass für das vierwertige Tc nicht das einfache TcO^{2+} die vorherrschende Spezies im pH-Bereich 3 bis 10 ist, sondern die neutrale Spezies $\text{TcO}(\text{OH})_2(\text{aq})$. Alternativ werden auch $\text{Tc}(\text{OH})_4(\text{aq})$ und $\text{TcO}_2(\text{aq})$ als chemische Formeln von Tc(IV) diskutiert. Da aber bei einer Neutralisationsreaktion 2 mol H^+ pro mol Tc verbraucht werden, hat man sich als Referenzverbindung auf $\text{TcO}(\text{OH})_2(\text{aq})$ festgelegt [RAR/RAN1999].

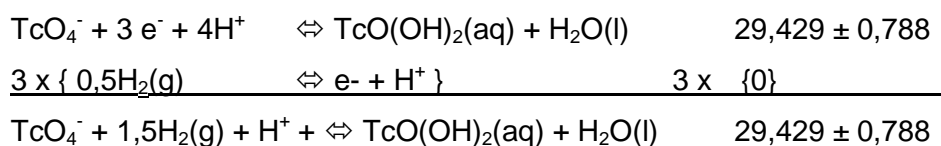
$\text{TcO}(\text{OH})_2(\text{aq})$ (Secondary Master Species)

Die NEA gibt für die Bildung von $\text{TcO}(\text{OH})_2(\text{aq})$ eine Reaktion ausgehend von festem $\text{TcO}_2 \cdot 1,6\text{H}_2\text{O}(\text{s})$ an, also einer Festphase. Wie vorher erwähnt, benötigt THEREDA eine Bildungsreaktion einer Secondary Mater Species Edukt-Spezies vom Typ Primary-Master-Spezies. Aus diesem Grund wurde die Bildungsreaktion umgeformt und die Gleichgewichtskonstante $\log K^\circ$ neu berechnet.

1. Schritt



2. Schritt

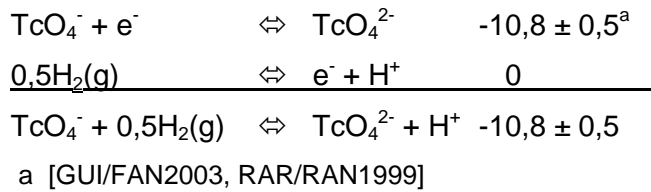


a) [GUI/FAN2003, RAR/RAN1999]

Die Gleichgewichtskonstante der Bildungsreaktion von $\text{TcO}(\text{OH})_2(\text{aq})$, ausgehend von TcO_4^- beträgt $\log K^\circ = 29,429 \pm 0,788$.

Fünfwertiges Technetium TcO_4^{2-} (Secondary Master Species)

Für die Bildungsreaktion von TcO_4^{2-} wurde die Reaktion wie folgt umformuliert:



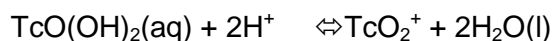
Die Gleichgewichtskonstante der Bildungsreaktion von TcO_4^- beträgt $\log K^\circ = -10,8 \pm 0,5$.

8.12.2 Die Hydrolyse-Spezies von Tc(IV)

Die Hydrolyse von Tc(IV) wird ausgehend von der stabilen Tc(IV)-Spezies $\text{TcO}(\text{OH})_2(\text{aq})$ als Reaktion mit H^+ oder als Reaktion mit H_2O formuliert, wobei die Endprodukte $\text{TcO}(\text{OH})^+$, TcO^+ oder $\text{TcO}(\text{OH})_3^-$ sind. Für die Bildung von $\text{TcO}(\text{OH})^+$ und $\text{TcO}(\text{OH})_3^-$ wurden im NEA-TDB Gleichgewichtskonstanten angegeben, nicht aber für TcO^{2+} (s.u.).



Wie oben erwähnt, bildet sich das TcO^{2+} durch eine Reaktion von $\text{TcO}(\text{OH})_2(\text{aq})$ mit H^+ nach folgender Reaktion:



In der NEA-TDB wird für diese Reaktion nur eine obere Grenze für die Gleichgewichtskonstante $\log K^\circ$ und der molaren Gibbs'schen Reaktionsenthalpie angegeben ($\log K^\circ < 4$, $\Delta_r G_m^\circ > -22,832 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$). Für THEREDA wurde dagegen ein Wert von mit $\log K^\circ = 4,019 \pm 0,590$ festgelegt, basierend auf neueren Untersuchungen von [HES/XIA2004]. Der Fehler von $\log K^\circ$ enthält die Unsicherheit der Gleichgewichtskonstante $\log K^\circ = -8,4 \pm 0,5$ der Reaktion $\text{TcO}_2 \cdot 1,6\text{H}_2\text{O}(\text{s}) \Leftrightarrow \text{TcO}(\text{OH})_2(\text{aq}) + 0,6 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$.

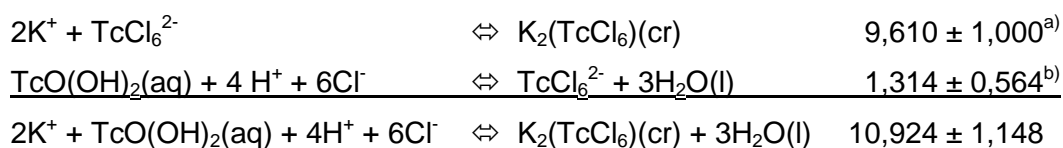
8.12.3 Chloro-Komplexe und feste Tc-Chloride des Tc(IV)

Hess et al. [HES/XIA2004] haben Untersuchungen über die Löslichkeit von $\text{TcO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}(\text{am})$ im wässrigen $\text{Tc(IV)} - \text{Na}^+ - \text{Cl}^- - \text{H}^+ - \text{OH}^- - \text{H}_2\text{O}$ -System durchgeführt und ein thermodynamisches Modell aufgestellt. Die experimentellen Daten werden gut beschrieben, mit Hilfe der Daten der NEA-TDB [RAR/RAN1999] für die tetravalenten Hydrolyse-Spezies und neuen Daten aus [HES/XIA2004] für Chloro-Komplexe des Tc(IV) und amorphen Technetiumtetrachlorid $\text{TcCl}_4(\text{am})$. Die Daten aus [HES/XIA2004] wurden für THEREDA übernommen:

Tab. 8.189 Bildungsreaktionen und Gleichgewichtskonstanten von Tc(IV)-Chloro-Komplexen und festen Tc(IV)-Chloriden

$\log K^\circ \text{TcO(OH)}_2(\text{aq}) + 4\text{H}^+ + 4\text{Cl}^- \Leftrightarrow \text{TcCl}_4(\text{am}) + 3\text{H}_2\text{O}(\text{l})$		
$\text{TcCl}_4(\text{am})$	$9,266 \pm 0,545$	[HES/XIA2004]
$\log K^\circ \text{TcO(OH)}_2(\text{aq}) + 4\text{H}^+ + 4\text{Cl}^- \Leftrightarrow \text{TcCl}_4(\text{aq}) + 3\text{H}_2\text{O}(\text{l})$		
$\text{TcCl}_4(\text{aq})$	$5,618 \pm 0,545$	[HES/XIA2004]
$\log K^\circ \text{TcO(OH)}_2(\text{aq}) + 4\text{H}^+ + 6\text{Cl}^- \Leftrightarrow \text{TcCl}_6^{2-} + 3\text{H}_2\text{O}(\text{l})$		
TcCl_6^{2-}	$1,314 \pm 0,564$	[HES/XIA2004]
$\log K^\circ 2\text{K}^+ + \text{TcO(OH)}_2(\text{aq}) + 4\text{H}^+ + 6\text{Cl}^- \Leftrightarrow \text{K}_2(\text{TcCl}_6)(\text{cr}) + 3\text{H}_2\text{O}(\text{l})$		
$\text{K}_2(\text{TcCl}_6)(\text{cr})$	$10,924 \pm 1,148$	THEREDA

Für die Festphase $\text{K}_2(\text{TcCl}_6)(\text{cr})$ wird in der NEA-TDB eine Bildungsreaktion aus Kaliumionen und Hexachlorotechnetium-Anionen formuliert. Da beide keine Primary- oder Secondary-Master-Spezies sind, musste wiederum eine Umformulierung der Reaktion gemäß der Richtlinien von THEREDA erfolgen:



a) [RAR/RAN1999]

b) [HES/XIA2004]

8.12.4 SIT-Parameter für wässrige Tc-Spezies

Für Technetium wurden von der NEA keine SIT-Parameter angegeben. Auch sonst wurden in der ersten Phase von THEREDA keine weiteren SIT-Parameter gesichtet und ausgewählt, bzw. abgeschätzt.

8.12.5 Pitzer-Parameter für wässrige Tc-Spezies

Die Pitzer-Parameter für Technetium-Spezies wurden innerhalb der THEREDA-Phase I nicht bearbeitet.

8.13 Sm und Pa (Im Auftrag des BfS)

8.13.1 Samarium

Allgemeines zu Samarium

Die thermodynamischen Eigenschaften zeigen bei den dreiwertigen Lanthaniden und Actiniden einen systematischen Trend mit den Ionenradien der Elemente. Vergleicht man die Ionenradien mit Koordinationszahl KZ = 8 von Nd^{3+} , Pu^{3+} , Am^{3+} und Cm^{3+} (111, 112, 110, 109 pm [CHO/RIZ1994]) mit dem Ionenradius von Sm^{3+} von 108 pm, so sollten die thermodynamischen Gleichgewichtskonstanten sehr ähnlich sein. Innerhalb der Lanthanidenreihe zeigen die Gleichgewichtskonstanten zwischen Nd^{3+} und Sm^{3+} einen Unterschied von $< 0,2$ [HAA/SHO1995]. Damit sind die Unterschiede, hervorgerufen durch den unterschiedlichen Ionenradius, kleiner als der experimentelle Fehler. Deshalb können Daten für Nd(III), Eu(III) (107 pm) und den dreiwertigen Actiniden als Analogie-Werte zum Vergleich oder sogar als Schätzwerte herangezogen werden, falls keine vernünftigen Sm-Daten existieren. Die Komplexierungskonstanten für dreiwertige Actiniden und Neodym wurden von der NEA [GUI/FAN2003] bzw. von [NEC/ALT2009] selektiert und stammen vorwiegend aus spektroskopischen Arbeiten. Spahiu und Bruno haben 1995 einen Review [SPA/BRU1995] der thermodynamischen Daten von Lanthaniden publiziert. Sie haben dabei wenn notwendig die in der Literatur enthaltenen Daten neu evaluiert. Die Daten für Samarium wurden aus diesem Review vorerst als „selected values“ einfach übernommen und den Daten aus anderen Quellen, die teilweise auch in [SPA/BRU1995] aufgelistet sind, gegenüber gestellt. Einen näheren Vergleich und eine Bewertung werden demnächst durchgeführt werden.

Samariumchlorid-Komplexe

Samarium bildet in chloridhaltigen Lösungen schwache Komplexe. Um einen nennenswerten Beitrag dieser Komplexe zu erhalten, muss die Chlorid-Konzentration größer als 4 mol/L sein. Wie bei den dreiwertigen Actiniden werden bei bestimmten Bedingungen Innersphere- oder Outersphere-Komplexe gebildet. Damit steht man vor

dem Problem, wie man die Komplexierung beschreibt: als Komplexbildungsreaktion über eine Komplexstabilitätskonstante oder als starke Ion-Ion-Wechselwirkung. Beim letzteren wird die Wechselwirkung in den Aktivitätskoeffizienten mit einbezogen. Die Resultate aus den verschiedenen experimentellen Methoden spiegeln ebenfalls wieder, ob Innersphere- oder Outersphere-Komplexierung vorherrscht. Spektroskopische Methoden „sehen“ nur die Innersphere-Komplexierung, während Extraktions- und Ionenaustauschmethoden nicht zwischen Innersphere- und Outersphere-Komplexierung unterscheiden können und Beiträge von beiden messen. Aus diesem Grund sollte man wenn möglich vornehmlich auf spektroskopische Ergebnisse zurückgreifen. In der folgenden Tabelle sind die Komplexierungskonstanten für den ersten und zweiten Chloridkomplex für Samarium zusammengestellt. Höherzählige Chloridkomplexe wurden experimentell nicht gefunden. Gleichgewichtskonstanten wurden zwar von [HAA/SHO1995] aufgrund von Korrelationen extrapoliert, diese sind aber nicht in der Tabelle aufgeführt.

Tab. 8.190 Bildungsreaktionen und Gleichgewichtskonstanten der Sm-Chloro-Komplexe. Zum Vergleich sind die Werte für die chemischen Analoga Nd(III), Am(III), Cm(III) und Eu(III) angegeben, soweit sie vorhanden sind

$M^{3+} + Cl^- = MCl^{2+}$			
SmCl ²⁺	0.4	Selected value (Review)	[SPA/BRU1995]
	0.36		[WOO1990], [MIR/AVR1982]
	0.30		[HAA/SHO1995] [MIL1992]
AnCl ²⁺ (Am/Cm)	0.24 ± 0.03	Spektroskopie	[GUI/FAN2003] [KÖN/FAN1997] [NEC/ALT2009]
NdCl ²⁺	0.24 ± 0.03	Analogie	[NEC/ALT2009]
	0.40		[WOO1990], [MIR/AVR1982]
	0.32		[HAA/SHO1995] [MIL1992]
EuCl ²⁺	0.34		[WOO1990], [MIR/AVR1982]
	0.28		[HAA/SHO1995] [MIL1992]
$M^{3+} + 2 Cl^- = MCl_2^+$			
AnCl ₂ ⁺ (Am/Cm)	-0.74 ± 0.05		[GUI/FAN2003] [KÖN/FAN1997] [NEC/ALT2009]

Samariumhydroxid-Komplexe

Die Hydrolysereaktion der Lanthaniden wurde von Baes und Mesmer [BAE/MES1976] reviewed und die angegebenen Hydrolysekonstanten von Wood [WOO1990] akzeptiert. Für einzelne Lanthanidenelementen, wo die Datenlage nicht ausreichend war, wurde aufgrund von „linear free energy“-Beziehungen Hydrolysekonstanten nach Daten von [KUM/SER1965] abgeleitet. Für Samarium geben Baes und Mesmer nur für den ersten Hydrolyseschritt eine Konstante an, die auch von Spahiu und Bruno [SPA/BRU1995] als „selected value“ akzeptiert wird. Kragten und Decnop-Weaver [KRA/DEC1979] haben die Hydrolyse in 1 M NaClO₄ für alle Hydrolyseschritte bis zum Festkörper untersucht, wobei auch die Bildung von Poly-Komplexen diskutiert werden. Sie geben Werte für log β₁, β₂, β₃, β_{4,3} und log K_{s0} an, wobei speziell der mehrkernige Komplex nicht abgesichert ist. Kragten und Decnop-Weaver konnten aus ihren Resultaten keine Aussagen bezüglich des von Baes und Mesmer beschriebenen Komplex

$\text{Sm}(\text{OH})_4^-$ machen, wobei aus einer Literaturstudie keine Hinweise auf diesen Sm-Komplex gab [KRA/DEC1979]. Trotzdem haben Spahiu und Bruno einen Wert für $\log \beta_4$ aus [BAE/MES1976], der auf einer Lanthaniden-Korrelation von [KUM/SER1965] basiert, selektiert. Sonst existieren in der Literatur keine direkten experimentellen Untersuchungen der Samarium-Hydrolyse, sondern alle weiteren Information und Konstanten basieren auf „Linear Free-Energy“-Korrelationen mit Hilfe von anderen Lanthanidionen zuzüglich Yttriumionen.

Einzig für die Hydroxidkomplexe der Analog-Elemente Am/Cm und Nd wurden die Gleichgewichtskonstanten experimentell bestimmt. Aus diesem Grund werden diese Werte den anderen vorgezogen, zumal sie konsistent zu allen THEREDA-Daten sind. Für den Tetrahydroxidkomplex wurde kein Wert selektiert, da

In der folgenden Tabelle werden die Gleichgewichtskonstanten für die Bildungsreaktionen der Hydrolyse-Spezies von Sm(III) angegeben. Die Gleichgewichtskonstanten aus der Literatur, soweit sie für die Reaktion $\text{Sm}^{3+} + n\text{OH}^- = \text{Sm}(\text{OH})_n^{3-n}$ angegeben werden, wurden mit $K_w = 14,001$ für die Reaktion $\text{Sm}^{3+} + n \text{H}_2\text{O} = \text{Sm}(\text{OH})_n^{3-n} + n \text{H}^+$ umgerechnet!

Tab. 8.191 Bildungsreaktionen und Gleichgewichtskonstanten der Sm-Hydroxid-Komplexe. Zum Vergleich sind die Werte für die chemischen Analoga Nd(III), Am(III), Cm(III) und Eu(III) angegeben, soweit sie vorhanden sind

$M^{3+} + H_2O = MOH^{2+} + H^+$	$\log\beta_n^0$	Comment	Literature
SmOH ²⁺	-7,9	Selected value (Review)	[SPA/BRU1995]
	-7,96 ± 0,06	Korrelation	[LEE/BYR1992]
	-7,5		[KRA/DEC1979]
	-7,9		[BAE/MES1976] [KUM/SER1965]
	-4,4	I = 0,1 M LiClO ₄	[GUI/DES1971]
	-10,7 – -9,1	I = 0,05 – 0,0001 M	[MOE1946]
	-8,19	Korrelation	[MIL1992]
AnOH ²⁺ (Am/Cm)	-7,2 ± 0,5		[GUI/FAN2003] [NEC/ALT2009]
NdOH ²⁺	-7,4 ± 0,4		[NEC/ALT2009]
	-8,33	Korrelation	[MIL1992]
EuOH ²⁺	-8,17	Korrelation	[MIL1992]
$M^{3+} + 2H_2O = M(OH)_2^+ + 2H^+$			
Sm(OH) ₂ ⁺	-16,5	Selected value (Review)	[SPA/BRU1995]
	-16,51 ± 0,13	Korrelation	[LEE/BYR1992]
	-15,0		[KRA/DEC1979]
Nd(OH) ₂ ⁺	-15,7 ± 0,7		[NEC/ALT2009]
An(OH) ₂ ⁺ (Am/Cm)	-15,1 ± 0,7		[GUI/FAN2003] [NEC/ALT2009]
$M^{3+} + 3H_2O = M(OH)_3 + 3H^+$			
Sm(OH) ₃	-25,9	Selected value (Review)	[SPA/BRU1995]
	-25,91 ± 0,59	Korrelation	[LEE/BYR1992]
	-22,7		[KRA/DEC1979]
An(OH) ₃ (Am/Cm)	-26,2 ± 0,5		[GUI/FAN2003] [NEC/ALT2009]
$M^{3+} + 4H_2O = M(OH)_4^- + 4H^+$			
Sm(OH) ₄ ⁻	-36,9	Selected value (Review)	[SPA/BRU1995]
Nd(OH) ₄ ⁻	-37,1	Korrelation	[BAE/MES1976]

Samariumcarbonat-Komplexe

Die Speziation und die Komplexierungskonstanten der Carbonat-Komplexierung von den Lanthaniden scheinen recht gut abgesichert zu sein. Es werden Hydrogencarbonat und verschiedene $\text{Ln}(\text{CO}_3)_n^{3-2n}$ -Komplexe mit $n = 1 - 3$ beschrieben. Für Samarium gibt es keine direkten experimentellen Untersuchungen zur Carbonat-Komplexierung. Alle in der Literatur angegebenen Werte sind Schätzwerte, die auf Analogie-Beziehungen bzw. „Linear Free-Energy“-Korrelationen basieren. In der folgenden Tabelle sind die Gleichgewichtskonstanten angegeben, für Sm(III) und den chemischen Analoga Nd, Am, Cm und Eu. Die Gleichgewichtskonstanten für Am/Cm wurden experimentell bestimmt. Die „selected values“ für die $\text{Sm}(\text{CO}_3)_n^{3-2n}$ für $n = 1, 2$ nach [SPA/BRU1995] entsprechen innerhalb der Unsicherheiten dem experimentellen Werten des Am(III)/Cm(III). Für THEREDA wurden deshalb die experimentellen Werte für $n = 1, 2$, und 3 als Analogwerte ausgewählt, die auch konsistent mit THEREDA sind.

Für den Hydrogencarbonat-Komplex des Samariums wurde von [SPA/BRU1995] eine Gleichgewichtskonstante von $\log K^\circ = 2,1$ abgeleitet, die den ausgewählten Gleichgewichtskonstanten für Nd ($\log K^\circ = 2,12$) und Eu ($\log K^\circ = 2,1$) equivalent ist. Von [GUI/FAN2003] wird ein Wert von $\log K^\circ = 3,1$ für Am/Cm angegeben, der eine Größenordnung größer ist. Zur Zeit ist nicht klar, wie von [SPA/BRU1995] die bei verschiedenen Ionenstärken gemessenen Gleichgewichtskonstanten auf $I = 0$ korrigiert wurden. Dahingegen kann davon ausgegangen werden, dass die Herleitung des Actiniden(III)-hydrogencarbonat-Komplex konsistent zu den Carbonat-Komplexen und damit auch zu den THEREDA-Daten geschehen ist. Dementsprechend wird im Moment der Wert von [GUI/DES1971] als Analog-Wert für den SmHCO_3^{2-} -Komplex favorisiert. Es muss aber bemerkt werden, dass der Hydrogencarbonat-Komplex nur bei CO_2 -Partialdrücken größer als 0,01 atm eine gewisse Bedeutung zur Metallgesamt-konzentration spielt. Er kann damit für die Modellierung der meisten natürlich vorkommenden Lösungen vernachlässigt werden.

Tab. 8.192 Bildungsreaktionen und Gleichgewichtskonstanten der Sm(III)-carbonatkomplexe und dem -hydrogenkomplex. Zum Vergleich sind die Werte für die chemischen Analoga Nd(III), Am(III), Cm(III) und Eu(III) angegeben

$M^{3+} + CO_3^{2-} = MCO_3^+$	$\log\beta_n^0$		
$SmCO_3^+$	-7,8	Selected value (Review)	[SPA/BRU1995]
	$7,93 \pm 0,05$	Korrelation	[LEE/BYR1992]
	7,88	Korrelation	[LEE/BYR1993]
	7,30	Korrelation	[MIL1992]
$AnCO_3^+$ (Am/Cm)	$8,00 \pm 0,4$	Spektroskopie	[GUI/FAN2003]
$NdCO_3^+$	7,13	Korrelation	[MIL1992]
$EuCO_3^+$	7,37	Korrelation	[MIL1992]
$M^{3+} + 2 CO_3^{2-} = M(CO_3)_2^-$			
$Sm(CO_3)_2^-$	-12,8	Selected value (Review)	[SPA/BRU1995]
	$13,37 \pm 0,11$	Korrelation	[LEE/BYR1992], [LEE/BYR1993]
	12,11	Korrelation	[MIL1992]
$An(CO_3)_2^-$ (Am/Cm)	$12,90 \pm 0,6$	Spektroskopie	[GUI/FAN2003]
$Nd(CO_3)_2^-$	11,80	Korrelation	[MIL1992]
$Eu(CO_3)_2^-$	12,24	Korrelation	[MIL1992]
$M^{3+} + 3 CO_3^{2-} = M(CO_3)_3^{3-}$			
	$15 \pm 1,0$	Spektroskopie	[GUI/FAN2003]
$M^{3+} + HCO_3^- = MHCO_3^{2+}$			
$SmHCO_3^{2+}$	-2,1	Selected value (Review)	[SPA/BRU1995]
	1,75	Korrelation	[MIL1992]
$AnHCO_3^{2+}$ (Am/Cm)	$3,10 \pm 0,3$	Spektroskopie	[GUI/FAN2003]
$NdHCO_3^{2+}$	1,83	Korrelation	[MIL1992]
$EuHCO_3^{2+}$	1,60	Korrelation	[MIL1992]

Samariumfluorid-Komplexe

Für Samarium gibt es nur eine experimentelle Arbeit zur Fluorid-Komplexierung [SAW/MAH1993] mittels fluorid-selektiver Potentiometrie. Alle anderen Komplexierungskonstanten werden in den Arbeiten von [WOO1990], [MIL1992] und [HAA/SHO1995] als Schätzwerte anhand der Lanthaniden-Korrelation abgeleitet. Als weitere experimentell ermittelten Gleichgewichtskonstanten kann man die Fluoridkomplexe der Analog-Elementen Americium und Curium nennen [GUI/FAN2003]. Die Werte für den ersten Fluoridkomplex liegen noch innerhalb der Fehler einigermaßen nahe beieinander. Der zweite Fluoridkomplex zeigt schon größere Schwankungsbereiche.

Für alle Werte gilt, dass die Konsistenz von $\log K^\circ$ bezüglich der Ionenstärke-Korrektur noch nicht geprüft wurde und dass zur Zeit noch keine Gleichgewichtskonstante selektiert werden kann.

$$\log \beta_n^0 (I = 0)$$

Tab. 8.193 Bildungsreaktionen und Gleichgewichtskonstanten der Sm-fluoridkomplexe. Zum Vergleich sind die Werte für die chemischen Analoga Nd(III), Am(III), Cm(III) und Eu(III) angegeben, soweit sie vorhanden sind.

$M^{3+} + F^- = MF^{2+}$	$\log \beta_n^0$		
SmF ²⁺	3,8	Selected value (Review)	[SPA/BRU1995]
	3,58		[MIL1992]
	3,23 ± 0,05 4,33* (I=0)	I = 1 M NaClO ₄ , Potentiometrie	[SAW/MAH1993]
	3,15 ± 0,03 4,14* (I=0)	I = 0.5 M NaClO ₄ , Potentiometrie	[SAW/MAH1993] [WAL/CHO1967]
	4,17	Korrelation	[WOO1990] [WAL/CHO1967]
	4,39	Korrelation	[HAA/SHO1995] [SMI/MAR1989]
AmF ²⁺	3,40 ± 0,4	Spektroskopie	[GUI/FAN2003]
NdF ²⁺	3,56	Korrelation	[MIL1992]
EuF ²⁺	3,63	Korrelation	[MIL1992]
$M^{3+} + 2 F^- = MF_2^+$			
SmF ₂ ⁺	5,81 ± 1,10 7,47*	I = 1 M, Potentiometrie I = 0	[SAW/MAH1993]
	6,95 ± 0,40 8,51*	I = 0.5 M, Potentiometrie I = 0	[SAW/MAH1993] [WAL/CHO1967]
$M^{3+} + 2 F^- = MF_3(aq)$			
SmF ₃ (aq)	10,54 ± 1,79 12,40*	I = 1 M, Potentiometrie I = 0	[SAW/MAH1993]

*SIT-Korrektur diese Arbeit

Samariumsulfat-Komplexe

Für Samarium gibt es keine direkten experimentellen Arbeiten zur Sulfatkomplexierung. Für Samariumsulfat-Komplexe existieren nur Analogiewerte oder Schätzwerte, die anhand von Lanthaniden-Korrelationen abgeleitet wurden. Für die Am(III)-Sulfatkomplexe wurden dagegen Gleichgewichtskonstanten experimentell bestimmt. Da die Werte für den 1:1-Sulfatkomplex nur innerhalb der Fehler schwanken wurde der

Wert für Am(III)/Cm(III) als analoger Wert selektiert. Bei dem 1:2-Sulfatkomplex wird ebenfalls der experimentelle Wert den Korrelations-Werten vorgezogen und selektiert.

Tab. 8.194 Bildungsreaktionen und Gleichgewichtskonstanten der Sm-sulfatkomplexe. Zum Vergleich sind die Werte für die chemischen Analoga Nd(III), Am(III), Cm(III) und Eu(III) angegeben, soweit sie vorhanden sind

$M^{3+} + SO_4^{2-} = MSO_4^+$	$\log\beta_n^0$		
$SmSO_4^+$	3,5	Selected value (Review)	[SPA/BRU1995]
	3,28	Korrelation	[MIL1992]
	3,65	Korrelation	[HAA/SHO1995]
$AnSO_4^+$ (Am/Cm)	$3,30 \pm 0,1$	Spektroskopie	[GUI/FAN2003]
$NdSO_4^+$	3,26	Korrelation	[MIL1992]
$EuSO_4^+$	3,37	Korrelation	[MIL1992]
$M^{3+} + 2SO_4^{2-} = M(SO_4)_2^-$			
$Am(SO_4)_2^-$	5,2	Selected value (Review)	[SPA/BRU1995]
$An(SO_4)_2^-$ (Am/Cm)	3,70		[GUI/FAN2003]
$Nd(SO_4)_2^-$	5,15	Korrelation	[WOO1990] [KIP/POW1974]
$Eu(SO_4)_2^-$	5,42	Korrelation	[WOO1990] [KIP/POW1974]

Samariumphosphat-Komplexe

Auch für die Phosphat-Komplexe von Samarium existieren keine experimentellen Arbeiten. Hier werden ebenfalls nur Analogiewerte sowie Schätzwerte, die anhand von Lanthaniden-Korrelationen abgeleitet wurden, angegeben. Wie auch bei den vorhergehenden Komplexen wurde nur für Americium(III) die Gleichgewichtskonstanten für den $Am(H_2PO_4)_2^{2+}$ -Komplex experimentell bestimmt. Der von der NEA selektierte Wert ist innerhalb der Unsicherheiten leicht erhöht gegenüber den Korrelations-Werten. Da bis zum jetzigen Zeitpunkt für alle hier angegebenen Gleichgewichtskonstanten die Konsistenz gegenüber der THEREDA-Daten nicht geprüft wurde, wurden bis jetzt keine Werte für THEREDA selektiert.

Tab. 8.195 Bildungsreaktionen und Gleichgewichtskonstanten der Sm-phosphatkomplexe. Zum Vergleich sind die Werte für die chemischen Analoga Nd(III), Am(III), Cm(III) und Eu(III) angegeben, soweit sie vorhanden sind

$M^{3+} + H_2PO_4^- = MH_2PO_4^{2+}$	$\log\beta_n^0$		
SmH ₂ PO ₄ ²⁺	2,35	Selected value (Review)	[SPA/BRU1995]
	2,23	Korrelation	[MIL1992]
AmH ₂ PO ₄ ²⁺	3,00 ± 0,5		[GUI/FAN2003]
NdH ₂ PO ₄ ²⁺	2,31	Korrelation	[MIL1992]
EuH ₂ PO ₄ ²⁺	2,21	Korrelation	[MIL1992]
$M^{3+} + HPO_4^{2-} = MHPO_4^+$			
SmHPO ₄ ⁺	5,6	Selected value (Review)	[SPA/BRU1995]
	5,35		[MIL1992]
NdHPO ₄ ⁺	5,18	Korrelation	[MIL1992]
EuHPO ₄ ⁺	5,42	Korrelation	[MIL1992]
$M^{3+} + 2HPO_4^{2-} = M(HPO_4)_2^-$			
Sm(HPO ₄) ₂ ⁻	9,4	Selected value (Review)	[SPA/BRU1995]
	8,96		[MIL1992]
Nd(HPO ₄) ₂ ⁻	8,66	Korrelation	[MIL1992]
Eu(HPO ₄) ₂ ⁻	9,10	Korrelation	[MIL1992]
$M^{3+} + PO_4^{3-} = MPO_4$			
SmPO ₄	12,1	Selected value (Review)	[SPA/BRU1995]
	12,11 ± 0,06		[LEE/BYR1992]
NdPO ₄	11,78 ± 0,09	Korrelation	[LEE/BYR1992]
EuPO ₄	12,22 ± 0,04	Korrelation	[LEE/BYR1992]
$M^{3+} + 2PO_4^{3-} = M(PO_4)_2^{3-}$			
Sm(PO ₄) ₂ ³⁻	20,4	Selected value (Review)	[SPA/BRU1995]
	20,42 ± 0,15	Korrelation	[LEE/BYR1992]
Nd(PO ₄) ₂ ³⁻	19,50 ± 0,28	Korrelation	[LEE/BYR1992]
Eu(PO ₄) ₂ ³⁻	20,66 ± 0,09	Korrelation	[LEE/BYR1992]

a) Kationenaustausch, Spektrophotometrie, Extraktion

8.13.2 Protactinium

8.13.2.1 Allgemeines zum Protactinium

In wässrigen Lösungen kann Protactinium in der vierwertigen und der fünfwertigen Oxidationsstufen vorliegen. Das fünfwertige Pa (Pa(V)) ist die stabilere Form, während vierwertiges Pa nur unter Sauerstoffausschluss und unter reduzierenden Bedingungen stabil ist. Pa(V) bildet keine einfachen Kationen (Pa⁵⁺), sondern neigt zu sehr starker

Hydrolyse. Hierbei werden Oxo-Kationen und polymere Spezies gebildet. Dementsprechend zeigt Protactinium ein sehr komplexes Verhalten in wässrigen Lösungen; die Chemie des Protactiniums ähnelt der Chemie des Niobs und des Tantals. Experimente zur Bestimmung thermodynamischer Daten werden erschwert durch die Polymerbildung selbst bei sehr niedrigen Konzentrationen von $<10^{-8}$ M und der damit zusammenhängenden starken Sorption an Oberflächen.

Das tetravalente Pa sollte ähnliche chemische Eigenschaften zeigen wie andere tetravalente Actiniden (Th^{4+} , U^{4+} , Np^{4+} und Pu^{4+}). Da es für beide Oxidationsstufen nur sehr wenige Untersuchungen gibt, ist man besonders auf Schätzmethode zur Ableitung von thermodynamischen Daten angewiesen. Dies wird allerdings für Pa(V) nicht einfach sein, da es kein vergleichbares Oxo-Kation innerhalb der Actinidenreihe gibt.

In THEREDA wurden für Protactinium folgende Masterspezies definiert:

Primary-Master Pa(IV): Pa^{4+}

Secondary-Master Pa(V): $\text{PaO}(\text{OH})^{2+}$

Im Folgenden werden die Bildungsreaktionen von Pa-Metall, Pa(IV) und Pa(V) und deren Bildungsreaktionen beschrieben, wie sie für THEREDA definiert wurden.

Pa(0): Pa(cr)

Für metallisches Protactinium wird in [WAG/EVA1982] für $S^\circ = 51,9 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$ (ohne Fehlerangabe!) angegeben. Für C_p existieren keine Daten.

8.13.2.2 Einfache wässrige Aquo-Ionen

Pa(IV): Pa^{4+}

Für die Bildungsenthalpie $\Delta_f H_m^\circ$ von Pa^{4+} werden in [WAG/EVA1982] für verschiedenen Ionenstärken (HCl) mit Werten von -606 bis -668 kJ mol^{-1} angegeben. Die Primärliteratur dieser Studien ist in der Tabelle von [WAG/EVA1982] nicht angegeben. Zuverlässiger scheinen die Werte von [FUG/OET1976] mit $\Delta_f H_m^\circ = -619,7 \pm 13 \text{ kJ mol}^{-1}$ und $S^\circ = -397,5 \pm 42 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$ in 1 M HCl zu sein. Zur Berechnung der Gibbs'schen

Bildungsenthalpie $\Delta_f G^\circ_m$ benötigt man nun noch die Bildungsentropie $\Delta_f S^\circ_m$, welches über die folgende Reaktion berechnet werden kann:



mit

$$\begin{aligned} \Delta_f S^\circ_m(\text{Pa}^{4+}) &= S^\circ(\text{Pa}^{4+}) + 2 S^\circ(\text{H}_2(\text{g})) - S^\circ(\text{Pa}(\text{cr})) - 4 S^\circ(\text{H}^{+}) \\ &= S^\circ(\text{Pa}^{4+}) + 4 S^\circ(\text{e}^{-}) - S^\circ(\text{Pa}(\text{cr})) \end{aligned}$$

mit $S^\circ(\text{H}_2(\text{g})) = 130,68 \pm 0,003 \text{ J/K,mol}$

$$S^\circ(\text{H}^{+}) = 0$$

$$\text{oder } S^\circ(\text{e}^{-}) = 65,34 \pm 0,0015 \text{ J/K,mol}$$

$$= -397,5 + 2 \times 130,68 - 51,9 - 0 = -188,04 \pm 42$$

$$= -397,5 + 4 \times 65,34 - 51,9 = -188,04 \pm 42$$

mit $\Delta_f H^\circ_m(\text{Pa}^{4+}) = -619700 \pm 13000$

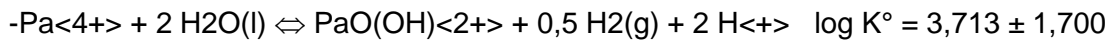
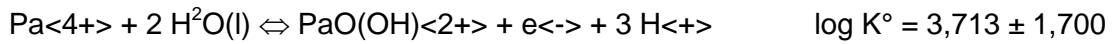
folgt für

$$\begin{aligned} \Delta_f G^\circ_m(\text{Pa}^{4+}) &= (-619700 \pm 13000) - 298,15 \times (-188,04 \pm 42) \\ &= -563636 \pm 18050 \text{ kJ mol}^{-1} \end{aligned}$$

[FUG/OET1976] geben einen Wert von -564840 ± 16736 in 1,0 M HCl an, der innerhalb der Unsicherheiten equivalent ist.

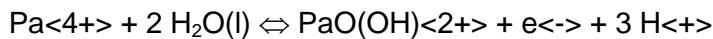
Pa(V): $\text{PaO}(\text{OH})^{2+}$

Fünfwertiges Protactinium zeigt eine sehr starke Reaktion mit Wasser und liegt nicht als Pa^{5+} -Ion in wässrigen Lösungen vor, sondern existiert höchstwahrscheinlich als PaO^{3+} , welches aber schon in sauren Lösungen weiter zu $\text{PaO}(\text{OH})^{2+}$ hydrolysiert. Aus diesen Gründen wurde diese Spezies als Secondary-Masterspezies ausgewählt. Wie in THEREDA definiert, muss $\text{PaO}(\text{OH})^{2+}$ über eine Redoxreaktion unter Beteiligung von $\text{H}^+/\text{H}_2(\text{g})$ aus Pa^{4+} gebildet werden. Diese wird aus bekannten Reaktionen entwickelt, mit den dazugehörigen thermodynamischen Daten:



Die Gleichgewichtskonstante $\log K^{\circ}$ wurde aus dem Redoxpotential E des Gleichgewichts $\text{Pa}(\text{IV})/\text{Pa}(\text{V})$ in 1 M HCl $E = -0,1 \pm 0,1$ V berechnet und über SIT auf $I = 0$ korrigiert. Hierbei handelt es sich um ein Redoxpotential, welches von [FUG/OET1976] ausgewählt und von [FRI/HIN1954] bestimmt wurde. Die Berechnung ist im folgenden veranschaulicht:

$$E(\text{Pa}(\text{IV})/\text{Pa}(\text{V}) \text{ in } 1 \text{ M HCl}) = -0,1 \pm 0,1 \text{ V [FUG/OET1976]} \quad (p_e = -1,690)$$



für 1 M HCl gilt: $[\text{PaO}(\text{OH})^{2+}]/[\text{Pa}^{4+}] = 1$ bei $p_e = -1,690$

$$\Rightarrow \log K' = \log [\text{PaO}(\text{OH})^{2+}]/[\text{Pa}^{4+}] + 3 \log [\text{H}^{+}] - p_e$$

$$= \log (1) + 3 \log (1) - (-1,690 \pm 1,690) = 1,690 \pm 1,690$$

Molare Skala: 1 M HCl = 1,0222 m HCl

$$\Rightarrow \log K' = (1,690 \pm 1,690) + 3 \log (1,0222) = 1,719 \pm 1,690$$

Mit Hilfe der Specific Interaction Theory [CIA1980] lässt sich aus einer Gleichgewichtskonstanten in einem gegebenen Medium die Konstante K° bei $I=0$ berechnen:

$$\log K^{\circ} = \log K' - \Delta Z^2 D + \Delta \varepsilon I_m$$

$$= 1,719 + 9 \times (0,2045) + (0,15 \pm 0,18) \times 1,0222 = 3,713 \pm 1,700$$

$$\Delta Z^2 = -9$$

$$\Delta \varepsilon = 0,15 \pm 0,18 \text{ kg/mol}$$

$$\varepsilon(\text{H}^{+}, \text{Cl}^{-}) = 0,12 \pm 0,01 \text{ NEA-TDB}$$

$$\varepsilon(\text{PaO}(\text{OH})^{2+}, \text{Cl}^{-}) = 0,09 \pm 0,15$$

abgeschätzt über die Ladungsanalogie: UO_2^{2+} and $\text{Am}(\text{OH})^{2+}$, $\text{Al}(\text{OH})^{2+}$

$$\varepsilon(\text{Pa}^{4+}, \text{Cl}^{-}) = 0,3 \pm 0,1$$

abgeschätzt über An^{4+} -Analoga

8.13.2.3 Reaktionen von Pa mit OH⁻ (Hydrolysereaktion)

8.13.2.4 Hydrolyse von Pa(V)

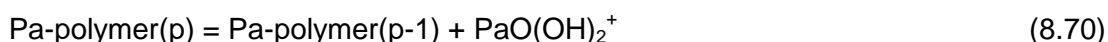
Pa(V)-Hydroxo-Komplexe

Zur Hydrolysereaktion des fünfwertigen Protactiniums wurden Experimenten von mehreren Gruppen durchgeführt. Einen kurzen Überblick mit den relevanten Literaturstellen gibt [MYA/KIR2006]. Das Pa(V) konnte bisher auch in sehr starken Säuren und ohne Komplexbildner weder als Pa⁵⁺ noch als PaO³⁺ in Lösung identifiziert werden. Das Pa(V) liegt hydrolysiert vor, wobei schon in sauren Lösungen (log(H⁺) < 1) das PaO(OH)²⁺ als Hauptspezies angenommen wird [MYA/KIR2006], [BOU1971]. Zurzeit diskutiert man die folgenden Hydrolyse-Reaktionen für Pa(V):



mit den Hydrolysekonstanten K₁, K₂, K₃. Da PaO³⁺ nie beobachtet wurde, existieren in der Literatur nur Daten zu K₂ und K₃. Frühe Studien zur Hydrolyse stammen von [GUI1966], und [BOU1971], und neuere Ergebnisse wurden in [LEN/TRU2003], [TRU/GUZ1998], [TRU/LEN2002] publiziert. Ein großes Problem bei der Durchführung der Experimente mit Pa ist, dass fünfwertiges Protactinium zu sehr starker Sorption an Oberflächen neigt und sehr leicht polymerisiert. Die Polymere altern mit der Zeit und sind sehr stabil. Da diese Polymere andere chemische Eigenschaften zeigen und oft nicht erkannt werden, können die abgeleiteten thermodynamischen Werte mit großen Unsicherheiten behaftet sein und müssen kritisch betrachtet werden.

Boussières hat für die folgende Reaktion:



eine Reaktionskonstante K_p^{*} von 3x10⁷ abgeschätzt.

Die meisten Experimente zur Untersuchung der Hydrolyse wurden mit Pa-233 in sehr geringen Konzentrationen durchgeführt, um die Polymer- und Kolloidbildung zu unter-

drücken. Die Daten von [TRU/GUZ1998], [TRU/LEN2002] wurden aus Flüssig-flüssig-Extraktionen mit TTA [Thenoyltrifluoroacetat] für Ionenstärken von 0,1 bis 3 M NaClO₄ ermittelt, und mittels SIT für die Ionenstärke I = 0 abgeleitet. Diese Werte sind in Tab. 8.196 für vier verschiedene Temperaturen aufgelistet.

Tab. 8.196 Komplexbildungskonstanten für Protactinium(V)-Hydrolyse-Spezies für I = 0 für vier verschiedene Temperaturen [TRU/LEN2002], [LEN/TRU2003]

T(°C)	log K ⁰ ₂	log K ⁰ ₃
	PaO(OH) ²⁺ + H ₂ O ↔ PaO(OH) ₂ ⁺ + H ⁺	PaO(OH) ₂ ⁺ + H ₂ O ↔ Pa(OH) ₅ + H ⁺
10	-1,32 ± 0,15	-6,7 ± 0,4
25	-1,24 ± 0,02 (-1,26 ± 0,15)*	-7,03 ± 0,15 (-7,15 ± 0,4)*
40	-1,22 ± 0,1	-5,3 ± 1,0
60	-1,19 ± 0,12	-5,4 ± 0,9

*Werte aus [TRU/LEN2002]

Auffallend ist, dass für eine Temperatur von 25 °C zwei Werte-Paare existieren, deren Fehler sich drastisch unterscheiden. Der Fehler von 0,02 für logK⁰₂ ist sehr unrealistisch, da die Fehler der in [TRU/LEN2002], [LEN/TRU2003] angegebenen konditionalen Gleichgewichtskonstanten bei verschiedenen Ionenstärken zwischen 0,15 und 0,2 liegen.

Die Werte für K_{h2} und K_{h3} wurden von [FOU/PER2004] in Kapillaren-Diffusions-Experimenten bestätigt. [FOU/PER2004] haben weiterhin aus diesen Experimenten eine Gleichgewichtskonstante für die Bildung eines negativ-geladenen Komplexes bei höheren pH-Werten (pH > 8) bestimmt:



Bei einer Ionenstärke von 0,5 M beträgt die konditionale Gleichgewichtskonstante für Gl. (8.72) K₄ = -9,13 ± 0,1. Nimmt man die in Tab. 8.197 aufgelisteten SIT-Parameter für die Pa-Spezies, für die H⁺-ClO₄⁻-Wechselwirkung, und als analogen Schätzwert für Pa(OH)₆⁻ (auch PaO₂(OH)₂⁻?) den Wert von NpO₂(OH)₂⁻, so errechnet man eine Komplexstabilitätskonstante bei einer Ionenstärke I = 0 von logK⁰_{H4} = -8,74 ± 0,2

$$\Delta\epsilon_3 = \epsilon[\text{Na}^+, \text{Pa}(\text{OH})_6^-] + \epsilon[\text{H}^+, \text{ClO}_4^-] + \epsilon[\text{Pa}(\text{OH})_5] \quad (8.73)$$

In einer neueren Veröffentlichung von Vitorge et al. [VIT/PHR2007] wurden die Daten von Trubert et al. neu bewertet. Hierbei wurde mehr Gewicht auf die Daten gelegt, die den kleinsten systematischen Fehler und den kleinsten Beitrag von Nebenreaktionen des organischen Liganden TTA erwarten lassen. Denn TTA wird als Ligand angesehen, der neben den binären Komplexen auch ternäre Komplexe bildet, die meistens bei der Auswertung nicht mit berücksichtigt werden [RAN/FUG2008]. Es handelt sich dabei um die Messungen bei hoher Ionenstärke und niedriger TTA-Konzentration. Damit erhöht sich nach den Autoren zwar die Unsicherheiten der Messungen, was aber positiven Effekt hat, dass die Inkonsistenz unterdrückt wird.

Tab. 8.197 SIT-Wechselwirkungsparameter für die Pa(V)-Hydrolysereaktionen

Ion <i>j</i>	Ion <i>k</i>	$\epsilon(j,k)$ (kg/mol)	Comment
$\text{PaO}(\text{OH})_2^{2+}$	ClO_4^-	$-0,03 \pm 0,02$	
$\text{PaO}(\text{OH})_2^+$	ClO_4^-	$-0,23 \pm 0,1$	
$\text{Pa}(\text{OH})_5$	ClO_4^-	0	
$\text{Pa}(\text{OH})_6^{*-}$	Na^+	$-0,01 \pm 0,07$	Wert für das Analogon $\text{NpO}_2(\text{OH})_2^-$
H^+	ClO_4^-	$0,14 \pm 0,02$	NEA-Wert

Trubert et al. hat anhand der Temperaturabhängigkeiten der Hydrolyse-Reaktionen die zugehörigen thermodynamische Standarddaten bei 25 °C (molare Reaktionsenthalpie $\Delta_r H^\circ$, molare Wärmekapazität $\Delta_r C_p$, Reaktionsentropie, molare freie Reaktionsenthalpie $\Delta_r G^\circ$ und die molare Reaktionsentropie $\Delta_r S^\circ$) abgeleitet.

Tab. 8.198 gibt die Komplexstabilitätskonstanten für thermodynamische Standarddaten für 25° C für die zweite Hydrolyse-Reaktionen an [TRU/LEN2003].

Tab. 8.198 Komplexstabilitätskonstanten für thermodynamische Standarddaten für 25 °C für die zweite Hydrolyse-Reaktionen [TRU/LEN2003]

$\text{PaO(OH)}^{2+} + \text{H}_2\text{O} = \text{PaO(OH)}_2^+ + \text{H}^+$	
$\Delta_r H^\circ$	$5,7 \pm 1,3 \text{ kJ mol}^{-1}$
$\Delta_r C_p^\circ$	$-200 \pm 89 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$
$\Delta_r G^\circ$	$7,1 \pm 0,1 \text{ kJ mol}^{-1}$
$\Delta_r S^\circ$	$-4,5 \pm 4,7 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

Aufgrund großer Unsicherheiten der Hydrolysekonstante K°_3 und der Streuung der extrapolierten Werte, wurden die thermodynamischen Standardwerte für die dritte Hydrolysereaktion nur mit einer reduzierten Van't Hoff-Gleichung abgeleitet, unter der Vereinfachung das $\Delta_r H^\circ$ bzw. $\Delta_r C_p$ nicht mit der Temperatur variiert. Es handelt sich hierbei nur um Schätzwerte mit großen Unsicherheiten.

Tab. 8.199 Abgeschätzte thermodynamische Standard-Werte für die dritte Hydrolyse-Reaktion [TRU/LEN2003]

$\text{PaO(OH)}_2^+ + \text{H}_2\text{O} = \text{Pa(OH)}_5 + \text{H}^+$	
$\Delta_r H^\circ$	$61 \pm 31 \text{ kJ mol}^{-1}$
$\Delta_r G^\circ$	$36,3 \pm 4 \text{ kJ mol}^{-1}$
$\Delta_r S^\circ$	$81 \pm 118 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

Aufgrund der experimentellen Schwierigkeiten versuchten [TAR/FOU2005] die experimentellen Werte mit Hilfe von Schätzmethode (Theorie nach Brown und Wanner (BWT), Hardsphere electrostatic model (HSE), Korrelation von Hydrolysekonstanten und Löslichkeiten (CSC), zu bewerten (näheres siehe Kapitel 3.2). Für die Hydrolyse-Reaktionen (8.67) bis (8.69) und (8.71 bis(8.72) sind die neuen Werte in Tab. 8.200 zusammengestellt.

Das HSE-Modell kann nur angewendet werden, wenn Komplexierungskonstanten von sehr ähnlichen Element-Kationen vorhanden sind. Das ist für das Pa(V) wegen seiner Sonderstellung sehr schwierig. Nimmt man MO_2^+ -Ionen als Basis für die Elemente Pa, Pu, Np, V und Nb, streuen die Daten und erlauben keine belastbare Abschätzung. Daher hat [TAR/FOU2005] sich auf Vanadium beschränkt als Basis-Spezies. Mit Pu(V) und Np(V) als Basis-Spezies werden Werte ausgerechnet, die völlig inkompatibel mit den experimentellen Daten bzw. anderen Abschätzungen sind.

Die Brown-Wanner-Theorie kann eigentlich nur für M^{2+} , M^{3+} , M^{4+} - Kationen angewendet werden. Für die Oxo-Kationen war das Modell nicht erfolgreich [TAR/FOU2005]. Allerdings wurde von [TAR/FOU2005] aus theoretischem Interesse für Pa^{5+} die Gleichgewichtskonstanten der Bildung von Hydroxidkomplexe abgeleitet.

Tab. 8.200 Abgeschätzte Gleichgewichtskonstanten der Bildungsreaktionen von Pa(V)-Hydroxidkomplexen ((8.74) bis (8.73) und (8.76) und die entsprechende Löslichkeitskonstanten zur Auflösungsreaktion von $PaO(OH)_3(s)$ (8.76) mit verschiedenen Schätzmethode. Details sind im Text bzw. in [TAR/FOU2005] beschrieben

	K_{H1}	K_{H2}	K_{H3}	K_{H4}	$-\log K_s$
CSC	-3,6	-4,7	-6,7		34
BWT	-0,65	-3,46	-7,02		
HSE ^c	-4,4	-5,0	-9,2	-14,4	12
HSE ^d	-9,4				8,8
Experiment		-1,23	-7,15		

^cWert basiert auf Vanadium als VO_2^+ -Ion; ^d Pu(V) und Np(V) als Basis-Spezies

Je nach Annahme und Modell wurden für die Hydrolysekonstanten Werte abgeschätzt, die in den folgenden Wertebereichen liegen: $\log K^0_2 = -4,7$ bis $-1,18$, $\log K^0_3 = -7,02$ bis $-5,43$. Man erkennt, dass die Bereiche jeweils über mehrere Größenordnungen reichen und damit zu ungenauen Vorhersagen führen. Die experimentellen Werte von [TRU/LEN2003] liegen zwar innerhalb dieser Bereiche oder nahe daran, zeigen aber beim direkten Vergleich keine Korrelation mit den in den Modellen gemachten Annahmen. Diese Arbeiten zeigen wiederum die Problematik der Nutzung von Schätzmethode zur Vorhersage von belastbaren Gleichgewichtskonstanten auf.

8.13.2.5 Löslichkeit von Pa(V)-Oxiden und -Hydroxiden

Löslichkeitsstudien gibt es in der Literatur nur sehr wenige. Für Pa(V) wird nur die Spezies $Pa(OH)_5(s)$ beschrieben. Der einzige Wert für ein Löslichkeitsprodukt basiert auf einer alten Arbeit von Starik et al. [STA/SHE1959]. Zu dieser Zeit wurde die Bildungsreaktion von $Pa(OH)_5$ mit Pa^{5+} als ionische Spezies beschrieben. Für die Reaktion



wurde bei pH 5 und einer Ionenstärke von $I = 0$ ein Löslichkeitsprodukt von $K_s = 10^{-55}$ vorgeschlagen. Weder die feste Phase noch die gelöste Spezies wurde charakterisiert. In [TAR/FOU2005] wurde dieser Wert umgerechnet auf die Reaktionen:



[MUX/GUI1974] geben als Grenze für die Reaktion (3j) einen Wert von 10^{-16} an. Dieser Wert taucht auch in den einschlägigen Datensammlungen von Smith und Martell („Critical Stability Constants“) und im Buch von Baes und Mesmer („The Hydrolysis of Cations“ [BAE/MES1976]) auf.

Die Betrachtung von anderen relevanten Pa-Spezies und die intensivere Bewertung der hier besprochenen Daten wird in der zweiten THEREDA-Phase stattfinden.

9 **Ausblick**

Am Ende des ersten Projektzeitraumes, über den hier berichtet wurde, steht eine datenbankgestützte thermodynamische Referenzdatenbasis zur Verfügung. Die Eingabe von Daten sowie deren interne Umrechnung erfolgt über eine Excel-Eingabeoberfläche. Im Zuge dieser Arbeiten erarbeitete der Arbeitskreis Qualitätskriterien für die Daten und legte sich auf Rahmenbedingungen für qualifizierende Testrechnungen fest. Die Datenbank wurde für die Öffentlichkeit jedoch noch nicht freigegeben.

In der zweiten Projektphase wird eine webbasierte, grafische Benutzeroberflächen erstellt werden, über die Daten ausgelesen bzw. weitere Daten eingegeben werden können. Neben der weiteren Erfassung und Freigabe von Daten wird in der kommenden Projektphase die Erweiterung der Datenbank auf Sorptionsdaten im Vordergrund stehen.

Mit THEREDA wird Behörden, Dienstleistern und Forschungsinstitutionen in der auf den zweiten Projektzeitraum folgenden operativen Phase ein Instrument zur Forschungssteuerung und Qualitätssicherung im Bereich der untertägigen oder oberflächennahen Entsorgung gefährlicher Abfälle zur Verfügung stehen. Zukünftige Erweiterungen der thermodynamischen Datenbasis werden im Verbund mit einer Fortentwicklung von THEREDA geschehen.

10 Literatur

10.1 Literatur zu Kapitel 1

[CIA1980] Ciavatta, L., The specific interaction theory in evaluating ionic equilibria, *Ann. Chim. (Rome)*, 70, (1980), 551-567.

[PIT1991] Pitzer, K.S., Ion interaction approach: theory and data correlation, in: *Activity coefficients in electrolyte solutions*, 2nd Edition (Pitzer, K.S., Ed.), pp.75-153, CRC Press, Boca Raton, Florida (1991).

10.2 Literatur zu Kapitel 2

[ALT/BRE2004] Altmaier, M., Brendler, V., Bosbach, D., Kienzler, B., Marquardt, Ch., Neck, V., Richter, A., Sicherheitstechnische Einzelfragen – Geochemische Prozesse bei der Ausbreitung von Schadstoffen aus einem Endlager für radioaktive Abfälle: Sichtung, Zusammenstellung und Bewertung von Daten zur geochemischen Modellierung, FZK-INE 002/04, Institut für Nukleare Entsorgung (INE), Forschungszentrum Karlsruhe, (2004).

[CIA1980] Ciavatta, L., The specific interaction theory in evaluating ionic equilibria, *Ann. Chim. (Rome)*, 70, (1980), 551-567.

[COD1986] CODATA, The 1986 adjustment of the fundamental physical constants. A report of the CODATA Task Group on Fundamental Constants, prepared by Cohen, E. R. and Taylor, B. N., Pergamon Journals, Oxford, CODATA Bulletin, Report 63, (1986), 36 pp.

[FAN/NEC1995] Fanghänel, Th., Neck, V., Kim, J.I., Thermodynamics of neptunium(V) in concentrated salt solutions. II. Ion interaction (Pitzer) parameters for Np(V) hydrolysis species and carbonate complexes, *Radiochim. Acta*, 69, (1995), 169-176.

[GUI/FAN2003] Guillaumont, R.; Fanghänel, Th.; Fuger, J.; Grenthe, I.; Neck, V.; Palmer, D.A.; Rand, M.H., *Update on the Chemical Thermodynamics of Uranium, Neptunium, Plutonium, Americium and Technetium*, Mompean, F.J., Domenech-Orti, C., Ben-Said, K., OECD/NEA Data Bank, Eds., vol. 5 of *Chemical Thermodynamics*, Elsevier, Amsterdam, (2003), 970 pp.

[NEC/FAN1995] Neck, V.; Fanghänel, Th.; Rudolph, G.; Kim, J.I., Thermodynamics of neptunium(V) in concentrated salt solutions: Chloride complexation and ion interaction (Pitzer) parameters for the NpO_2^+ ion, *Radiochim. Acta*, 69, (1995), 39-47.

[PIT1991] Pitzer, K.S., Ion interaction approach: Theory and data correlation, *Activity coefficients in electrolyte solutions*, 2nd Edition, Pitzer, K.S., Ed., pp. 75-153, CRC Press, Boca Raton, Florida, (1991).

[WIE2006] Wieser, M. E., Atomic weights of the elements 2005 (IUPAC Technical Report), *Pure Appl. Chem.*, 78, (2006), 2051-2066.

10.3 Literatur zu Kapitel 3

[ALL/BAN1997] Allard, B., Banwart, S.A., Bruno, J., Ephraim, J.H., Grauer, R., Grenthe, I., Hadermann, J., Hummel, W., Jakob, A., Karapiperis, T., Plyasunov, A.V., Puigdomenech, I., Rard, J.A., Saxena, S., Spahiu, K., *Modelling in Aquatic Chemistry*, Grenthe, I., Puigdomenech, I., Eds., OECD/NEA, Paris, (1997), 724 pp.

[ALM/NOV1998] Al Mahamid, I., Novak, C.F., Becraft, K. A., Carpenter, S.A., Hakem, N., Solubility of Np(V) in K-Cl-CO₃ and Na-K-Cl-CO₃ solutions to high concentrations: measurement and thermodynamic model predictions, *Radiochim. Acta*, 81, (1998), 93-101.

[ALT/NEC2005] Altmaier, M., Neck, V., Müller, R., Fanghänel, Th., Solubility of ThO₂·xH₂O(am) in carbonate solution and the formation of ternary Th(IV) hydroxide-carbonate complexes, *Radiochim. Acta*, 93, (2005), 83-92.

[ALT/NEC2006] Altmaier, M., Neck, V., Denecke, M.A., Yin, R., Fanghänel, Th.: Solubility of ThO₂·xH₂O(am) and the formation of ternary Th(IV) hydroxide-carbonate complexes in NaHCO₃-Na₂CO₃ solutions containing 0 - 4 M NaCl, *Radiochim. Acta*, 94, (2006), 495-500.

- [ALT/NEC2008] Altmaier, M., Neck, V., Fanghänel, Th., Solubility of Zr(IV), Th(IV) and Pu(IV) hydrous oxides in alkaline CaCl₂ solutions and the formation of ternary Ca-M(IV)-OH complexes, *Radiochim. Acta*, 96, (2008), 541-550.
- [ALT/NEC2009] Altmaier, M., Neck, V., Lützenkirchen, J., Fanghänel, Th., Solubility of plutonium in MgCl₂ and CaCl₂ solutions in contact with metallic iron, *Radiochim. Acta*, 97, (2009), 187-192.
- [ARC/WAN1990] Archer, D.G., Wang, P., The dielectric constant of water and Debye-Hückel limiting law slopes, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 19, (1990), 371-411.
- [BAE/MES1976] Baes, C.F.Jr., Mesmer, R.E., *The Hydrolysis of Cations*, Wiley-Interscience, New York, (1976), 489 pp.
- [BRO/CUR2005] Brown, P.L., Curti, E., Grambow, B., Ekberg, C., *Chemical Thermodynamics of Zirconium*, Perrone, J., Mompean, F., Illemasène, M., OECD/NEA Data Bank, Eds. vol. 8 of *Chemical Thermodynamics*, Elsevier, Amsterdam, (2005), 544 pp.
- [BRO/SYL1987] Brown, P.L., Sylva; R.N., Unified theory of metal ion complex formation constants, *J. Chem. Res.*, Paper E/129/86, 0110, (1987).
- [BRO/WAN1987] Brown, P.L., Wanner, H., Predicted formation constants using the unified theory of metal ion complexation; OECD, NEA, Paris, (1987).
- [BRU/DUR2000] Bruno, J., Duro, L., Reply to W. Hummel's comment on and correction to "On the influence of carbonate in mineral dissolution: I. 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, (2000), 2173-2176.
- [BRU/STU1992] Bruno, J., Stumm, W., Wersin, P., Brandberg, F., On the influence of carbonate in mineral dissolution: I. The thermodynamics and kinetics of hematite dissolution in bicarbonate solutions at T = 25 °C, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 56, (1992), 1139-1147.

- [BRU/WER1992] Bruno, J., Wersin, P., Stumm, W., On the influence of carbonate in mineral dissolution: II. The solubility of $\text{FeCO}_3(\text{s})$ at 25 °C and 1 atm total pressure, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 56, (1992), 1149-1155.
- [BYR/SHO1996] Byrne, R.H., Sholkovitz, E.R., Marine Chemistry and Geochemistry of the Lanthanides, Ch. 158, *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, Gschneidner Jr., K.A., Eyring, L., Eds., vol.23, pp. 497-593, , Elsevier, Amsterdam, (1996).
- [CAS/MAG1972] Cassol, A., Magon, L., Tomat, G., Portanova, R., Soluble intermediates in the hydrolysis of neptunium(VI) and comparison with other actinides(VI), *Inorg. Chem.*, 11, (1972), 515-519.
- [CIA1980] Ciavatta, L., The specific interaction theory in evaluating ionic equilibria, *Ann. Chim. (Rome)*, 70, (1980), 551-567.
- [CHO1983] Choppin, G.R., Solution chemistry of the actinides, *Radiochim. Acta*, 32, (1983), 43-53 .
- [CHO/RIZ1994] Choppin, G.R., Rizkalla, E.N., Solution chemistry of actinides and lanthanides, Ch. 128, *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, Gscheidner Jr., K.A., Eyring, L., Choppin, G.R., Lander, G.H., Eds., vol. 18, pp. 559-590, Elsevier, Amsterdam, (1994).
- [CHO/WAL2005] Cho, H.R., Walther, C., Rothe, J., Neck, V., J., Denecke, M.A., Dardenne, K., Fanghänel, Th., Combined LIBD and XAFS investigation of the formation and structure of Zr(IV) colloids, *Anal. Bioanal. Chem.*, 383, (2005), 28-40.
- [CON/BEG2004] Conradson, S.D, Begg, B.D, Clark, D.L., den Auwer, C., Ding, M., Dorhout, P.K., Espinosa-Faller, F.J., Gordon, P.L., Haire, R.G., Hess, N.J., Hess, R.F., Keough, D.W., Morales, L.A., Neu, M.P., Paviet-Hartmann, P., Runde, W., Tait, C.D., Veirs, D.K., Villela, P.M., Local and nanoscale structure and speciation in the $\text{PuO}_{2+x-y}(\text{OH})_{2y}z\text{H}_2\text{O}$ system, *J. Am. Chem. Soc.*, 126, (2004), 13443-13458.
- [COX/WAG1989] Cox, J.D., Wagmann, D.D., Medvedev, V.A., *CODATA Key Values for Thermodynamics*, Hemisphere Publ. Corp., New York, (1989), 271 p.

- [DUN/HIE1963] Dunsmore, H.S., Hietanen, S. Sillén, L.G., Studies on the hydrolysis of metal ion: 46. Uranyl ion, UO_2^{2+} , in chloride, perchlorate, nitrate and sulfate media, *Acta Chem. Scand.*, 17, (1963), 2644-2656.
- [DUN/SIL1963] Dunsmore, H.S., Sillén, L.G., Studies on the hydrolysis of metal ion: 47. Uranyl ion in 3 M (Na)Cl medium, *Acta Chem. Scand.*, 17, (1963), 2657-2663.
- [FAN/KIM1995] Fanghänel, Th., Kim, J.I., Klenze, R., Kato, Y., Formation of Cm(III) chloride complexes in CaCl_2 solutions, *J. Alloys and Comp.*, 225, (1995), 308-311.
- [EFU/RUN1998] Efurud, D.W., Runde, W., Banar, J.C., Janecky, D.R., Kaszuba, J.P., Palmer, P.D., Roensch, F.R., Tait, C.D., Neptunium and plutonium solubilities in a Yucca Mountain groundwater, *Environ. Sci. Technol.*, 32, (1998), 3893-3900.
- [FAN/KIM1998] Fanghänel, Th., Kim, J.I., Spectroscopic evaluation of thermodynamics of trivalent actinides in brines, *J. Alloys Comp.*, 271-273, (1998), 728-737.
- [FAN/KÖN1999] Fanghänel, Th., Könnecke, Th., Weger, H.T., Paviet-Hartmann, P., Neck, V., Kim, J.I., Thermodynamics of Cm(III) in concentrated salt solutions: Carbonate complexation in NaCl solution at 25 °C, *J. Solution Chem.*, 28, (1999), 447-462.
- [FAN/NEC1995] Fanghänel, Th., Neck, V., Kim, J.I., Thermodynamics of neptunium(V) in concentrated salt solutions. II. Ion Interaction (Pitzer) Parameters for Np(V) hydrolysis species and carbonate complexes, *Radiochim. Acta*, 69, (1995), 169-176.
- [FAN/NEC2002] Fanghänel, Th., Neck, V., Aquatic chemistry and solubility phenomena of actinide oxides/hydroxides, *Pure Appl. Chem.*, 74, (2002), 1895-1907.
- [FAN/WEG1998] Fanghänel, Th., Weger, H.T., Könnecke, Th., Neck, V., Paviet-Hartmann, P., Steinle, E., Kim, J.I., Thermodynamics of Cm(III) in concentrated electrolyte solutions: Carbonate complexation at constant ionic strength (1 m NaCl), *Radiochim. Acta*, 82, (1998), 47-53.
- [FEL/RAI1990] Felmy, A.R., Rai, D., Fulton, R.W., The Solubility of $\text{AmOHCO}_3(\text{c})$ and the aqueous thermodynamics of the system $\text{Na}^+\text{-Am}^{3+}\text{-HCO}_3^-\text{-CO}_3^{2-}\text{-OH}^-\text{-H}_2\text{O}$, *Radiochim. Acta*, 50, (1990), 193-204.

- [FUG/OET1976] Fuger, J., Oetting, F.L., *The chemical thermodynamics of actinide elements and compounds: Part 2. The actinide aqueous ions*, International Atomic Energy Agency, Vienna, (1976), 65 pp.
- [FUJ/KOH2008] Fujiwara, K., Kohara, Y., Hydrolysis constants of tetravalent neptunium by using solvent extraction method, *Radiochim. Acta*, 96, (2009), 613-616.
- [FUJ/YAM2003] Fujiwara, K., Yamana, H., Fujii, T., Moriyama, H., Determination of U(IV) hydrolysis constants and solubility product of $\text{UO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, *Radiochim. Acta*, 91, (2003), 345-350.
- [GAM/BUG2005] Gamsjäger, H. Bugajski, J., Gajda, T., Lemire, R.J., Preis, W., *Chemical Thermodynamics of Nickel*, Illemassène, M., Mompean, F.J., Perrone, J., OECD/NEA Data Bank, Eds., vol. 6 of *Chemical Thermodynamics*, Elsevier, Amsterdam, (2005), 648 pp.
- [GRE/FUG1992] Grenthe, I., Fuger, J., Konings, R.J.M., Lemire, R.J., Muller, A.B., Nguyen-Trung, C., Wanner, H., *Chemical Thermodynamics of Uranium*, Wanner, H., Forest, I., OECD/NEA Data Bank, Eds., vol. 1. of *Chemical Thermodynamics*, Elsevier, Amsterdam, (1992), 715 pp.
- [GRE/PLY1997] Grenthe, I. Plyasunov, A.V., Spahiu, K., Estimations of medium effects on thermodynamic data, *Modelling in Aquatic Chemistry*, Grenthe, I., Puigdomenech, I., Eds., pp. 325-426, OECD/NEA, Paris, (1997).
- [GRE/PUI1997] *Modelling in Aquatic Chemistry*, Grenthe, I., Puigdomenech, I., Eds., OECD/NEA, Paris, (1997).
- [GRI2005] Grivé, M., *The linkage between uranium, iron and carbon cycling. Processes at interfaces: Evidences from combined solution chemical and spectroscopic studies*, Ph.D. Thesis, Universitat Politecnica de Catalunya, (2005), Barcelona.
- [GUI/FAN2003] Guillaumont, R., Fanghänel, Th., Fuger, J., Grenthe, I., Neck, V., Palmer, D.A., Rand, M.H., *Update on the Chemical Thermodynamics of Uranium, Neptunium, Plutonium, Americium and Technetium*, Mompean, F.J., Domenech-Orti, C., Ben Said, K., OECD/NEA Data Bank, Eds., vol. 5 of *Chemical Thermodynamics*, Elsevier, Amsterdam, (2003), 970 pp.

- [HAS/ALL2000] Haschke, J.M., Allen, T.H., Morales, L.A., Reaction of plutonium dioxide with water: Formation and properties of PuO_{2+x} , *Science*, 287, (2000), 285-287.
- [HAS/ALL2001] Haschke, J.M., Allen, T.H., Morales, L.A., Reactions of plutonium dioxide with water and hydrogen-oxygen mixtures: Mechanisms for corrosion of uranium and plutonium, *J. Alloys Comp.*, 314, (2001), 78-91.
- [HUM2000] Hummel, W., Comment on "On the influence of carbonate in mineral dissolution: I. The thermodynamics and kinetics of hematite dissolution in bicarbonate solutions at $T = 25\text{ }^\circ\text{C}$ " by J. Bruno, W. Stumm, P. Wersin, and F. Brandberg, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 64, (2000), 2167-2171.
- [HUM/BER2002] Hummel, W., Berner, U., Curti, E., Pearson, F.J., Thoenen, T., Nagra/PSI Chemical Thermodynamic Data Base 01/01, Universal Publishers, Parkland, Florida, (2002).
- [KÖN/FAN1997] Könnecke, Th., Fanghänel, Th., Kim, J.I., Thermodynamics of trivalent actinides in concentrated electrolyte solutions: Modelling of the chloride complexation of Cm(III), *Radiochim. Acta*, 76, (1997), 131-135.
- [LEM/FUG2001] Lemire, R.J., Fuger, J., Nitsche, H., Potter, P., Rand, M.H., Rydberg, J., Spahiu, K., Sullivan, J.C., Ullman, W.J., Vitorge, P., Wanner, H., *Chemical Thermodynamics of Neptunium and Plutonium*, OECD/NEA Data Bank, Ed., vol. 4 of *Chemical Thermodynamics*, Elsevier, Amsterdam, (2001), 872 pp.
- [MAI/KEL1932] Maier, C.G., Kelley, K.K., An equation for the representation of high-temperature heat content data, *J. Am. Chem. Soc.*, 54, (1932), 3243-3246.
- [MAR1988] Marcus, Y., Ionic radii in aqueous solutions, *Chem. Rev.*, 88, (1988), 1475-1498.
- [MOR/KIM1996] Morgenstern, A., Kim, J.I., The phosphate complexation of neptunium(V), *Radiochim. Acta*, 72, (1996), 73-77.
- [MOR/PRA1994] Moriyama, H., Pratopo, M.I., Higashi, K., Systematics of hydrolysis and carbonate complexation constants of ions of transuranium elements, *Radiochim. Acta*, 66/67, (1994), 73-79.

- [MOR/SAS2005] Moriyama, H., Sasaki, T., Kobayashi, T., Takagi, I., Systematics of hydrolysis constants of tetravalent actinide ions, *J. Nucl. Science Technol.*, 42, (2005), 626-635.
- [MOR/SAS2006] Moriyama, H., Sasaki, T., Kobayashi, T., Takagi, I., Systematics of polymeric hydrolysis constants of actinide ions, *J. Alloys. Comp.*, 408-412, (2006), 1302-1306.
- [NEC/ALT2006] Neck, V., Altmaier, M., Fanghänel, Th., Ion interaction (SIT) coefficients for the Th⁴⁺ ion and trace activity coefficients in NaClO₄, NaNO₃ and NaCl solution determined by solvent extraction with TBP, *Radiochim. Acta*, 94, (2006), 501-507.
- [NEC/ALT2007a] Neck, V., Altmaier, M., Seibert, A., Yun, J.I., Marquardt, C.M., Fanghänel, Th., Solubility and redox reactions of Pu(IV) hydrous oxide: Evidence for the formation of PuO_{2+x}(s, hyd), *Radiochim. Acta*, 95, (2007), 193-207.
- [NEC/ALT2007b] Neck, V., Altmaier, M., Fanghänel, Th., Thermodynamic data for hydrous and anhydrous PuO_{2+x}(s), *J. Alloys Comp.*, 444-445, (2007), 464 - 469.
- [NEC/ALT2007c] Neck, V., Altmaier, M., Fanghänel, Th., Solubility of plutonium hydroxides / hydrous oxides under reducing conditions and in the presence of oxygen, *Comptes Rendus Chimie (France)*, 10, (2007), 959-977.
- [NEC/ALT2009] Neck, V., Altmaier, M., Rabung, Th., Lützenkirchen, J., Fanghänel, Th., Thermodynamics of trivalent actinides and neodymium in NaCl, MgCl₂ and CaCl₂ solutions: Solubility, hydrolysis and ternary Ca-M(III)-OH complexes, *Pure and Applied Chemistry*, (2009), in press.
- [NEC/FAN1998] Neck, V., Fanghänel, Th., Kim, J.I., Aquatische Chemie und thermodynamische Modellierung von trivalenten Actiniden, Report FZKA 6110, Karlsruhe, (1998), 108 pp.

- [NEC/FAN2001] Neck, V., Fanghänel, Th., Metz, V., Kienzler, B., Kenntnisstand zur aquatischen Chemie und der thermodynamischen Datenbasis von Actiniden und Technetium. Abschlussbericht zum BfS-Projekt „Erstellung eines Nahfeldmodells von Gebinden hochradioaktiver Abfälle im Salzstock Gorleben: geochemisch fundierter Quellterm für HAW-Glas, abgebrannte Brennelemente und Zement“, FZK-INE 001/01, Institut für Nukleare Entsorgung, Forschungszentrum Karlsruhe, (2001).
- [NEC/KIM2000] Neck, V., Kim, J.I., An electrostatic approach for the prediction of actinide complexation constants with inorganic ligands - Application to carbonate complexes, *Radiochim. Acta*, 88, (2000), 815-822.
- [NEC/KIM2001] Neck, V., Kim, J.I., Solubility and hydrolysis of tetravalent actinides, *Radiochim. Acta*, 89, (2001), 1-16.
- [NEC/MÜL2002] Neck, V., Müller, R., Bouby, M., Altmaier, M., Rothe J., Denecke, M.A., Kim, J.I., Solubility of amorphous Th(IV) hydroxide - Application of LIBD to determine the solubility product and EXAFS for aqueous speciation, *Radiochim. Acta*, 90, (2002), 485-494.
- [NOV/ALM1997] Novak, C.F., Al Mahamid, I., Becraft, K.A., Carpenter, S.A., Hakem, N., Prussin, T., Measurement and thermodynamic modeling of Np(V) solubility in aqueous K₂CO₃ solutions to high concentrations, *J. Solution Chem.*, 26, (1997), 681-697.
- [OLI/NOL2005] Olin, Å, Noläng, B., Öhman, L.-O., Osadchii, E.G., Rosén, E., *Chemical Thermodynamics of Selenium*, OECD/NEA Data Bank, Ed., vol. 7 of *Chemical Thermodynamics*, Elsevier, Amsterdam, (2005), 894 pp.
- [ÖST/BRU1994] Östhols, E., Bruno, J., Grenthe, I., On the influence of carbonate on mineral dissolution: III. The solubility of microcrystalline ThO₂ in CO₂-H₂O media, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 58, (1994), 613-623.
- [PAN/CAM1998] Pan, P., Campbell, A.B., The characterization of Np₂O₅(c) and its dissolution in CO₂-free aqueous solution at pH 6 to 13 at 25 °C, *Radiochim. Acta*, 81, (1998), 73-82.

- [PAS/CZE1997] Pashalidis, I., Czerwinski, K.R., Fanghänel, Th., Kim, J.I., Solid-liquid phase equilibria of Pu(VI) and U(VI) in aqueous carbonate systems. Determination of stability constants, *Radiochim. Acta*, 76, (1997), 55-62.
- [PIT1991] Pitzer, K.S., Ion interaction approach: Theory and data correlation, *Activity coefficients in electrolyte solutions*, Pitzer, K.S., Ed., pp. 75-153, CRC Press, Boca Raton, Florida, (1991).
- [PIT/MAY1973] Pitzer, K.S., Mayorga, G., Thermodynamics of electrolytes. II. Activity and osmotic coefficients for strong electrolytes with one or both ions univalent, *J. Phys. Chem.*, 77, (1973), 2300-2308.
- [PLY/FAN1998] Plyasunov, A., Fanghänel, Th., Grenthe, I., Estimation of the Pitzer equation parameters for aqueous complexes. A case study for uranium at 298.15 K and 1 atm, *Acta Chem. Scand.*, 52, (1998), 250-260.
- [PUI/RAR1997] Puigdomenech, I., Rard, J.A., Plyasunov, A.V., Grenthe, I., Temperature corrections to thermodynamic data and enthalpy calculations. *Modelling in Aquatic Chemistry*, Grenthe, I., Puigdomenech, I., Eds., pp. 427-493, OECD, NEA, Paris, (1997).
- [RAI/FEL1997] Rai, D., Felmy, A.R., Sterner, S.M., Moore, D.A., Mason, M.J., Novak, C.F., The solubility of Th(IV) and U(IV) hydrous oxides in concentrated NaCl and MgCl₂ solutions, *Radiochim. Acta*, 79, (1997), 239-247.
- [RAI/FEL1998] Rai, D., Felmy, A.R., Hess, N.J., Moore, D.A., Yui, M., A thermodynamic model for the solubility of UO₂(am) in the aqueous K⁺-Na⁺-HCO₃⁻-CO₃²⁻-OH⁻-H₂O system, *Radiochim. Acta*, 82, (1998), 17-25.
- [RAI/HES1999a] Rai, D., Hess, N.J., Felmy, A.R., Moore, D.A., Yui, M., A thermodynamic model for the solubility of NpO₂(am) in the aqueous K⁺-HCO₃⁻-CO₃²⁻-OH⁻-H₂O system, *Radiochim. Acta*, 84, (1999), 159-169.
- [RAI/HES1999b] Rai, D., Hess, N.J., Felmy, A.R., Moore, D.A., Yui, M., Vitorge, P., A thermodynamic model for the solubility of PuO₂(am) in the aqueous K⁺-HCO₃⁻-CO₃²⁻-OH⁻-H₂O system, *Radiochim. Acta*, 86, (1999), 89-99.

- [RAI/MOO2001] Rai, D., Moore, D. A., Felmy, A. R., Choppin, G. R., Moore, R. C., 2001: Thermodynamics of the $\text{PuO}_2^{2+}\text{-Na}^+\text{-OH}^-\text{-Cl}^-\text{-ClO}_4^-\text{-H}_2\text{O}$ system: use of NpO_2^+ Pitzer parameters for PuO_2^+ , *Radiochim. Acta* 89, 491.
- [RAI/SWA1987] Rai, D., Swanson, J.L., Ryan, J.L., Solubility of $\text{NpO}_2\cdot x \text{H}_2\text{O(s)}$ in the presence of Cu(I)/Cu(II) redox buffer, *Radiochim. Acta*, 42, (1987), 35-41.
- [RAN/FUG2008] Rand, M.H., Fuger, J., Grenthe, I., Neck, V. Rai, D., *Chemical Thermodynamics of Thorium*, Mompean, F.J., Illemassène, M., Perrone, J., OECD/NEA Data Bank, Ed., vol. 11 of *Chemical Thermodynamics*, OECD, Paris, (2008), 942 pp.
- [RAR/RAN1999] Rard, J.A., Rand, M.H., Anderegg, G., Wanner, H., *Chemical Thermodynamics of Technetium*, Sandino, M.C.A., Östhols, E., OECD/NEA Data Bank, Eds., vol. 3 of *Chemical Thermodynamics*, Elsevier, Amsterdam, (1999).
- [ROB1955] Robinson, R.A., The osmotic and activity coefficients of aqueous solutions of thorium chloride at 25 °C, *J. Am. Chem. Soc.*, 77, (1955), 6200.
- [ROY/VOG1992] Roy, R.N., Vogel, K.M., Good, C.E., Davis, W.B., Roy, L.N., Johnson, D.A., Felmy, A.R., Pitzer, K.S., Activity coefficients in electrolyte mixtures: $\text{HCl} + \text{ThCl}_4 + \text{H}_2\text{O}$ for 5 - 55°C, *J. Phys. Chem.*, 96, (1992), 11065-11072.
- [RUN/KIM1994] Runde, W., Kim, J.I., Chemisches Verhalten von drei- und fünfwertigem Americium in salinen NaCl -Lösungen, Report RCM 01094, Technische Universität München, (1994), München.
- [RUN/NEU1996]. Runde, W., Neu, M.P., Clark, D.L., Neptunium(V) hydrolysis and carbonate complexation: Experimental and predicted neptunyl solubility in concentrated NaCl using the Pitzer approach, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 60, (1996), 2065-2073.
- [RUS/JOH1962] Rush, R.M., Johnson, J.S., Kraus, K.A., Hydrolysis of uranium(VI): Ultracentrifugation and acidity measurements in chloride solutions, *Inorg. Chem.*, 1, (1962), 378-386.
- [SHA1976] Shannon, R.D., Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides, *Acta Cryst.*, A 32, (1976), 751-767.

[SIL/BID1995] Silva, R.J., Bidoglio, G., Rand, M.H., Robouch, P.B., Wanner, H., Puigdomenech, I., *Chemical Thermodynamics of Americium*, OECD/NEA Data Bank, Ed., vol. 2 of *Chemical Thermodynamics*, Elsevier, Amsterdam, (1995), 374 pp.

[YAM/KIT1998] Yamamura, T., Kitamura, A., Fukui, A., Nishikawa, S., Yamamoto, T., Moriyama, H., Solubility of U(VI) in highly basic solutions, *Radiochim. Acta*, 83, (1998), 139-146.

[YUN/CHO2007] Yun, J.I., Cho, H.R., Neck, V., Altmaier, M., Seibert, A., Marquardt, C.M., Walther, C., Fanghänel, Th., Investigation of the hydrolysis of plutonium(IV) by a combination of spectroscopy and redox potential measurements, *Radiochim. Acta*, 95, (1007), 89-95.

10.4 Literatur zu Kapitel 4

[ALL/BAN1997] Allard, B., Banwart, S.A., Bruno, J., Ephraim, J.H., Grauer, R., Grenthe, I., Hadermann, J., Hummel, W., Jakob, A., Karapiperis, T., Plyasunov, A.V., Puigdomenech, I., Rard, J.A., Saxena, S., Spahiu, K., *Modelling in Aquatic Chemistry*, Grenthe, I., Puigdomenech, I., Eds., OECD/NEA, Paris, (1997), 724 pp.

[ALT/NEC2008] Altmaier, M., Neck, V., Fanghänel, Th., Solubility of Zr(IV), Th(IV) and Pu(IV) hydrous oxides in alkaline CaCl₂ solutions and the formation of ternary Ca-M(IV)-OH complexes. *Radiochim. Acta*, 96, (2008), 541-550.

[BAE/MES1976] Baes, C.F., Jr., Mesmer, R.E., *The Hydrolysis of Cations*, Wiley-Interscience, New York, (1976), 489 pp.

[BET/YEA2007] Bethke, C.M. & Yeakel, S., *The Geochemist's Workbench (Release 7.0) – Reference Manual*, University of Illinois, (2007).

[BET/YEA2009] Bethke, C.M., Yeakel, S., *The Geochemist's Workbench. (release 8.0)*, University of Illinois, Urbana (2009).

[BRA/PIT1979] Bradley, D. J. & Pitzer, K. S., Thermodynamics of electrolytes - Dielectric properties of water and Debye-Hückel parameters to 350°C and 1 kbar, *J. Phys. Chem.*, 83, (1979), 1599-1603.

- [BRO/CUR2005] Brown, P.L., Curti, E., Grambow, B., Ekberg, C., *Chemical Thermodynamics*, Perrone, J., Mompean, F., Illemasséne, M., OECD/, NEA Data Bank, Eds., vol. 8 of *Chemical Thermodynamics*, Elsevier, Amsterdam, (2005), 544 pp.
- [CIA1980] Ciavatta, L., The specific interaction theory in evaluating ionic equilibria, *Ann. Chim. (Rome)*, 70, (1980), 551-567.
- [COX/WAG1989] Cox, J.D., Wagmann, D.D., Medvedev, V.A., *CODATA Key Values for Thermodynamics*, Hemisphere Publ. Corp., New York, (1989), 271 pp.
- [ERI/HAC1990] Erikson, G. & Hack, K., ChemSage - A computer program for the calculation of complex chemical equilibria, *Metallurgical Transactions B*, 21B, (1990), 1013-1023.
- [FAN/NEC1995] Fanghänel, Th., Neck, V., Kim, J.I., Thermodynamics of neptunium(V) in concentrated salt solutions. II. Ion interaction (Pitzer) parameters for Np(V) hydrolysis species and carbonate complexes, *Radiochim. Acta*, 69, (1995), 169-176.
- [FUG/OET1976] Fuger, J., Oetting, F.L., The chemical thermodynamics of actinide elements and compounds. Part 2. The actinide aqueous ions, International Atomic Energy Agency, Vienna, (1976), 65 pp.
- [GAM/BUG2005] Gamsjäger, H. Bugajski, J., Lemire, R.J., Preis, W., *Chemical Thermodynamics of Nickel*, Illemasséne, M., Mompean, F.J., Perrone, J., OECD/NEA Data Bank, Eds., vol. 6 of *Chemical Thermodynamics*, Elsevier, Amsterdam, (2005), 648 pp.
- [GRE/FUG1992] Grenthe, I., Fuger, J., Konings, R.J.M., Lemire, R.J., Muller, A.B., Nguyen-Trung, C., Wanner, H., *Chemical Thermodynamics of Uranium*, Wanner, H., Forest, I., OECD/NEA Data Bank, Eds., vol. 1. of *Chemical Thermodynamics*, Elsevier, Amsterdam, (1992), 715 pp.
- [GUI/FAN2003] Guillaumont, R., Fanghänel, Th., Fuger, J., Grenthe, I., Neck, V., Palmer, D.A., Rand, M.H., Update on the *Chemical Thermodynamics of Uranium, Neptunium, Plutonium, Americium and Technetium*, Mompean, F.J., Domenech-Orti, C., Ben-Said, K., OECD/NEA Data Bank, Eds., vol. 5 of *Chemical Thermodynamics*, Elsevier, Amsterdam, (2003), 970 pp.

- [HAR/MOL1984] Harvie, C.F., Møller, N., Weare, J.H., The prediction of mineral solubilities in natural waters: The Na-K-Mg-Ca-H-Cl-SO₄-OH-HCO₃- CO₃-CO₂-H₂O system to high ionic strengths at 25 °C, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 48, (1984), 723-751.
- [HUM/BER2002] Hummel, W., Berner, U., Curti, E., Pearson, F.J., Thoenen, T., Nagra/PSI Chemical Thermodynamic Data Base 01/01, Universal Publishers, Parkland, Florida, (2002).
- [LEM/FUG2001] Lemire, R.J., Fuger, J., Nitsche, H., Potter, P., Rand, M.H., Rydberg, J., Spahiu, K., Sullivan, J.C., Ullman, W.J., Vitorge, P., Wanner, H., *Chemical Thermodynamics of Neptunium and Plutonium, OECD/NEA Data Bank, Ed.*, vol. 4 of *Chemical Thermodynamics*, Elsevier, Amsterdam, (2001), 872 pp.
- [NEC/FAN1995] Neck, V., Fanghänel, Th., Rudolph, G., Kim, J.I., Thermodynamics of neptunium(V) in concentrated salt solutions: Chloride complexation and ion interaction (Pitzer) parameters for the NpO₂⁺ Ion, *Radiochim. Acta*, 69, (1995), 39-47.
- [NEC/KIM2001] Neck, V., Kim, J.I., Solubility and hydrolysis of tetravalent actinides, *Radiochim. Acta*, 89, (2001), 1-16.
- [NEC2006] Neck, V., Comment on "Hydrolysis of neptunium(V) at variable temperatures (10-85 °C)" by L. Rao, T.G. Srinivasan, A.Yu. Garnov, P. Zanonato, P. Di Bernardo, and A. Bismondo, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 70, (2006), 4551-4555.
- [OLI/NOL2005] Olin, Å, Noläng, B., Öhman, L.-O., Osadchii, E.G., Rosén, E., *Chemical Thermodynamics of Selenium, OECD/NEA Data Bank, Ed.*, vol. 7 of *Chemical Thermodynamics*, Elsevier, Amsterdam, (2005), 894 pp.
- [PAR/APP1999] Parkhurst, D.L. & Appelo, C.A.J., User's guide to Phreeqc (Version 2) – A computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations, U.S. Geological Survey, Water-Resources Investigations Report 99-4259, (1999).
- [PIT1991] Pitzer, K.S., Ion interaction approach: Theory and data correlation, chapter 3 of *Activity coefficients in electrolyte solutions*, Pitzer, K.S., Ed., pp. 75-153, CRC Press, Boca Raton, Florida, (1991).

- [RAI/FEL1995] Rai, D., Felmy, A.R., Fulton, R.W., Nd³⁺ and Am³⁺ ion interactions with sulfate ion and their influence on NdPO₄(c) solubility, *J. Solution Chem.*, 24, (1995), 879-895.
- [RAN/FUG2008] Rand, M.H., Fuger, J., Grenthe, I., Neck, V. Rai, D., *Chemical Thermodynamics of Thorium*, Mompean, F.J., Illemassène, M., Perrone, J., OECD/NEA Data Bank, Ed., vol. 11 of *Chemical Thermodynamics of Thorium*, OECD, Paris, (2008), 942 pp.
- [RAO/SRI2004] Rao, L., Srinivasan, T.G., Garnov, A.Yu., Zanonato, P., Di Bernardo, P., Bismondo, A., Hydrolysis of neptunium(V) at variable temperatures (10-85 °C), *Geochim. Cosmochim. Acta*, 68, (2004), 4821-4830.
- [SIL/BID1995] Silva, R.J., Bidoglio, G., Rand, M.H., Robouch, P.B., Wanner, H., Puigdomenech, I. *Chemical Thermodynamics of Americium*, OECD/NEA Data Bank, Ed., vol. 2 of *Chemical Thermodynamics*, Elsevier, Amsterdam, (1995), 374 pp.
- [WAG/EVA1982] Wagmann, D.D., Evans, W.H., Parker, V.B., Schumm, R.H., Halow, I., Bailey, S.M., Churney, K.L., and Nuttal, R.H., The NBS tables of chemical thermodynamic properties. Selected values for inorganic and C₁ and C₂ organic substances in SI units, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 11, Suppl.2 (1982).
- [WOL/DAV2002] Wolery, T.J., EQ3/6 - Software for Geochemical Modeling, Version 8.0, UCRL-CODE-2003-009, Lawrence Livermore National Laboratory, Livermore, California (2002).
- [WOL1992] Wolery, T.J. EQ3/6, A software package for geochemical modeling of aqueous systems, UCRL-MA-110662 Part I, Lawrence Livermore National Laboratory, Livermore, California (1992).

10.5 Literatur zu Kapitel 5

- [BRE/VAH2003] V. Brendler, A. Vahle, T. Arnold, G. Bernhard, Th. Fanghänel: RES³T – Rossendorf expert system for surface and sorption thermodynamics. *Journal of Contaminant Hydrology* 61, (2003), 281-291.

[BUC2001] Bucka-Klassen, K. & Sorensen, J.: Open Source in einer Schweizer Großbank <http://www.svifsi.ch/revue/pages/issues/n016/in016Bucka.pdf>.

[CIA1980] Ciavatta, L., The Specific Interaction Theory in Evaluating Ionic Equilibria, Ann. Chim. (Roma) 70, (1980) 551-567.

[MÜN2007] Münzberg, M. (2007) "Konzeptioneller Entwurf und prototypische Realisierung einer Datenbanklösung für chemische Risikoanalysen", Diplomarbeit, HTW Dresden.

[NN2002] Auswahlverfahren für Endlagerstandorte, 1. Auflage, 2002.

[PIT1991] Pitzer, K.S., Ion interaction approach: theory and data correlation, in: Activity Coefficients in Electrolyte Solutions, 2nd Edition, (Pitzer, K.S., ed.) CRC Press, (1991) 75-153.

[WLO2002] Wloka, U.: Entwicklung des SQL-Standard vom Hoffnungsträger zum Ideengrab. <http://www.informatik.htw-dresden.de/~wloka/vortraegestammtisch/Wloka07.pdf>.

10.6 Literatur zu Kapitel 7

[BET1996] Bethke, C. M., Geochemical Reaction Modeling, Oxford University Press, 1996, ISBN 0-19-509475-1.

[ERI/SPE1995] Eriksson, G., Spencer, P. J., Sippola, H., A General Thermodynamic Software Interface, Proceedings 2nd Colloquium on Process Simulation, Helsinki University of Technology, 1995, 113.

[LES2010] Leske, S., Konzeption und prototypische Realisierung von Schnittstellen für heterogene Zugangssysteme zu einer SQL-basierten chemischen Stoffdatenbank, Diplomarbeit, HTW Dresden, 2010.

[PAR1995] Parkhurst, D.L., 1995, User's guide to PHREEQC--A computer program for speciation, reaction-path, advective-transport, and inverse geochemical calculations: U.S. Geological Survey Water-Resources Investigations Report 95-4227, 143 p.

[WOL1992] Wolery, T. J. UCRL-MA-110662 Part I. Lawrence Livermore National Laboratory, California, USA. 1992.

10.7 Literatur zu Kapitel 8

10.7.1 Literatur zu Kapitel 8.1

[AKE/BEN1948] Akerlof, G., Bender, P., Thermodynamics of aqueous solutions of potassium hydroxide, J. Am. Chem. Soc. 70 (1948) 2366-2369.

[AKE/KEG1940] Akerlof, G., Kegeles, G., Thermodynamics of concentrated aqueous solutions of sodium hydroxide, J. Am. Chem. Soc. 62 (1940) 620-640.

[AKE/SHO1937] Akerlof, G., Short, O., Solubility of sodium and potassium chlorides in corresponding hydroxide solutions at 25 °C, J. Am. Chem. Soc. 59 (1937) 1912-15.

[ANS1903] Anselme, A., Relations entre la solubilité de la chaux en présence des alcalis et la caustification des carbonates alcalins, Bull. Soc. Chim. France, 29 (1903) 936-939.

[ANT1924] Antropoff, A., Die Gleichgewichte in den Dreistoffsystemen NaCl-NaOH-H₂O und KCl-KOH-H₂O, Zeitschrift Elektrochem. Angew. Phys. Chem., 30 (1924) 457-467.

[AUT1958] Autenrieth, H., Untersuchungen am Sechs-Komponenten-System Na⁺, K⁺, Ca²⁺, Cl⁻, SO₄²⁻, H₂O mit Schlussfolgerungen für die Verarbeitung der Kalisalze, Kali und Steinsalz, 2(1958) 181-200.

[BAT1959] Bates, R., et. al., The dissociation constant of CaOH⁺ from 0 °C to 40 °C, Trans Faraday Soc., 55 (1959) 2062-2068.

[BEC1981] Beck, R., Emons, H.-H., Holldorf, H: Die Polytherme des quinären Systems Na⁺,K⁺,Mg²⁺/SO₄²⁻,Cl⁻,H₂O im Bereich der Natriumchlorid-Carnallit-Sättigung, Freiburger Forschungshefte A 628 (1981) 19-30.

[BRO1920] Bronsted, J. N., Solubility. II. The solubility ratios of salts in strong homionic solvents. J. Am. Chem. Soc. 42 (1920) 1448-54.

- [CAM/BEL1906] Cameron, F. K., Bell, J. M., The solubility of gypsum in magnesium sulfate solutions, *J. Phys. Chem.*, 10 (1906) 210-215.
- [CHR/MØL2004a] Christov, C., Möller, N., A chemical equilibrium model of solution behavior and solubility in the H-Na-K-OH-Cl-HSO₄-SO₄-H₂O system to high concentration and temperature, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 68 (2004) 6 1309-1331.
- [CHR/MØL2004b] Christov, C., Møller, N., A chemical equilibrium model of solution behavior and solubility in the H-Na-K-Ca-OH-Cl-HSO₄-SO₄-H₂O system to high concentration and temperature, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 68 (2004) 3717-3739.
- [CHR2009] Christov, C., Chemical Equilibrium Model of Solution Behavior Bishofite (MgCl₂·6H₂O(cr)) and Hydrogen-Carnallite (HCl·MgCl₂·7H₂O(cr)) Solubility in the MgCl₂ + H₂O and HCl-MgCl₂ + H₂O Systems to High Acid Concentration at (0 to 100)°C, *J. Chem. Eng. Data*, 54 (2009) 2599-2608.
- [DAN1910] D'ans, J., Schreiner, O., Solubility of Alkali Sulphates in Solutions Containing Alkali at 25 °C Gypsum in these Solutions of Alkali Sulphate and Free Alkali, *Z. Anorg. Chem.*, 67 (1910) 437-41.
- [DAN1933] D'Ans, J., „Die Löslichkeitsgleichgewichte der Systeme der Salze ozeanischer Salzablagerungen“, 254 S., Kaliforschungsanstalt, 1933.
- [DIT1897] Ditte, A., Solubility of alkali haloids in presence of the free base. *Comptes Rendus Hebdomadaires des Seances de l'Academie des Sciences*, (1897) 124 29.
- [DUC/REA1995] Duchesne, J., Reardon, E., J., Measurement and prediction of portlandite solubility in alkali solutions, *Cement Concr. Res.* 25 (1995) 1043-1053.
- [ENG1891] Engel, R., *Bull. Soc. Chim.*, 3 (1891) 3-17 (in Zdanovskii et. al.).
- [EUG/HAR1980] Eugster H. P., Harvie C.E., Weare J. H., Mineral equilibria in a six component seawater system Na-K-Mg-Ca-SO₄-Cl-H₂O, at 25 C. *Geochim. et. Cosmochim. Acta* (1980) 44, 1335-1347.

- [FIL1940] Filippov, V., M., Kurnakov, N., S., Mazel, V., A.;; Voskresenskaya, N., K., Singular isotherms of the systems $\text{Na}_2\text{O}-\text{SO}_3-\text{H}_2\text{O}$ and $\text{K}_2\text{O}-\text{SO}_3-\text{H}_2\text{O}$, *Izvestiya Sektora Fiziko-Khimicheskogo Analiza, Institut Obshchei i Neorganicheskoi Khimii, Akademiya Nauk SSSR* 13 (1940) 321-6.
- [FRA1949] Fratini, N., Solubilita dell'idrato di calico in presenze di idrato di potassio e idrato di sodio. *Ann. Chim. Applicata* 39 (1949) 616-620.
- [FRE/VOI2006] Freyer, D., Voigt, W., Böttge, V., Zur thermischen Stabilität von Tachydrat und Anhydrit, Kali und Steinsalz, 1 (2006) 28-37.
- [FRE1922] Freeth, F., A., System $\text{Na}_2\text{O}-\text{CO}_2-\text{NaCl}-\text{H}_2\text{O}$, considered as two four-component systems, *Trans. Royal Soc. (London)* 223A (1922) 35-87.
- [GAL1935] Gallo G. Preparation of sodium and potassium hydroxides from their sulfates. *Ann. Chim. Applicata* (1935) 25, 624.
- [GIN/MAR1969] Ginzburg, D., Markel, S., Solubility in $\text{K}_2, \text{Na}_2// \text{CO}_3, (\text{OH})_2-\text{H}_2\text{O}, \text{K}_2, \text{Na}_2//\text{SO}_4, (\text{OH})_2-\text{H}_2\text{O}$ and $\text{K}, \text{Na}//\text{Cl}, \text{OH}-\text{H}_2\text{O}$ systems at 100 °C, *Russ. J. Inorg. Chem*, 14 (1969) 1099-1105.
- [GÖR/LEI1996] Göring, St., Leipner, H., Voigt, H. Vergleich von geochemischen Rechenprogrammen und Erweiterung der thermodyn. Datenbasis für die Modellierung von hochsalinaren Lösungen (Phase II), Abschlussbericht 1996, BMBF, FKZ02E 8613.
- [GRE/FRA1946] Green, S., J., Frattali, F., J., The system sodium carbonate-sodium sulfate-sodium hydroxide-water at 100 °C, *J. Am. Chem. Soc.*, 68 (1946) 1789-94.
- [GRE/MØL1988] Greenberg, J. P., Möller, N., The prediction of mineral solubilities in natural waters: A chemical equilibrium model $\text{Na}-\text{K}-\text{Ca}-\text{Cl}-\text{SO}_4-\text{H}_2\text{O}$ system to high concentration, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 52 (1988) 821-837.
- [GRE/MØL1989] Greenberg, J. P., Möller, N., The prediction of mineral solubilities in natural waters: A chemical equilibrium model for the $\text{Na}-\text{K}-\text{Ca}-\text{Cl}-\text{SO}_4-\text{H}_2\text{O}$ system to high concentration of 0 to 250°C, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 53 (1989) 2503-2518.

- [HAM/WU1972] Hamer, W., J., Wu, Yung-Chi, Osmotic coefficients and mean activity coefficients of uniunivalent electrolytes in water at 25 °C, *J. Phys. Chem. Ref. Data* 1(4) (1972) 1047-99.
- [HAR/COO1937] Harned, H., S., Cook, M., A., The thermodynamics of aqueous potassium hydroxide solutions from electromotive force measurements, *J. Am. Chem. Soc.*, 59 (1937) 496-500.
- [HAR/EUG1982] Harvie, C. E., Eugster, H. P., Weare, J. H., Mineral equilibria in the six-component system, Na-K-Mg-Ca-Cl-SO₄-H₂O at 25 °C. II. Compositions of the saturated solutions, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 46 (1982) 1603-1618.
- [HAR/HAM1933] Harned, H., S., Hamer, W., J., The ionization constant of water and the dissociation of water in potassium chloride solutions from electromotive forces of cells without liquid junction, *J. Am. Chem. Soc.* 55 (1933) 2194-206.
- [HAR/MAN1935] Harned, H., S., Mannweiler, G., E., The thermodynamics of ionized water in sodium chloride solutions. *J. Am. Chem. Soc.*, 57 (1935) 1873-6.
- [HAR/MØL1984] Harvie, C. E., Møller, N., Weare, J. H., The prediction of mineral solubilities in natural waters: The Na-K-Mg-Ca-H-Cl-SO₄-OH-HCO₃-CO₃-CO₂-H₂O system to high ionic strengths at 25 °C, *Geochim. Cosmochim. Acta* 48 (1984) 723-751.
- [HAR/WEA1980] Harvie, C. E., Weare, J. H., The prediction of mineral solubilities in natural waters: The Na-K-Ca-Cl-SO₄-H₂O system from zero to high concentration at 25 °C, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 44 (1980) 981-997.
- [HAY1934] Hayek, E., Zur Kenntnis der basischen Salze. 4.) Über Löslichkeit von Hydroxyden in ihren Salzlösungen, *Z. Anorg. Chem.*, 219 (1934) 296-300.
- [HOL/MES1986] Holmes, H. F., Mesmer, R., E., Thermodynamics of aqueous solutions of the alkali metal sulfates, *J. Solution Chem.*, 15(6) (1986) 495-518.
- [HOL/MES1996] Holmes, H., Mesmer, R., An isopiestic study of aqueous solutions of the alkali metal hydrogensulfates at elevated temperatures, *J. Chem. Thermodyn.*, 28 (1996) 67-81.

- [HOL/MES1998] Holmes, H., Mesmer, R., Isopiestic molalities for aqueous solutions of the alkali metal hydroxides at elevated temperatures, *J. Chem. Thermodyn.*, 30 (1998) 311-326.
- [ITK1949] Itkina, L. S., The solubility isotherm of the system $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-Na}_2\text{CO}_3\text{-NaCl-NaOH-H}_2\text{O}$ at 50 °C, *Zh. Prikl. Khim.*, 22 (1949) 278-89.
- [KAN/GRO1962] Kangro, I., W., Groeneveld, A., Concentrated aqueous solutions. *Z. Phys. Chem.* 32 (1962) 110-26.
- [KRU1985] Kruchenko, V. P., Solubility of gypsum in aqueous solutions of magnesium salts at 25, 40 and 50°C., *Zh. Neorg. Khim.* 30(6) (1985) 1566-71.
- [KUR1924] Kurnakov, N., S., The application of physico-chemical methods to the study and utilization of mineral resources, *Izvestiya Instituta Fiziko-Khimicheskogo Analiza, Akademiya Nauk SSSR* 2 (1924) 473-8.
- [LAM/CLE1992] Lambert, I., Clever, H. L., *Alkaline Earth Hydroxides in Water and Aqueous Solutions*, IUPAC Solubility Data Series Vol. 52, Pergamon Press, Oxford, U.K..
- [LI/PIT1996] Li, Zhiwei, Pitzer, Kenneth S., Thermodynamics of aqueous KOH over the full range to saturation and to 573 K. *J. Solution Chem.* 25(9) (1996) 813-823.
- [LIN1965] Linke W., Seidell, *Solubilities Inorganic and Metal-Organic Compounds*. 4th ed. Vols 1,2, American Chemical Society (1965).
- [LUN/ZAH1892] Lunge. G., Zahorsky. P., *Z. Anorg. Chem.*, 11 (1892) 882 (in *Zdanovskii* 999).
- [MAK/VOL1954] Makarov, S., Vol'nov, I., Isotherms of solubility of system $\text{CaCl}_2\text{-Ca(OH)}_2\text{-H}_2\text{O}$, *Izv. Sekzii Fiiziko-khim. Analiza An. SSSR* 25 (1954) 300-323.
- [MAR/FAR1999] Marion, g., Farren, R. E., Mineral solubilities in the Na-K-Mg-Ca-Cl- $\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ system: A re-evaluation of the chemistry in the Spencer-Möller-Weare model, *Geochim. Cosmochim. Acta* 63 (1999) 9 1305-1318.

- [MAR2001] Marion, G., Carbonate mineral solubilità at low temperatures in the Na-K-Mg-Ca-H-Cl-SO₄-OH-HCO₃-CO₃-CO₂-H₂O system, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 65 (2001) 1883-1896.
- [MAR2002] Marion, G., A molal-based model for strong acid chemistry at low temperatures (< 200 to 298 K), *Geochim. Cosmochim. Acta*, 66(2002)14 2499-2516.
- [MCG/HOS1977] McGee, K. A., Hostetler, P. B., Activity-Product Constants of Brucite from 10 to 90°C, *J. Research U.S. Geol. Survey*, 5 (1977) 227-233.
- [MIL1918] Milikan, J., Die Oxyhaloide der alkalischen Erden, Gleichgewichte in ternären Systemen I, II, *Z. Phys. Chem.* 92 (1918) 59-80, 496-520.
- [MØL1988] Moller, N., The prediction of mineral solubilities in natural waters: A chemical equilibrium model for the Na-Ca-Cl-SO₄-H₂O system to high temperatures and concentrations, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 52 (1988) 821-837.
- [MOV1969] Movsesian, M., Grigorian, G., Hachatrian, A. *Arm. Khim. J.* 22, n4 (1969) 30 (in [Zdan1969], S. 780).
- [OCO1927] O'Connor, E., The composition of bleaching powder, *J. Chem. Soc.*, 130 (1927) 2700-2710.
- [PAB/PIT1987] Pabalan, R., T., Pitzer, K., S., Thermodynamics of concentrated electrolyte mixtures and the prediction of mineral solubilities to high temperatures for mixtures in the system sodium-potassium-magnesium-chloride-sulfate-hydroxide-water, *Geochim. Cosmochim. Acta* 51(9) (1987) 2429-43.
- [PAB/PIT1988] Pabalan, R., T., Pitzer, K., S., Heat capacity and other thermodynamic properties of Na₂SO₄(aq) in hydrothermal solutions and the solubilities of sodium sulfate minerals in the system sodium-chlorine-sulfate-hydroxyl-water to 300°C, *Geochim. Cosmochim. Acta* 52(10) (1988) 2393-404.
- [PAL/WES1997] Palmer, Donald A., Wesolowski, David J., Potentiometric measurements of the first hydrolysis quotient of magnesium(II) to 250 C and 5 molal ionic strength (NaCl), *J. Solution Chem.*, 26 (1997) 217-232.

- [PET/PIT1997] Petrenko, S., V., Pitzer, K., S., Thermodynamics of Aqueous NaOH over the Complete Composition Range and to 523 K and 400 MPa, *J. Phys. Chem. B*, 101(18) (1997) 3589-3595.
- [PET/VAL1992] Petrenko, S. V., Valyashko, V. M., Ziegenbalg, G., The Na-K-Mg-Cl-SO₄-H₂O system at temperatures up to 140°C, *Zh. Neorg. Khim.*, 37 (1992) 2111-2120.
- [POR/ITK1969] Portnova, S., Itkina, L., Solubility politherm of the KOH-NaOH-H₂O system, *Russ. J. Inorg. Chem*, 14(8) (1969) 1148-1150.
- [PRI1932] Prikhodko, G. V., Solubility of sodium carbonate and sodium sulfate in presence of sodium hydroxide at various temperatures, *Zh. Prikl. Khim.*, 5 (1932) 31-3.
- [REP1938] Repa, A., Legkova, T., *Vestnik Dalnevostochnego Filiala An. SSSR*, 32 (1938) 66 (in Zdanovskii et. al. 1003).
- [ROB/STO1959] Robinson, R., A., Stokes, R., H., *Electrolyte solutions*, (1959) Butterworths.
- [SCH1935] Schroeder W., Gabriel A., Partridge E., Solubility equilibria of sodium sulfate at temperatures 150 to 350 °C. *J. Am. Chem. Soc.*, 57 (1935) 1539-1546.
- [SCH/FIG1911] Schreinemakers, F., Figeë, Th. Het Stelsel: water-calcium chloride-calcium hydroxide bei 25 °C, *Chem. Week.*, 8 (1911) 683-688.
- [SCH/KÖN2008] Schrödle, S., Königsberger E., May P. M., Hefter G., Heat capacities of aqueous solutions of sodium hydroxide and water ionization up to 300°C at 10MPa, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 72(13) (2008) 3124-3138.
- [SER1923] Serowy, F., Die Polythermen der Viersalzpunkte des Chlorkaliumfeldes im quinären System der ozeanischen Salzablagerungen, ihre teilweise Nachprüfung und Vervollständigung bis zu Temperaturen über 100 °C, *Kali* Teil 1 (1923) 19, 289-296 Teil 2 (1923) 20, 305-308 Teil 3 (1923) 21, 320-324 Teil 4 (1923) 22, 333-335 Teil 5 (1923) 23, 345-350.
- [STO1945] Stokes, R., H., Isopiestic vapour-pressure measurements on concentrated solutions of sodium hydroxide at 25 °C, *J. Am. Chem. Soc.*, 67 (1945) 1689-91.

- [STO1947] Stokes, R. H., The measurement of vapor pressure of aqueous solutions by bi-thermal equilibrations through the vapor phase, *J. Am. Chem. Soc.*, 69 (1947) 1291-6.
- [TUL/STA1960] Tulinova, V., B., Statsenko, A., Plyushchev, V., E., Solubilities of KOH and K₂SO₄. *Zh. Neorg. Khim.* 5 (1960), 2530-3.
- [USD1998] Usdowski, E., Dietzel, M., Atlas and Data of Solid/Solution Equilibria of Marine Evaporites. Springer, (1998) 318.
- [UTI1942] Utida. S., *J. Soc. Chem. Ind. Japan, Suppl.*, 45 (1942) 294B (in Zdanovskii et. al.).
- [VAL/URU1988] Valyashko, V. M., Urusova M., Voigt, W., Emons, H.-H., Eigenschaften der Lösungen im System MgCl₂-H₂O in einem breiten Intervall von Temperatur und Konzentration, *Zh. Neorg. Khim.*, 33 (1988), 228.
- [VAN1912] Van't Hoff, J. H., "Untersuchungen über die Bildungsverhältnisse der ozeanischen Salzablagerungen" (Ed.: Precht und Cohen), 374 S., Akad. Verlagsges., Leipzig 1912.
- [VOI/VOI1998] Voigt, H., Voigt, W., Erstellung eines Standard-Datendiles (bfs) zur Verwendung bei der geochemischen Modellierung - quinäres System - , Abschlussbericht, TU Bergakademie Freiberg, 1998.
- [VOI1999] Voigt, W., Modellierung der Löslichkeiten in Multikomponenten-Salzlösungen, *Freib. Forsch.* A853(1999), 1-36.
- [VOI2006] Freyer, D., Voigt, W., Boettge, V., The thermal stability of tachyhydrite and carnallite, *Kali und Steinsalz* (1) (2006) 28-37.
- [WAN/PIT1998] Wang, P., Pitzer, K. S., Simonson, J. M., Thermodynamic Properties of Aqueous Magnesium Chloride Solutions from 250 to 600 K and to 100 MPa., *J. Phys. Chem.*, 27 (1998) 971-991.
- [WIN/STO1950] Windmaisser, F., Stockl, F., Basic alkali sulfates. *Monatsh. Chemie* 81 (1950) 543-50.

[WOL/VOI2008] Wollmann, G., Voigt, W., Solubility of Gypsum in MSO_4 Solutions (M = Mg, Mn, Co, Ni, Cu, Zn) at 298.15 K and 313.15 K, *J. Chem. Eng. Data*, 53 (2008) 1375-1380.

[WOL/VOI2010] Wollmann, G., Voigt, W., Solid-Liquid Phase Equilibria in the System $\text{K}_2\text{SO}_4\text{-MgSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ at 318.15 K *Fluid Phase Equil.*, 291 (2010) 151–153.

[WOL2010] Wollmann, G., “Crystallization Fields of Polyhalite and its Heavy Metal Analogues”, Dissertation, TU Bergakademie Freiberg, 2010.

[WRI/ASK1929] Wright, A., Askew, H., Note of the solubility of calcium oxide in sodium hydroxide and calcium chloride. *Trans. and Proc., New Zeal. Inst.*, 60 (1929) 267.

[ZAR1980] Zarembo, V., I., Egorov, V., Ya., L'vov, S., N., Activities of water and activity coefficients for sodium and potassium hydroxides in the systems sodium hydroxide-water and potassium hydroxide-water at 423-623 K. *Geokhim. (3)* (1980) 454-7.

[ZDA1969] Zdanovskii A., et. al., *Spravochnik po rastovrimosti solevykh system*. Vol II-1, II-2 Izd. Khimya., St. Petersburg.

[ZIE/EMO1991] Ziegenbalg, G., Emons, H.-H., Fanghänel, T., Ein Beitrag zu den Fest-Flüssig-Gleichgewichten des quinären Systems der ozeanischen Salze, Kali und Steinsalz 10 (1991) 11, 366-376.

10.7.2 Literatur zu Kapitel 8.3

10.7.2.1 Literatur zu Kapitel 8.3.1

[ARK/KAS1970a] Arkhipov, S. M., Kashina, N. I., Solubility in the Cs^+ , $\text{Na}^+ \parallel \text{Cl}^-$, ClO_3^- - H_2O system at 25°, 50° and 75 °C. *Russ. J. Inorg. Chem.* 15, (1970), 391-392.

[ARK/KAS1970b] Arkhipov, S. M., Kashina, N. I., Kuzina, V. A., Phases of variable composition in the $\text{CsCl-NaCl-H}_2\text{O}$ system. *Russ. J. Inorg. Chem.* 15, (1970), 556-558.

- [ARK/KAS1976] Archipov, S. M., Kasina, N. I., Archipov, G. I., Kuzina, V. A., O vzai-
modejstvii sul'fatov rubidija, cezija, i železa (III) v vodnyx rastvorax sernoj kisloty,
Zurn. Neorg. Chim. 21, (1976), 237-241.
- [ARK/KAS1984] Arkhipov, S. M., Kashina, N. I., The Sodium chloride-potassium chlo-
ride-cesium chloride-water system at 25 °C. Russ. J. Inorg. Chem. 29, (1984), 1550-
1551.
- [BAH/LIL1978] Bahia, A. M., Lilley, T. H., Tasker, I. R., The osmotic coefficients of
aqueous CsCl and CsCl + KCl mixtures at 298.15 K. J. Chem. Thermodyn. 10,
(1978), 683-685.
- [BAL/KET1975] Balarew, C., Ketenev, D. N., Study of the systems sodium chloride-
rubidium chloride-water and sodium chloride-cesium chloride-water at 25 °C Dokla-
dy Bolgarskoi Akademii Nauk 28, (1975), 221-223.
- [BEL/LOB1968] Belyaev, I. N., Lobas, L. M., The CsCl-ZrOCl₂-H₂O and RbCl-ZrOCl₂-
H₂O systems at 25 °C. Russ. J. Inorg. Chem. 13, (1968), 601-604.
- [BEN1927] Benrath, A., Über die Systeme CoCl₂-MeCl oder MeCl₂-H₂O. Z. Anorg.
Chem. 163, (1927), 396-404.
- [BER1904] Berkeley, Earl of, On some Physical constants of Saturated Solutions. Phil.
Trans. Royal Soc. London, Ser. A 203, (1904), 189-215.
- [BLI1956] Blidin, V. P., Geterogennye ravnovesija v vodnych trojnyx sistemach
chlorida berillija s chloridami metallov pervoj gruppy, Zurn. Obsc. Chim. 62, (1956),
1281-1285.
- [BYK/KUZ1968] Bykova, I. N., Kuznetsova, G. P., Kolotilova, V. Ya., Stepin, B. D., The
RbCl-RbH₂PO₄ and CsCl-CsH₂PO₄-H₂O systems at 25 °C, Russ. J. Inorg. Chem.
13, (1968) 282-284.
- [CAL/SIM1952] Calvo, C, Simons, E. L., The ternary systems of ammonium sulfate with
cesium, potassium and rubidium sulfates. J. Am. Chem. Soc. 74, (1952), 1202-
1203.

- [CAR1963] Caramazza, R., The activity coefficients in concentrated aqueous solutions of strong electrolytes. I. Lithium chloride. II. Cesium chloride. *Annali di Chimica* 53, (1963), 472-487.
- [CHO/LEE1983] Chou, I.-M., Lee, R. D., Solubility relations in the ternary system sodium chloride-cesium chloride-water at 1 atm. 1. Solubilities of halite from 20 to 100° C. *J. Chem. Eng. Data* 28, (1983), 390-393.
- [CHO/ROM1983] Chou, I.-M., Romankiw, L. A., Evans, H. T., Konnert, J. A., Solubility relations in the ternary system sodium chloride-cesium chloride-water at 1 atm. 2. Solubility relations at 25° C. *J. Chem. Eng. Data* 28, (1983), 393-396.
- [CLY/POT1979] Clynne, M. A., Potter, II R. W., Solubility of some alkali and alkaline earth chlorides in water at moderate temperatures. *J. Chem. Eng. Data* 24, (1979), 338-340.
- [CUD/FEL1942] Cudd, H. H., Felsing, W. A., Activity coefficients of rubidium and cesium sulfates in aqueous solution at 25°. *J. Am. Chem. Soc.* 64, (1942), 550-551.
- [CUI/HU2007] Cui, R.-F., Hu, M.-C., Jin, L.-H., Li, S.-N., Jiang, Y.-C., Xia, S.-P., Activity coefficients of rubidium chloride and cesium chloride in methanol-water mixtures and a comparative study of Pitzer and Pitzer-Simonson-Clegg models (298.15K). *Fluid Phase Equilibria* 251, (2007), 137-144.
- [DAN/BUS1937] D'Ans, J., Busch W., Über die Fraktionierung inkongruent löslicher isomorpher Doppelsalze - Die quaternären Systeme KCl-RbCl-(CsCl)-MgCl₂-H₂O bei 25°. *Z. Anorg. Allg. Chem.* 232, (1937), 337-368.
- [DOH/SIM1951] von Dohlen, W. C., Simons E. L., The systems Ag₂SO₄-Rb₂SO₄-H₂O and Ag₂SO₄-Cs₂SO₄-H₂O at 25°. *J. Am. Chem. Soc.* 73, (1951), 461-462.
- [FED/SER1971] Fedorova, O. N., Serebrennikova G. M., Stepin B. D., Solubility in the rubidium chloride-tellurium tetrachloride-water and caesium chloride-tellurium tetrachloride-water systems at 25 °C. *Russ. J. Inorg. Chem.* 16, (1971), 1495-1497.
- [FIL/JAK1985] Filippov, V. K., Jakovleva, S. I., Primenenie metoda pitzera k rascety termodinamiceskich funkcij sistem. *Chim. Termodin. Rastvor.* 5, (1985), 3-31.

- [FIL/KAL1987] Filippov, V. K., Kalinkin, A. M., Vasin, S. K., Thermodynamics of phase equilibria of aqueous ($\text{Li}_2\text{SO}_4 + \text{Cs}_2\text{SO}_4$), ($\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{Cs}_2\text{SO}_4$), and ($\text{K}_2\text{SO}_4 + \text{Cs}_2\text{SO}_4$) at 298.15 K using Pitzer's model. *J. Chem. Thermodyn.* 19, (1987), 185-193.
- [FOO1911] Foote, H. W., On the formation of double salts III. *J. Am. Chem. Soc.* 33, (1911), 463-468.
- [FOO1927] Foote, H. W., Equilibrium in the Systems: Alkali Chloride-Cobalt Chloride-Water. *Am. J. Sci.* 5, (1927) 158-166.
- [FRO/NIK1971] Frolov, Yu. G., Nikolaev, V. P., Karapet'yants M. Kh., Vlasenko K. K., Excess thermodynamic functions of mixing of aqueous isopiestic electrolyte solutions without common ions. *Russ. J. Phys. Chem.* 45, (1971), 1054-1055.
- [FRO/NIK1974] Frolov, Ju. G., Nikolaev, V. P., Jabov, V. P., Ageev, A. A., Issledovanie izopiesticeskim metodom smesannykh rastvorov elektrolitov soderczascich Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} . *Termodin. Stroen. Rastv.* 2, (1974), 55-63.
- [GAM/BUG2005] Gamsjäger, H. Bugajski, J., Lemire, R.J., Preis, W. (OECD, NEA-TDB). *Chemical Thermodynamics Vol. 6. Chemical Thermodynamics of Nickel.* Elsevier, Amsterdam, 2005.
- [GUE/BEN2004] Guendouzi, M. El., Benbiyi, A., Azougen, R., Dinane, A., Thermodynamic properties of two ternary systems $\{y\text{CsCl} + (1 - y)\text{LiCl}\}$ (aq) and $\{y\text{CsCl} + (1 - y)\text{NaCl}\}$ (aq) at temperature 298.15 K. *Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry* 28, (2004), 435-444.
- [GUE/DIN2001] Guendouzi, M. El, Dinane, A., Mounir, A., Water activities, osmotic and activity coefficients in aqueous chloride solutions at $T = 298.15$ K by the hygrometric method. *J. Chem. Thermodyn.* 33, (2001), 1059-1072.
- [HAR/SCH1930] Harned, H. S., Schupp, Jr. O. E., Activity coefficients of cesium chloride and hydroxide in aqueous solution. *J. Am. Chem. Soc.* 52, (1930), 3886-3892.
- [HU/CUI2007] Hu, M.-C., Cui, R.-F., Li, S.-N., Jiang, Y.-C., Xia S. P., Determination of Activity Coefficients for Cesium Chloride in Methanol-Water and Ethanol-Water Mixed Solvents by Electromotive Force Measurements at 298.15 K. *J. Chem. Eng. Data* 52, (2007), 357-362.

- [HU/TAN2007] Hu, M.-C., Tang, J., Li, S.-N., Xia, S.-P., Cui R.-F. (2007) Activity Coefficients of Cesium Chloride and Cesium Sulfate in Aqueous Mixtures Using an Electromotive Force Method at 298.15 K. *J. Chem. Eng. Data* 52, 2224-2227.
- [KAR1977] Kartzmark, E. M., Double salts of indium trichloride with the alkali chlorides, with ammonium chloride, and with indium sulfate. *Can. J. Chem.* 55, (1977), 2792-2798.
- [KIR/LUK1963] Kirgintsev, A. N., Luk'yanov, A. V., Isopiestic investigation of ternary solutions. I. *Russ. J. Phys. Chem.* 31, (1963) 1501-1502.
- [KIR/LUK1966] Kirgintsev, A. N., Luk'yanov, A. V., Isopiestic investigation of ternary solutions, VII. *Russ. J. Phys. Chem.* 40, (1966), 686-688.
- [KIR/LUK1967] Kirgintsev, A. N., Luk'yanov, A. V., Investigation of ternary solutions by the isopiestic method X. The solutions H_2SO_4 - M_2SO_4 - H_2O . *Sov. Radiochem.* 8, (1967), 64-67.
- [KIR/TRU1968] Kirgintsev, A. N., Trushnikova, L. N. (1968) Solubility in the KNO_3 - $CsNO_3$ - H_2O , KCl - $CsCl$ - H_2O , KBr - $CsBr$ - H_2O , and KI - CsI - H_2O systems at 25 °C. *Russ. J. Inorg. Chem.* 13, 1462-1465.
- [KON/STO1981] Konik, L. P., Storozhenko, V. A., Physicochemical investigation of the Cs_2SO_4 - K_2SO_4 - Li_2SO_4 - H_2O system at 25 °C. *Russ. J. Inorg. Chem.* 26, (1981), 623-624.
- [KOV/SHE1991] Kovalev, A. E., Shevchuk, A. V., Shevchuk, V. G., Phase equilibria in the system ammonium sulfate-cesium sulfate-magnesium sulfate-water at 25° C. *Ukr. Chim. Zurn.* 57, (1991), 356-357.
- [KRI1960] Kripin, L.A., Equilibria and solid phases in the quaternary system K_2SO_4 - Cs_2SO_4 - $Al_2(SO_4)_3$ - H_2O at 25 °C. *Russ. J. Inorg. Chem.* 5, (1960), 86-96.
- [LAZ/SHE1983] Lazorenko, N. M., Shevchuk, V. G., Solubility polytherm of the $CsCl$ - $GdCl_3$ - H_2O system. *Russ. J. Inorg. Chem.* 28, (1983), 1517-1518.

- [LEB/ALE1964] Lebed' V. I., Aleksandrov, V. V., Electromotive forces and normal potentials of cells without transport at various temperatures. *Russ. J. Phys. Chem.* 38, (1964), 1414-1417.
- [LIL/TEP1989] Liliiev, A. S., Tepavicharova, S., Lyashenko, A. K., Balarev, Kh., Dielectric properties of saturated solutions and the solubility diagram of the CsCl-NiCl₂-H₂O system. *Russ. J. Inorg. Chem.* 34, (1989), 281-284.
- [LUD/WAR1965] Ludlum, D. B., Warner, R. C., Equilibrium centrifugation in cesium sulfate solutions. *Journal of Biological Chemistry* 240, (1965), 2961-2965.
- [MAK/EVS1958] Makarov, L. L., Evstrop'ev, K. K., Vlasov, Yu. G., The osmotic and activity coefficients of RbCl, CsCl, and KI in aqueous solutions of high concentrations. *Zurn. Fiz. Chim.* 32, (1958), 1618-1621.
- [MER/GON1969] Merbach, A., Gonella, J., 6. Contribution à l'étude du système quaternaire KCl-RbCl-CsCl-H₂O: I. Les isothermes de 25° des systèmes ternaires limites. *Helv. Chim. Acta* 52, (1969), 69-76.
- [MIK1968] Mikulin, G. I., *Voprosy fiziceskoj khimii rastvorov elektrolitov*, (1968) Izd.Khimiya; St.Petersburg.
- [MIR/STE1968] Mironenko, A. P., Stepina, S. B., Plyushchev, V. E., Zotova, L. A., The CsCl-Br₂-H₂O system at 25 °C. *Russ. J. Inorg. Chem.* 13, (1968), 1460-1462.
- [NAL/STO1988] Nalivaiko, E. M., Storozhenko, V. A., Prikhod'ko, M. K., The K₂SO₄-Cs₂SO₄-H₂SO₄-H₂O system at 25 °C. *Russ. J. Inorg. Chem.* 33, (1988), 1233-1234.
- [NOS/VOS1980] Nosova, L. A., Voskoboinikov, N. B., Timofeev, G. S., Study of solubility in potassium sulfate-rubidium sulfate-water and potassium sulfate-cesium sulfate-water ternary water-salt systems at 25, 50, and 75° C., *VINITI* 2328-80 (1980), 26-41.
- [PAL/RAR2002] Palmer, D. A., Rard, J. A., Clegg, S. L., Isopiestic determination of the osmotic and activity coefficients of Rb₂SO₄(aq) and Cs₂(SO₄)(aq) at T = (198.15 and 323.15) K, and representation with an extended ion-interaction (Pitzer) model. *J. Chem. Thermodyn.* 34, (2002), 63-102.

- [PAU/KHR1968] Paukov, I. E., Khriplovich, L. M., Korotkikh, A. M., Thermodynamic functions of caesium sulphate at low temperatures. Russ. J. Phys. Chem. 42, (1968), 661-662.
- [PLY/TUL1957a] Plyushchev, V. E., Tulinova, V. B., Kuznetsova, G. P., Korovin, S. S., Shipetina N. S., Investigation of the ternary system sodium chloride-cesium chloride-water. Zurn. Neorg. Chim. 2, (1975), 2654-2660.
- [PLY/TUL1957b] Plyushchev, V. E., Tulinova, V. B., Kuznetsova, G. P., Korovin, S. S., Petrova R. G., Issledovanie sistemy CsCl-CaCl₂-H₂O. Zurn. Neorg. Chim. 2, (1957), 2212-2220.
- [POL/KRA1975] Poletaev, I. F., Krasnenkova, L. V., The Na⁺, Rb⁺ || NO₃⁻, SO₄²⁻ -H₂O and Cs⁺, Na⁺ || NO₃⁻, SO₄²⁻ -H₂O systems at 25° and 75 °C. Russ. J. Inorg. Chem. 20, (1975), 1250-1253.
- [POL/PLY1974] Poletaev, I. F., Plyushchev, V. E., Lyudomirskaya, A. P., Na⁺, Cs⁺ || Cl⁻, SO₄²⁻-water system at 25 and 75 °C. Russ. J. Inorg. Chem. 19, (1974), 926-928.
- [RAR/MIL1982] Rard, J. A., Miller, D. G., Isopiestic determination of the osmotic and activity coefficients of aqueous cesium chloride, strontium chloride, and mixtures of sodium chloride and cesium chloride at 25° C. J. Chem. Eng. Data 27, (1982), 169-173.
- [ROB/SIN1934] Robinson, R. A., Sinclair, D. A., The activity coefficients of alkali chlorides and of lithium iodide in aqueous solutions from vapor pressure measurements. J. Am. Chem. Soc. 56, (1934), 1830-1835.
- [ROB1952] Robinson, R. A., The osmotic properties of aqueous sodium chloride - cesium chloride mixtures at 25 °C. J. Am. Chem. Soc. 74, (1952), 6035-6036.
- [ROB1953] Robinson, R. A., Osmotic properties of aqueous cesium chloride + potassium chloride and cesium chloride + lithium chloride mixtures at 25°. Trans. Faraday Soc. 49, (1953), 1147-1149.
- [SHE/USH1969] Shevchuk, V. G., Ushakov, Yu. V., The Cs₂SO₄-(NH₄)₂SO₄-Na₂SO₄-H₂O system at 25 °C. Russ. J. Inorg. Chem. 14, (1969), 1329-1332.

- [SHE/VAI1967] Shevchuk, V. G., Vaisfel'd, M. I., The $2\text{CsCl} + \text{MgSO}_4 = \text{Cs}_2\text{SO}_4 + \text{MgCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ system at 25 °C. Russ. J. Inorg. Chem. 12, (1967), 1481-1483.
- [SKR/RUM1993] Skripin, M. Yu., Rumyantsev, A. V., Solechnik, N. D., Thermodynamic study of Rb^+ , $\text{Mg}^{2+} \parallel \text{Cl}^- \text{-H}_2\text{O}$ and Cs^+ , $\text{Mg}^{2+} \parallel \text{Cl}^- \text{-H}_2\text{O}$ ternary systems at 25°. Russian Journal of Applied Chemistry 66, (1993), 807-810.
- [STAMIS1970] Stagis, A., Mishchenko, K. P., Thermodynamic characteristics of aqueous salt solutions at the total hydration limit in the -10 to +50 °C range. Zurn. Obsc. Chim. 40, (1970), 2141-2144.
- [TAY/GAR1963] Taylor, Jr. A. R., Gardner, T. E., Smith D. F., Thermodynamic properties of cesium chloride and cesium iodide from 0° to 300° K. Bur. Mines. U.S. Dep. Interior. Rep. Invest. 6157, (1963).
- [VAI/SHE1967] Vaisfel'd, M. I., Shevchuk, V. G., Equilibrium in the $\text{CsCl-MgCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ and $\text{CsCl-Cs}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ systems at 25 °C. Russ. J. Inorg. Chem. 12, (1967), 1317-1319.
- [ZHA/HU2007] Zhao, W.-X., Hu, M.-C., Jiang, Y.-C., Li, S.-N., Solubilities, densities and refractive indices of rubidium chloride or cesium chloride in ethanol aqueous solutions at different temperatures. Chinese Journal of Chemistry 25, (2007), 478-483.

10.7.2.2 Literatur zu Kapitel 8.3.2

- [ARK/KAS1968] Arkhipov, S. M., Kashina, N. I., Kuzina, V. A., Sodium(I) ion, rubidium(I) ion parallel to chloride, chlorate-water system at 25 °C Russ. J. Inorg. Chem. 13, (1968), 1476-1479.
- [ARK/KAS1976] Archipov, S. M., Kasina, N. I., Archipov, G. I., Kuzina, V. A., O vzaimodejstvii sul'fatov rubidija, cezija, I železa (III) v vodnyx rastvorax sernoj kisloty, Zurn. Neorg. Chim. 21, (1976), 237-241.
- [BAL/CHR1993] Balarew, C., Christov, C., Valyashko, Vi., Petrenko, S., Thermodynamics of formation of carnallite type double salts. J. Solution Chem. 22, (1993), 173-181.

- [BAL/KET1975] Balarew, C., Ketenev, D. N., Study of the systems sodium chloride-rubidium chloride-water and sodium chloride-cesium chloride-water at 25 °C. Doklady Bolgarskoi Akademii Nauk 28, (1975), 221-223.
- [BEN1927] Benrath, A., Über die Systeme $\text{CoCl}_2\text{-MeCl}$ oder $\text{MeCl}_2\text{-H}_2\text{O}$. Z. Anorg. Chem. 163, (1927), 396-404.
- [BEL/TYU1966] Belyaev, I. N., T'yuk, L., The $\text{CeCl}_3\text{-MCl-H}_2\text{O}$ systems (M=Li, NH_4 , Rb) at 25 °C. Russ. J. Inorg. Chem. 11, (1966), 1025-1028.
- [BER1904] Berkeley, Earl of, On some Physical constants of Saturated Solutions. Phil. Trans. Royal Soc. London, Ser. A 203, (1904), 189-215.
- [BLI1956] Blidin V. P., Geterogennye ravnovesija v vodnykh trojnykh sistemach chlorida berillija s chloridami metallov pervoj gruppy. Zurn. Obsc. Chim. 62, (1956), 1281-1285.
- [BYK/KUZ1968] Bykova, I. N., Kuznetsova, G. P., Kolotilova V. Ya., Stepin B. D., The $\text{RbCl-RbH}_2\text{PO}_4$ and $\text{CsCl-CsH}_2\text{PO}_4\text{-H}_2\text{O}$ systems at 25 °C. Russ. J. Inorg. Chem. 13, (1968), 282-284.
- [CLY/POT1979] Clynne, M. A., Potter, II R. W., Solubility of some alkali and alkaline earth chlorides in water at moderate temperatures.. J. Chem. Eng. Data 24, (1979), 338-340.
- [CUD/FEL1942] Cudd, H. H., Felsing, W. A., Activity coefficients of rubidium and cesium sulfates in aqueous solution at 25°. J. Am. Chem. Soc. 64, (1942), 550-551.
- [CUI/HU2007] Cui, R.-F. Hu, M.-C., Jin, L.-H., Li, S.-N., Jiang, Y.-C., Xia, S.-P., Activity coefficients of rubidium chloride and cesium chloride in methanol-water mixtures and a comparative study of Pitzer and Pitzer-Simonson-Clegg models (298.15K), Fluid Phase Equilibria 251, (2007), 137-144.
- [DAN/BUS1937] D'Ans, J., Busch, W., Über die Fraktionierung inkongruent löslicher isomorpher Doppelsalze - Die quaternären Systeme $\text{KCl-RbCl-(CsCl)-MgCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ bei 25°. Z. Anorg. Allg. Chem. 232, (1937), 337-368.

- [DOH/SIM1951] von Dohlen, W. C., Simons, E. L., The systems $\text{Ag}_2\text{SO}_4\text{-Rb}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ and $\text{Ag}_2\text{SO}_4\text{-Cs}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ at 25°. *J. Am. Chem. Soc.* 73, (1951), 461-462.
- [DUR/ROC1953] Durham, G. S., Rock, E. J., Frayn, J. S., Solid solutions of the alkali halides. I. The systems $\text{KBr-KCl-H}_2\text{O}$, $\text{TbBr-RbCl-H}_2\text{O}$ and $\text{RbBr-KBr-H}_2\text{O}$ at 25 °C. *J. Am. Chem. Soc.* 75, (1953), 5792-5794.
- [FED/SER1971] Fedorova, O. N., Serebrennikova, G. M., Stepin, B. D., Solubility in the rubidium chloride-tellurium tetrachloride-water and caesium chloride-tellurium tetrachloride-water systems at 25 °C. *Russ. J. Inorg. Chem.* 16, (1971), 1495-1497.
- [FIL/AGA1974] Filippov, V. K, Agafonova, K. A., Yakimov, M. A., The $\text{CdX}_2\text{-RbX-H}_2\text{O}$ systems at 25 °C. *Russ. J. Inorg. Chem.* 19, (1974), 1723-1724.
- [FIL/YAK1979] Filippov, V. K, Yakovleva, S. I., The $\text{CoSO}_4\text{-Rb}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ and $\text{CoSO}_4\text{-Cs}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ Systems at 25 °C. *Russ. J. Inorg. Chem.* 24, (1979), 112-113.
- [FIL/KAL1989] Filippov, V. K, Kalinkin, A. M., Vasin, S. K., Thermodynamics of phase equilibria of aqueous (lithium sulfate + alkali metal sulfate) (alkali metal = sodium, potassium, rubidium), and (sodium sulfate + rubidium sulfate), at 298.15 K using Pitzer's model. *J. Chem. Thermodyn.* 21, (1989), 935-946.
- [FOO1927] Foote, H. W., Equilibrium in the Systems: Alkali Chloride-Cobalt Chloride-Water. *Am. J. Sci.* 5, (1927), 158-166.
- [KAL/RUM1996] Kalinkin, A. M., Rumyantsev, A. V., Thermodynamics of phase equilibria of the $\text{K}_2\text{SO}_4 + \text{Rb}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ system at 25° C. *J. Solution Chem.* 25, (1996), 695-709.
- [KAR1977] Kartzmark, E. M., Double salts of indium trichloride with the alkali chlorides, with ammonium chloride, and with indium sulfate. *Can. J. Chem.* 55, (1977), 2792-2798.
- [KAR/LEP1970] Karataeva, I. M., Lepeshkov, I. N., Potassium sulfate-rubidium sulfate-water system at 0, 25, and 100 °C. *Russ. J. Inorg. Chem.* 15, (1970), 569-570.

- [KIR/LUK1964] Kirgincev, A. N., Luk'yanov A. V., Issledovanie trojnykh rastvorov izopiesticeskim metodom. II. Sistema NaCl-RbCl-H₂O. Zurn. Fiz. Chim. 38, (1964), 1291-1292.
- [KIR/LUK1967] Kirgintsev, A. N., Luk'yanov, A. V., Investigation of ternary solutions by the isopiestic method X. The solutions H₂SO₄-M₂SO₄-H₂O. Sov. Radiochem. 8, (1967), 64-67.
- [LEB/ALE1964] Lebed' V. I., Aleksandrov, V. V., Electromotive forces and normal potentials of cells without transport at various temperatures. Russ. J. Phys. Chem. 38, (1964), 1414-1417.
- [LI/CHU1998] Li, L., Chu, D., Liu, R., Determination and study on properties of thermodynamics of RbCl in water-containing mixtures at 298.15K. Ziran Kexueban 37, (1998), 870-874.
- [MAK/EVS1958] Makarov, L. L., Evstrop'ev, K. K., Vlasov Yu. G., The osmotic and activity coefficients of RbCl, CsCl, and KI in aqueous solutions of high concentrations. Zurn. Fiz. Chim. 32, (1958), 1618-1621.
- [MER/GON1969] Merbach, A., Gonella, J., 6. Contribution à l'étude du système quaternaire KCl-RbCl-CsCl-H₂O: I. Les isothermes de 25° des systèmes ternaires limites. Helv. Chim. Acta 52, (1969), 69-76.
- [PAL/RAR2002] Palmer, D. A., Rard, J. A., Clegg, S. L., Isopiestic determination of the osmotic and activity coefficients of Rb₂SO₄(aq) and Cs₂(SO₄)(aq) at T = (198.15 and 323.15) K, and representation with an extended ion-interaction (Pitzer) model. J. Chem. Thermodyn. 34, (2002), 63-102.
- [PAU/KHR1969] Paukov, I. E., Khriplovich, L. M., True heat capacity at low temperatures and the absolute standard entropy and enthalpy of rubidium chlorid. Russ. J. Phys. Chem. 43, (1969), 1510.
- [POL/KRA1975] Poletaev, I. F., Krasnenkova, L. V., The Na⁺, Rb⁺ || NO₃⁻, SO₄²⁻-H₂O and Cs⁺, Na⁺ || NO₃⁻, SO₄²⁻-H₂O systems at 25° and 75 °C. Russ. J. Inorg. Chem. 20, (1975), 1250-1253.

- [PAU/LAV1968] Paukov, I. E., Lavrent'eva, M. N., True low-temperature heat capacity and absolute entropy and enthalpy of rubidium sulfate. *Russ. J. Phys. Chem.* 42, (1968), 972-973.
- [RAR1984] Rard, J. A., Isopiestic determination of the osmotic and activity coefficients of aqueous MnCl_2 , MnSO_4 , and RbCl at 25 °C. *J. Chem. Eng. Data* 29, (1984), 443-450.
- [RAT/MAK1958] Ratner, A. P., Makarov, L. L., A thermodynamic investigation of the $\text{KCl-RbCl-H}_2\text{O}$ system at 25°. *I. Zurn. Fiz. Chim.* 32, (1958), 1809-1816.
- [ROB1937] Robinson, R. A., The Osmotic and Activity Coefficient Data of Some Aqueous Salt Solutions from Vapor Pressure Measurements. *J. Am. Chem. Soc.* 59, (1937), 84-90.
- [ROB/SIN1934] Robinson, R. A., Sinclair, D. A., The activity coefficients of alkali chlorides and of lithium iodide in aqueous solutions from vapor pressure measurements. *J. Am. Chem. Soc.* 56, (1934), 1830-1835.
- [RUM1997] Rumyantsev, A. V., Breakdown of the rule of "linearity of water isoactivity lines" in a system containing solid solutions. *J. Solution Chem.* 26, (1997), 97-103.
- [SHE/KOS1967] Shevchuk, V. G., Kost, L. L., Composition of solid phases of a sodium sulfate-rubidium sulfate-magnesium sulfate-water system at 25°. *Russ. J. Inorg. Chem.* 12, (1967), 1474-1477.
- [SHE/KOS1970] Shevchuk, V. G., Kost, L. L., Polytherm of solubility and solid-phase characteristics of the rubidium sulfate-magnesium sulfate-water system. *Russ. J. Inorg. Chem.* 15, (1970), 848-849.
- [SHI/SHE1981] Shirai, Yu. V., Shevchuk, V. G., The $\text{LaCl}_3\text{-RbCl-H}_2\text{O}$ system at 25 °C. *Russ. J. Inorg. Chem.* 26, (1981), 1046-1048.
- [SKR/RUM1993] Skripin M. Yu., Rumyantsev A. V., Solechnik N. D., Thermodynamic study of Rb^+ , Mg^{2+} || Cl^- - H_2O and Cs^+ , Mg^{2+} || Cl^- - H_2O ternary systems at 25°. *Russian Journal of Applied Chemistry* 66, (1993), 807-810.

[STA/MIS1970] Stagis P., , A., Mishchenko, K. Thermodynamic characteristics of aqueous salt solutions at the total hydration limit in the -10 to +50 °C range. Zurn. Obsc. Chim. 40, (1970), 2141-2144.

[STE/ALL1976] Stepin, B. D., Allakhverdov, G. R., Lovetskaya, G. A., Kuznetsova, G. P., Nikolaeva, K. I., Starikova, Z. A., Thermodynamic Investigation of the K_2SO_4 - Rb_2SO_4 - H_2O system at 298K. Russ. J. Inorg. Chem. 21, (1976), 1715-1718.

[WAG/EVA1982] Wagman, D. D., Evans, W. H., Parker, V. B., Schumm, R. H., Halow, I., Bailey, S. M., Churney, K. L., Nuttal, R. L., The NBS tables of chemical and thermodynamic properties. J. Phys. Chem. Ref. Data 11, Supplement No. 2, (1982), 392 S.

[ZHA/GAO2002] Zhang, J., Gao, S.-Y., Xia, S.-P., Study on the liquid-solid equilibrium and its physico-chemical properties of $RbCl$ - C_2H_5OH - H_2O ternary system. Wuji-huaxue-xuebao 18, (2002), 1241-1244.

[ZHA/HU2007] Zhao, W.-X., Hu, M.-C., Jiang, Y.-C., Li, S.-N., Solubilities, densities and refractive indices of rubidium chloride or cesium chloride in ethanol aqueous solutions at different temperatures. Chinese Journal of Chemistry 25, (2007), 478-483.

[ZHA/SHI2003] Zhang, J., Shi-Yang, G., Shu-Ping, X., Determination of thermodynamic properties of aqueous mixtures of $RbCl$ and Rb_2SO_4 by the EMF method at $T=298.15$ K. J. Chem. Thermodyn. 35, (2003), 1383-1392.

10.7.2.3 Literatur zu Kapitel 8.3.3

[ACH1965] Acheson, D. T., Vapor pressures of saturated aqueous solutions. from: Humidity and Moisture: Measurement and Control in Science and Industry. Vol.3: Fundamentals and Standards / Arnold Wexler [Hrsg.]; (1965), 521-530.

[ASS/BAL1953] Assarsson, G. O., Balder, A., Equilibria between 18 and 114 °C in the aqueous ternary system containing Ca^{2+} , Sr^{2+} , and Cl^- . J. Phys. Chem. 57, (1953), 717-722.

- [ASS/BAL1954] Assarsson, G. O., Balder, A., Equilibria between 18 and 100 °C in the aqueous ternary system containing Sr^{2+} , Mg^{2+} , and Cl^- . *J. Phys. Chem.* 58, (1954), 416.
- [BAS/BAR1933] Bassett, H., Barton, G. W., Foster, A. R., Pateman, C. R. J., The ternary systems constituted by mercuric chloride, water, and an alkaline-earth chloride or cupric chloride. *J. Chem. Soc.*, (1933), 151-165.
- [BAS/GOR1937] Bassett, H., Gordon, H. F., Henshall, J. H., The three-component systems composed of cobalt chloride and water with either calcium, strontium, or thorium chloride. *J. Chem. Soc.*, (1937), 971-973.
- [BEN1927] Benrath, A., Über die Systeme $\text{CoCl}_2\text{-MeCl}$ oder $\text{MeCl}_2\text{-H}_2\text{O}$. *Z. Anorg. Chem.* 163, (1927), 396-404.
- [BIL1902] Biltz W., Solutions of inorganic salts in water. *Z. Phys. Chem.* 40 (1902), 185-221.
- [BLI1954] Blidin, V. P., Heterogeneous Equilibria in systems containing lithium chloride and chlorides of group II metals. *Izv. Akad. Nauk Kirg. SSR* , (1954), 337-345.
- [BON1967] Bonch-Osmolovskaya, K. S., Experimental determination of strontium carbonate and strontium sulfate solubility in water. *Trudy Naucno-Issledovatel'skogo Instituta Geologii Arktiki* 149, (1967), 86-91.
- [CHU/BAR1991] Churagulov, B. R., Baranov, A. N., Solubility and volume effects of solution in the strontium chloride-water and barium chloride-water systems at pressures up to 600MPa. *Russ. J. Inorg. Chem.* 36, (1991), 1661-1665.
- [CLE/RAR2005] Clegg, S. L., Rard, J. A., Miller, D. G., Isopiestic Determination of the Osmotic and Activity Coefficients of $\text{NaCl} + \text{SrCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$ at 298.15 K and Representation with an Extended Ion-Interaction Model. *J. Chem. Eng. Data* 50, (2005), 1162-1170.
- [CLY/POT1979] Clynne, M. A., Potter, II R. W., Solubility of some alkali and alkaline earth chlorides in water at moderate temperatures. *J. Chem. Eng. Data* 24, (1979), 338-340.

- [CUL/LAT1978] Culberson, C. H., Latham, G., Bates, R. G., Solubilities and activity coefficients of calcium and strontium sulfates in synthetic sea water at 0.5 and 25° C. J. Phys. Chem. 82, (1978), 2693-2699.
- [DAV/COL1971] Davis, J. W., Collins, A. G., Solubility of barium and strontium sulfates in strong electrolyte solutions. Environ. Sci. Technol. 5, (1971), 1039-1043.
- [DOW1974] Downes, C. J., Osmotic and activity coefficients for mixtures of potassium chloride and strontium chloride in water at 298.15 K. J. Chem. Thermodyn. 6, (1974), 317-323.
- [DYR/IVA1969] Dyrssen, D., Ivanova, E. K., Solubility curves of calcium, strontium, and lead sulfates. Moscow Univ. Bull 24, (1969), 32-35.
- [EHR1932] Ehret, W. F., Ternary systems $\text{CaCl}_2\text{-Ca(NO}_3)_2\text{-H}_2\text{O}$ (25 °C), $\text{CaCl}_2\text{-Ca(ClO}_3)_2\text{-H}_2\text{O}$ (25 °C), $\text{SrCl}_2\text{-Sr(NO}_3)_2\text{-H}_2\text{O}$ (25 °C), $\text{KNO}_3\text{-Pb(NO}_3)_2\text{-H}_2\text{O}$ (0 °C). J. Am. Chem. Soc. 54, (1932), 3126-3134.
- [FEL/DHA1990] Felmy, A. R., Dhanpat, R., Amonette, J. E., The solubility of barite and celestite in sodium sulfate: evaluation of thermodynamic data. J. Solution Chem. 19, (1990), 175-185.
- [FIL/FED1990] Filippov, V. K., Fedorov, Yu. a., Charykov, N. A., Thermodynamics of phase equilibria in the potassium, strontium, sodium, chloride, water ($\text{K}^+, \text{Sr}^{2+} || \text{Cl}^- \text{-H}_2\text{O}$, $\text{Na}^+, \text{Sr}^{2+} || \text{Cl}^- \text{-H}_2\text{O}$ and $\text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Sr}^{2+} || \text{Cl}^- \text{-H}_2\text{O}$) systems at 25°. Russ. J. Gen. Chem. 60, (1990), 427-431.
- [FRO/NIK1974] Frolov, J. G., Nikolaev, V. P., Jabov, V. P., Ageev, A. A., Issledovanie izopiesticeskim metodom smesannykh rastvorov elektrolitov sodержascich Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} . Termodin. Stroen. Rastv. 2, (1974), 55-63.
- [HAR/PAI1916] Harkins, W. D., Paine, H. M., The effect of salts upon the solubility of other salts. VIIIa. The solubility relations of a very soluble bi-univalent salt. J. Am. Chem. Soc. 38, (1916), 2709-2714.
- [HEP1932] Hepburn, J. R. I., The vapor pressure of water over aqueous solutions of the chlorides of the alkaline earth metals. I. Experimental, with a critical discussion of vapor-pressure data. J. Chem. Soc., (1932), 550-566.

- [HOW/KRI1992] Howell, R. D., Krishnam, R., Atkinson, G., Thermodynamics of "scale" mineral solubilities. 4. Experimental measurements of strontium sulfate(s) in water and aqueous sodium chloride from 25 to 250 ° C and from 1 to 500 bar. J. Chem. Eng. Data 37, (1992), 464-469.
- [KYD/LOM1969] Kydynov, M., Lomteva, S. A., Druzhinin, I. G., Solubility in the quaternary system consisting of lithium, sodium and strontium chlorides and water at 25 °C. J. Appl. Chem. (London) 4, (1969), 736-739.
- [LAN1965] Lanier, R. D., [The determination of] activity coefficients of sodium chloride in aqueous three-component solutions by cation-sensitive glass electrodes. J. Phys. Chem. 69, (1965), 3992-3998.
- [LUC1925] Lucasse, W. W., Activity coefficients and transference numbers of the alkaline earth chlorides. J. Am. Chem. Soc. 47, (1925), 743-754.
- [LUC/WHI1963] Lucchesi, P. J., Whitney, E. D., Solubility of strontium sulfate in water and aqueous solutions of hydrogen chloride, sodium chloride, sulfuric acid, and sodium sulfate by the radiotracer method. J. Appl. Chem. (London) 12, (1963), 277-279.
- [MAC/WHI1978] Macaskill, J. B., White, D. R., Robinson, R. A., Bates, R. G., Isopiestic measurements on aqueous Mixtures of Sodium Chloride and Strontium Chloride. J. Solution Chem. 7, (1978), 339-347.
- [MAL/ZAM1997] Malatesta, F., Zamboni, R., Activity and osmotic coefficients from the emf of liquid membrane cells. VI - ZnSO₄, MgSO₄, CaSO₄, and SrSO₄ in water at 25 °C. J. Solution Chem. 26, (1997), 791-815.
- [MIL1917] Milikan, J., Die Oxyhaloide der alkalischen Erden - Gleichgewichte in ternären Systemen. I. Z. Phys. Chem. 92, (1917), 59-80.
- [MIL/MEN1937] Miles, F. T., Menzies, A. W. C., Solubilities of cupric sulfate and strontium chloride in deuterium water. J. Am. Chem. Soc. 59, (1937), 2392-2395.
- [MÜL1960] Müller, G., Solubility of celestite (SrSO₄) in aqueous solutions of NaCl and KCl. N. Jb. Min. Monatsh. , (1960), 237-239.

- [PHI/WAT1942] Phillips, B. A., Watson G. M., Felsing W. A., Activity coefficients of strontium chloride by an isopiestic method. *J. Am. Chem. Soc.* 64, (1942), 244-247.
- [PIT1991] Pitzer, K. S., Activity coefficients in electrolyte solutions. 2nd ed., CRC Press, Boca Raton, Florida (1991), 542 S.
- [POL/KIT1996] Pollio, M. L., Kitic, D., Resnik, S. L., a_w values of six saturated salt solutions at 25 °C. Re-examination for the purpose of maintaining a constant relative humidity in water sorption measurements. *Food Sci. Tech.* 29, (1996), 376-378.
- [RAR/MIL1982a] Rard, J. A., Miller, D. G., Isopiestic determination of the osmotic and activity coefficients of aqueous cesium chloride, strontium chloride, and mixtures of sodium chloride and cesium chloride at 25° C. *J. Chem. Eng. Data* 27, (1982), 169-173.
- [RAR/MIL1982b] Rard, J. A., Miller, D. G., Isopiestic determination of the osmotic and activity coefficients of aqueous mixtures of sodium chloride and strontium chloride at 25° C. *J. Chem. Eng. Data* 27, (1982), 342-346.
- [REA/ARM1987] Reardon, E. J., Armstrong, D. K., Celestite ($\text{SrSO}_4(\text{s})$) solubility in water, seawater and sodium chloride solution. *Geochim. Cosmochim. Acta* 51, (1987), 63-72.
- [RED/ANA1990] Reddy, D. C., Ananthaswamy, J., Thermodynamic properties of aqueous electrolyte solutions: an emf study of aqueous potassium chloride + strontium chloride mixture at the temperatures 298.15 K, 308.15 K, and 318.15 K. *J. Chem. Thermodyn.* 22, (1990), 1015-1023.
- [ROB1940] Robinson, R. A., A thermodynamic study of bivalent metal halides in aqueous solution. Part II. The activity coefficient calcium, strontium and barium chloride at 25 °C. *Trans. Faraday Soc.* 36, (1940), 735-738.
- [SEL/ZUB1956] Selivanova, N. M., Zubova, G. A., Polarography and thermodynamics. IV. Thermodynamic properties and solubility of strontium sulfate. *Tr. Inst. Moskovsk. Chim. Technol. Inst.* 22, (1956), 38-46.

[STO1948] Stokes, R. H., Thermodynamic study of bivalent metal halides in aqueous solution. Part XVII - Revision of data for all 2:1 and 1:2 electrolytes at 25°, and discussion of results. *Trans. Faraday Soc.* 44, (1948), 295-307.

[STO/ROB1949] Stokes, R. H., Robinson, R. A., Standard solutions for humidity control at 25 °C. *Ind. Eng. Chem.* 41, (1949), 2013.

[STO/ZLA1991] Stoev, M., Zlateva, I., Study on the equilibria in the MX₂-water-ethanol systems (M = strontium, barium; X = chloride, bromide) at 25° C. *Z. Anorg. Allg. Chem.* 596, (1991), 157-166.

[STR1966] Strübel, G., Die hydrothermale Löslichkeit von Cölestin im System SrSO₄-NaCl-H₂O. *Neues Jahrb., Mineral. Monatsh.* (1966), 223-234.

10.7.3 Literatur zu Kapitel 8.4

[AJA/ROS1991] Aja, S.U., Rosenberg, P.E., Kittrick, J.A. , Illite equilibria in solutions , 1. Phase relationships in the system K₂O-Al₂O₃-SiO₂-H₂O between 25 and 250 °C, *Geochim. Cosmochim. Acta*, (1991) 55, 1353-1364.

[AKI/ELD1985] AKITT, W., ELDERS, J. M., Aluminium-27 Nuclear Magnetic Resonance Studies of the Hydrolysis of Aluminium(III). Part 7.-Spectroscopic Evidence for the Cation [Al(OH)]²⁺ from Line-broadening Studies at High Dilution, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I* 81 (1985) 1923-1930.

[ALA/SUT2005] Alai, M., Sutton, M., Carroll, S. , Evaporative evolution of a Na-Cl-NO₃-K-Ca-SO₄-Mg brine at 95 °C, Experiments and modeling relevant to Yucca Mountain, Nevada, *Geochemical Transactions*, 6(2) (2005) 31-45.

[ALE/HES1954] Alexander, G.B., Heston, W. M., Iler, R. K., The Solubility of Amorphous Silica in Water, *J. Phys. Chem.*, 58 (6) (1954) 453-455.

[ALE1953] Alexander, G.B., The reaction of low molecular weight silicic acids with molybdic acid, *J. Amer. Chem. Soc.*, 75 (1953) 5655 – 5657.

[ALE1957] Alexander, G.B., The Effect of Particle Size on the Solubility of Amorphous Silica in Water, *J. Phys. Chem.*, 1957, 61 (11), 1563-1564.

- [APE/KOR2002] Apelblat, A., Korin, E., The molar enthalpies of solution and vapor pressures of saturated aqueous solutions of aluminum chloride, aluminum nitrate and aluminum sulfate, *J. Chem. Thermodyn.*, 34 (2002) 1919-1927.
- [APP/NEI1988] Apps, G.A., Neil, J.M., Jun, C.-H., Thermochemical properties of Gibbsite, Bayerite, Boehmite, Diaspore and the Aluminate Ion between 0 and 350 °C, LBL-21482, Lawrence Berkeley Laboratory (1988).
- [APP1970] Apps, J.A., The stability field of analcime, Unveröffentlichte Dissertation, Harvard Universität, (1970) 347 Seiten.
- [APP1987] Applin, K.R., The diffusion of dissolved silica in dilute aqueous solution, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 51 (1987) 2147 - 2151.
- [ARAWAK1983] Arai, C., Wakabayashi, Y., Mizuno, A., Komatsu, Ichiro, Sano, Y., Measurements of lower humidities over saturated aqueous salt solutions, *Kagaku-kogaku-ronbun-shu*, 9(3) (1983) 241-244.
- [ARP/OUI1986] Arp, P.A., Ouimet, R., Aluminum speciation in soil solutions, Equilibrium calculations, *Water, Air and Soil pollution*, 31 (1986) 359-66.
- [AVE1965] Aveston, J., Hydrolysis of the Aluminium Ion , Ultracentrifugation and Acidity Measurements, *J. Chem. Soc.*, (1965) 4438-4443.
- [AZA/FOU1997] Azaroual, M., Fouillac, C., Matray, J. M., Solubility of silica polymorphs in electrolyte solutions, 1. Activity coefficient of aqueous silica from 25 °C to 250 °C, Pitzer`s parameterisation, *Chem. Geol.*, 140 (1997) 155-165.
- [BAB/MAT1985] Babushkin, V.I., Matveyev, G.M., Mchedlov-Petrossyan, O.P., Thermodynamics of Silicates, Springer Verlag, Berlin (1985), 459 Seiten.
- [BAB/MUR1966] Babajan, G.G., Muradjan, C.C., Fisiko-Kimitzeskie Swoistwa rastvorov silikatov natrija i kalija, *Armyanskii Khimicheskii Zhurnal*, 19(8) (1966) 577-580.
- [BAE/MES1976] Baes, C.F., Mesmer, R.E., The Hydrolysis of Cations, John Wiley and sons, New York 1976.

- [BAK/JUE1958] Baker, C.T., Jue, L. R., The system sodium metasilicate-Water from 90 °C to the ice point, J. Phys. Chem. 42, (1958) 165-169.
- [BAL/OJK1976] Balarev, C., Ojkova, T., Izledvane na sistemata cinkov sulfat - aluminiev sulfat - voda pri 25,0 °C, God. Viss. Chim. Tech. Inst. Burgas, 9 (1976) 309-313.
- [BAR/KEL1961] Barany, R., Kelley, K.K., Heats and free energies of formation of gibbsite, kaolinite, halloysite, and dickite, U.S. Bureau Mines Report. Invest 5825 (1961).
- [BAR/THI1965] Barret, P., Thiard, R., Etudes des degrés d'hydratation du sulfate d'aluminium par microanalyse thermique différentielle associées sous pression de vapeur d'eau constante, C. R. Hebd. Seances Acad. Sci., 260 (1965) 2823-2826.
- [BAS/GOO1949] Bassett, H., Goodwin, T.H., The Basic Aluminum Sulfates, J. Chem. Soc., 480 (1949) 2239-2279.
- [BAS/WAT1950] Bassett, H., Watt, W., Pickeringit and the system $MgSO_4-Al_2(SO_4)_3-H_2O$, J. Chem. Soc., 5 (1950) 1408-1414.
- [BAU1955] Baumann, H., Über die Auflösung von SiO_2 in Wasser, Beitr. zur Silikose-Forschung 37 (1955) 47-71.
- [BEH/WEN1962] Behr, B., Wendt, H. Z., Elektrochem. 66, (1962) 223-228. [zitiert in [REA1988].
- [BEN/CRE2004] Bennett, F.R., Crew, P., Muller, J.K., A GMDH approach to modeling Gibbsite solubility in Bayer Process liquors, Int. J. Mol. Sci., 5 (2004) 101-109.
- [BÉN/PAL1997] Palmer, D.A., Bénézech, P., Wesolowski, D.J., Machesky, M.L., Hayashi, K-i., Hyde, K.E., Solubility of, and Hydrogen ion adsorption on, some Metal oxides in aqueous Solutions to high Temperatures, Oakland Ridge National Laboratories, CONF-970623-1 (1997) .
- [BÉN/PAL2001] Bénézech, P., Palmer, D.A., Wesolowski, D.J., Aqueous high-temperature solubility studies. II. The solubility of boehmite at 0.03 *m* ionic strength as a function of temperature and pH as determined by in situ measurements, Geochim. Cosmochim. Acta, 65 (2001) 2097-2111.

- [BEN1927] Bennett, A.N.C., Some vapour pressures and activities of aqueous solutions of sodium silicates, *J. Phys. Chem.*, (1927) 31, 890-896.
- [BER/SZI1970] Beresz, E., Szita, L., Electrochemical method for the solubility and dissolution of solid compounds. Some thermodynamic properties of the system $\text{Al}(\text{OH})_3\text{-NaOH-H}_2\text{O}$, *Electrochim. Acta*, 15(8) (1970) 1407-19.
- [BER1987] Berner, U., Modelling pore-water chemistry in hydrated portland cement, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, 84 (1987) 319.
- [BER1989] Berner, U., A Thermodynamic Description of the Evolution of Pore Water Chemistry and Uranium Speciation during die Degradation of Cement, PSI-Report Nr. 62, Villingen, Switzerland (1989).
- [BI/AN2001] Bi, S.P., An, S.Q., Tang, W., Xue, R., Wen, L.X., Liu, F., Computer simulation of the distribution of aluminium speciation in soil solutions in equilibrium with the mineral phase imogolite, *J. Inorg. Biochem.*, 87(1-2) (2001) 97-104.
- [BIE1964] Biedermann, G., *Sven. Kem. Tidskr.*, 76 (1964) 362-364. (zitiert in , [HAY/RUB1986].
- [BIL/ING1967] Bilinski, H., Ingry, N., A determination of the formation constant of $\text{SiO}(\text{OH})_3^-$, *Acta Chem. Scand.*, 21 (1967), 2503 - 2510.
- [BLO/WEA1982] Bloom, P.R., Weaver, R.M., Effect of the removal of reactive surface material on the solubility of synthetic gibbsites, *Clays Clay Min.*, 50 (1982) 281-286.
- [BOI/QUA2007] Boily, J.F., Quafoku, O., Felmy, A.R., A potentiometric, spectrometric and Pitzer Ion-Interaction Study of Reaction Equilibria in the Aqueous $\text{H}^+\text{-Al}^{3+}$, $\text{H}^+\text{-Oxalate}$, and Aqueous $\text{H}^+\text{-Al}^{3+}$, $\text{H}^+\text{-Oxalate}$ Systems up to 5 mol.dm^{-3} NaCl, *J. Sol. Chem.*, 36 (2007) 1727-1743.
- [BOU/GRI1989] Bourrié, G., Grimaldi, C., Régeard, A., Monomeric versus mixed monomeric-polymeric models for aqueous species : Constraints from low temperature natural waters in equilibrium with gibbsite under temperate and tropical climate, *chemical Geology* 76 (1989) 403-417.

- [BOU/KNA1993] Bourcier, W.L., Knauss, K.G., Jackson, K.J., Aluminium hydrolysis to 250 °C from Boehmite solubility measurements, *Geochim. Cosmochim.*, 26 (1993), 465-481.
- [BOU/PHI1991] Bouzat, G., Philipponneau, G., Physical chemistry models of oxalate and Gibbsite solubilities in Bayer solutions, *Light metals*, 20 (1991) 97-102.
- [BOU1981] Bourrié, G., Geochemistry of Spring Waters – Seasonal variation and Aluminium control, in: *Proceedings of the 7. International Clay Conference 06.09-12.09.1981 Bologna, Italien*. Ed. By H. van Olphen, F. Veniale, (1981) 459-473.
- [BOU1987] Bourcier, W.L., Knauss, K.G., Jackson, K.J., Aluminum hydrolysis constants to 250°C determined from boehmite solubility measurements. *Abstr. Prog. Geol. Soc. Amer.* 19 (1987), p. 596.
- [BRE/JUZ1966] Bretsznajder, S., Juzaszek, P., Rojkowski, Z., The 25, 30, 35° C Isotherms for the $Al_2(SO_4)_3$ - $FeSO_4$ -(NH_4) $_2$ SO_4 - H_2SO_4 - H_2O System, *Bull. Acad. Polon. Sci.*, 14 (11-12) (1966) 855-860.
- [BRE1973] van Breemen, N., Dissolved aluminum in acid sulfate soils and in acid mine waters, *Soil. Sci. Soc. Am. Proc.*, 37 (1973) 694–697.
- [BRI1922] Britton, H.T.S., The system potassium sulphate - aluminum sulphate - water at 25 °C, *J. Chem. Soc.*, 121 (1922) 982-986.
- [BRO/BIE1954] Brosset, C., Biedermann, G., Sillen, L.G., Studies on the hydrolysis of metal ions. XI. The aluminium ion Al^{3+} with water, *Acta Scandinavia*, 8 (1954) 1917-1926.
- [BRO/DAU1979] Brown, R.R., Daut, G.E., Mrazek, R.V., Gokcen, N. A., Solubility and Activity of Aluminum Chloride in Aqueous Hydrochloric Acid Solutions, Report of Investigations U.S. Bureau of Mines. Washington D.C., 83(79) (1979) 1-17.
- [BRO/SYL1985] Brown P.L., Sylvar, N., Batley G.E., Ellis J., The hydrolysis of metal ions. Part 8. Aluminum(III), *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, (1985) 1967-1970.
- [BRO1952] Brosset, C., On the reactions of the aluminium ion with water, *Acta Scand.*, 6 (1952) 910-940.

- [BRO1973] Bromley, L.A., Thermodynamic properties of strong electrolytes in aqueous solution, *Am. Inst. chem. Eng. J.*, 19(2) (1973) 313-320.
- [BUR1963] Burge, D.E., Osmotic coefficients in aqueous solutions. Studies with the vapor pressure osmometer, *J. Phys. Chem.*, 67 (1963) 2590-2593.
- [BUS/MES1977] Busey, R.H., Mesmer R.E., Ionisation of silicic acid and polysilicate formation in aqueous chloride solutions to 300 °C, *Inorg. Chem.*, 16 (1977) 2444-2453.
- [CAI/CON1989] Caiani, P., Conti, G., Gianni, P., Matteoli, E., Apparent molar heat capacity and relative enthalpy of aqueous sodium hydroxoaluminate between 323 and 523 K, *J. Solution Chem.*, 18(5) (1989) 447-461.
- [CAM/BIS1983] Campbell, P.G.C., Bisson, M., Bougie, R., Tessier, A., Villeneuve, J. P., Speciation of aluminum in acidic freshwaters, *Anal. Chem.*, 55 (1983) 2246--2252.
- [CAS/DAN1993] Castet, S., Dandurand, J.-L., Schott, J., Gout, R. Boehmite solubility and aqueous aluminum speciation in hydrothermal solutions (90–350 °C), *Experimental study and modeling*, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 57 (1993) 4869–4884.
- [CAV/MIT1925] Caven, R.M., Mitchell, R.J., The system Silver Sulfate- Aluminum Sulfate -Water at 30 °C, *J. Chem. Soc.*, 127 (1925) 2550-2551.
- [CHA/CHE1995] Chan, S. H., Shen, G., Modeling of amorphous silica solubility in multiple salt solutions, in: C.B. Panchal, Bott, T.R., Somerscales, E.F.C., Toyama, S., Editor, *Proceedings of Fouling mitigation of industrial heat-exchange equipment, an international conference, San Luis Obispo California Juni 1995*, begel house, inc New York, Wallingford (UK) (1995) 299-312.
- [CHA1981] Chang, B.T., Determination of the thermodynamic properties of Boehmite from its solubility data in NaOH solutions, *Bull. Chem. Soc. Jpn* 54 (1981) 2579-2582.
- [CHA1981a] Chang, B.T., Determination of the thermodynamic properties of Gibbsite from its solubility data in NaOH solutions, *Bull. Chem. Soc. Jpn* 54 (1981) 1960-1963.

- [CHA1982] Chang, B.T., The Gibbs free Energy of the formation of the $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ Ion at elevated temperatures, *Bull. Chem. Soc. Jpn* 55 (1982) 1949-1950.
- [CHE/XU1991] Chen, Q., Xu, W., Hepler, L.G., Calorimetric study of the digestion of gibbsite, and thermodynamics of aqueous aluminate ion, $\text{Al}(\text{OH})_4^-$, *Canad. J. Chem.*, 69 (1991) 1685-1690.
- [CHE/ZEN1996] Chen, Q., Zeng, W., Calorimetric determination of the standard enthalpies of formation of gibbsite, $\text{Al}(\text{OH})_3(\text{cr})$, and boehmite, $\text{AlOOH}(\text{cr})$, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 60(1) (1996) 1-5.
- [CHI/MOS1975] Chibizov, V.P., Moshinski, A.S., Geger, V.Ya., Solubility of Calcium sulfate in aqueous aluminum sulfate solutions at 75°, *Russ. J. of Applied Chem.*, 48(10) (1975) 2353-2354.
- [CHO/FEL2006] Cho, H., Felmy, A.R., Craciun, R., Keelnum, J.P., Shah, N., Dixon, D.A., Solution state Structure determination of silicate Oligomers by Si-NMR Spectroscopy and Molecular Modeling, *J. Am. Chem. Soc.*, 128(7) (2006) 2324-2335.
- [CHR/DIC2007] Christov, C., Dickson, A.G., Moller, N., Thermodynamic modeling of aqueous aluminum chemistry and solid-liquid equilibria to high solution concentration and temperature. I. The acidic H-Al-Na-K-Cl-H₂O system from 0 to 100 °C, *J. Solution Chem.*, 36 (2007) 1495-1523.
- [CHR/MOL2004] Christov, C., Moller, N., A chemical equilibrium model of solution behavior and solubility in the H-Na-K-Ca-OH-Cl-HSO₄-SO₄-H₂O system to high concentration and temperature, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 68 (2004) 1309-1331.
- [CHR2001] Christov, C., Thermodynamic study of the K-Mg-Al-Cl-SO₄-H₂O system at the temperature 298.15 K, *Calphad*, 25 (2001) 445-454.
- [CHR2002] Christov, C., Thermodynamic study of quaternary systems with participation of ammonium and sodium alums and chromium alums, *Calphad*, 26(3) (2002) 341-352.
- [CHR2002a] Christov, C., Thermodynamics of formation of ammonium, sodium and potassium alums and chromium alums, *Calphad*, 26(1) (2002) 85-94.

- [COU/MIC1984] Couturier, Y., Michard, G., Sarazin, G., Stability-constants of aluminum hydroxo complexes in aqueous solutions at 20-70 °C, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 48 (1984) 649-659.
- [COU1958] Coughlin, J.P., Heats of formation and hydration of anhydrous aluminium chloride, *J. Phys. Chem.*, 62 (1958) 419-421.
- [COX/WAG1989] Cox, J.D., Wagman, D.D., Medvedev, V.A., *Codata key values for thermodynamics*, In: final report of the Codata task group on key values for thermodynamics, Hemisphere publishing, Corporation, New York, 1989.
- [COX1980] Cox, J.D., *Codata task group on key values for thermodynamics. Tentative set of key values for thermodynamics, Part VIII., CODATA Spec. Rpt. (8) (1980).*
- [DIA/POK1996] Diakonov, I., Pokrovski, G., Schott, J., Castet, S., Gout, R., An experimental and computational study of sodium-aluminum complexing in crustal fluids, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 60 (1996) 197-211.
- [DIE1935] Diesnis, M., Sur la détermination des états hygrométriques critiques. *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 2(5) (1935) 1901-1907.
- [DIE2000] Dietzel, M., Dissolution of silicates and the stability of polysilicic acid. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 64 (2000) 3275-3281.
- [DOB/ADD1935] Dobbins, J.T., Addleston, J. A., A Study of the Soda-Alum System. II. *J. Phys. Chem.*, 39 (1935) 637-642.
- [DOB/BYR1931] Dobbins, J.T., Byrd, R.M., A Study of the Soda-Alum System. *J. Phys. Chem.*, 35 (1931) 3673-3676.
- [DOV/RIM1994] Dove, P.M., Rimstidt, J.D., Silica-water interactions. *Rev. Min.*, 29 (1994) 259-309.
- [DRU/GOR1962] Druzhinin, I.G., Gorbunov, A.N., Polytherm of solubility of the system aluminum sulfate-sodium sulfate water, *Izv. Akad. Nauk Kirg. SSR*, 4(9) (1962) 111-121.

- [DRU/IMA1961] Druzhinin, I.G., Imanakunov, B., Kuznetsov, V.G., Solubility in the aqueous aluminum, sodium, nickel, sulphate quaternary system, *Z. Neorg. Chim.*, 6 (1961) 1304-1308.
- [DRU/KUZ1960] Druzhinin, I.G., Kuznetsov, V.G., Imanakunov, B., Politerma sistemy iz sulfatov nikelja, aluminija natrija i vody pri 25-65° i tverdye fazy, *Izv. Akad. Nauk Kirgizsk. SSR Ser. Estest. Techn. Nauk*, 2(3) (1960) 25-49.
- [DYR1984] Dyrssen, D., Aluminiumhydroxides Löslichkeit och Komplexbildning, *Vatten* 40 (1984) (in [ÖHM1988]) 3-9.
- [EFI/FUR1988] Efimov, M.E., Furkalyuk, M.Yu., Medvedev, V.A., New determination of the standard enthalpy of formation of $Al^{3+}(aq)$, 12th. All-union Conference on Chemical Thermodynamics and Calorimetry, Gor'kii, USSR, Abstracts Part II, (1988) 159.
- [EHR/FRE1945] Ehret, W.F., Frere, F.J., Ternary systems involving Water and Aluminum Fluoride with Aluminum Nitrate, Sulfate or Chloride. *J. Am. Chem. Soc.*, 67 (1945) 68-71.
- [EIK1990] Eikenberg, J., On the problem of Silica Solubility at high pH, Nagra Technical report 90-36, Villingen, Schweiz (1990).
- [ELM/NOR1958] Elmer, T.H., Nordberg, M.E., Solubility of Silica in Nitric Acid solutions, *J. Am. Ceram. Soc.*, 41(12) (1958) 517-520.
- [ENG/ZEI1975] Engelhardt, G., Zeigan, D., Jancke, H., Hoebbel, D., Wieker, W., Zur Abhängigkeit der Struktur der Silikationen in wässrigen Natriumsilikatlösungen vom Na, Si-Verhältnis, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 418 (1975) 17-28.
- [ERE/VOL1974] Eremin, N.I., Volokhov, Y.A., Mironov, V.E., Structure and behaviour of aluminate ions in solution, *Russ. Chem. Reviews.*, 43 (1974) 92-106.
- [FAR/FER2005] Farelo, F., Fernandes, C., Avelino, A., Solubilities for six ternary systems, $NaCl + NH_4Cl + H_2O$, $KCl + NH_4Cl + H_2O$, $NaCl + LiCl + H_2O$, $KCl + LiCl + H_2O$, $NaCl + AlCl_3 + H_2O$, and $KCl + AlCl_3 + H_2O$ at $T = (198 \text{ to } 333) \text{ K}$, *J. Chem. Eng. Data*, 50 (2005) 1470-1477.

- [FEL/CHO2001] Felmy, A.R., Cho, H., Rustadt, J.R., An aqueous thermodynamic Model for polymerized silica species to high ionic strength, *J. Sol. Chemistry*, 30(6) (2001) 509-525.
- [FEL/KET1987] Felsche, J., Ketterer, B., Schmid, R.L., Gregson, D., Location and anisotropic refinement of deuterium atoms in disodium dideuteriumsilicate heptahydrate (D₂O) by neutron diffraction, Hydrogen bonding at 296 K and thermal properties, *Acta Cryst.*, C43 (1987) 1015-1019.
- [FEL/RUS1994] Felmy, A.R., Rustadt, J.R., Mason, M.J., de la Bretonne, R., A chemical model for the major electrolyte components of the Hanford waste tanks, The binary electrolytes in the system, Na-NO₂-NO₃-SO₄-CO₃-F-PO₄-OH-Al(OH)₄-H₂O, PNL-SA-23952, Symposium on scientific issues related to safety and treatment of Hanford waste tank. Pacific Northwest Laboratory, Richland, Washington (1994).
- [FEL/SCH1994] Felmy, A.R., Schroder, C.C., Mason, M.J., A Solubility Model for amorphous silica in concentrated electrolytes. PNL-SA-25345 Symposium of scientific issues related to safety and treatment of Hanford waste tanks, 21.-26.08.1994, Pacific North West Laboratory, Washington D.C 1994.
- [FLÖ1928] Flöttmann, F., Über Löslichkeitsgleichgewichte, *Z. Anal. Chem.*, 73 (1928) 1-39.
- [FOC1897] Fock, A., Ueber die Löslichkeit von Mischkrystallen und die Größe des Krystallmoleküls, *Z. Krist.*, 28 (1897) 337-412.
- [FOU/POT1982] Fournier R.O., Potter, R. W., An equation correlation the solubility of quartz in water from 250 °C to 900 °C at pressures up to 10.000 bars, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 46 (1982) 1969 -1973.
- [FRE1973] Freud, E., Étude par spectroscopy Raman-laser des solutions aqueuses de silicates de sodium. II. Interprétation des spectres, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1973) 2244-2249.
- [FRI/PEE1962] Frink, C. R., Peech, M., The Solubility of Gibbsite in Aqueous Solutions and Soil Extracts, *Soil Sci. Soc. Proc.*, 26 (1962) 346-347.

- [GAO/CHU2009] Gao, B. Chu, Y., Yue, Q., Wang, Y., Purification and characterization of Al_{13} species in coagulant polyaluminium chloride, *J. Environm. Sci.*, 21 (2009) 18-22.
- [GAR1970] Gardner, L.R., A Chemical model for the origin of gibbsite from Kaolinite, *Am. Min.*, 55 (7-8) (1970) 1380-1389.
- [GAS/FRE1992] Gasteiger, H.A., Frederick, W.J., Streisel, R.C., Solubility of aluminosilicates in alkaline solutions and a thermodynamic model, *Ind. Eng. Chem.*, 31 (1992) 1183-1190.
- [GOR/DRU1962] Gorbunov, B.D., Druzhinin, I.G., Polytherms of the solubility of aluminium sulfate in Water. *Izv. Akad. Nauk Kirgizsk. SSR Ser. Estest. Techn. Nauk*, 4(9) (1962) 93-99.
- [GOT1955] Goto, K.J., States of silica in aqueous solution. I. Polymerisation and depolymerisation, *Nihon - Kagaku - Zasshi (J. Chem. Soc. Japan)*, 76 (1955) 1364-1366.
- [GOT1960] Goto, K.J., Solubility of Aluminium hydroxide, *Nihon - Kagaku - Zasshi (J. Chem. Soc. Japan)*, 81 (1960) 349-350.
- [GRE/CHA1965] Greenberg, S.A., Chang, T.N., Investigation of the hydrated calcium silicates II, Solubility relationships in the calcium oxide - silica - water system at 25 °C, *J. Phys. Chem.*, 69 (1965) 1151.
- [GRE/PRI1957] Greenberg, S.A., Price, E. W., The Solubility of Silica in Solutions of Electrolytes, *J. Phys. Chem.*, 61 (1957) 1539-1541.
- [GRE/SIN1955] Greenberg, S.A., Sinclair, D., The polymerisation of silicic acid, *J. Am. Chem. Soc.*, 59 (1955) 435-440.
- [GRE1958] Greenberg, S.A., The nature of the silicate species in sodium silicate solutions, *J. Am. Chem. Soc.*, 80 (1958) 6508-6511.
- [GRI1988] Grigoryan, G.O., Solubility in potassium silicate (K_2SiO_3)-potassium sulfate (chloride)-water systems at 25 °C, *Armyanskii Khimicheskii Zhurnal*, 41(5) (1988) 259-262.

- [GUS/BER2001] Gustaffson, J.P., Berggren, D., Simonsson, M., Zysset, M., Mulder, J., Aluminium solubility mechanisms in moderately acid Bs horizons of podzolized soils, *European Journal of Soil Science* 52 (2001) 655-665.
- [HAM/ELM2001] Hamrouni, B., El Mannai, F., Dachraoui, M., *Journal de la Societe Chimique de Tunisie*, 4(9) (2001) 1135-1145.
- [HAR/MAS1931] Harned, H.S., Mason, C.M., The activity coefficient of hydrochloric acid in aluminum chloride solutions, *J. Am. Chem. Soc.*, 53 (1931) 3377-80.
- [HAR/MOL1984] Harvie, C.E., Moller, N., Weare, J.H., The prediction of mineral solubilities in natural waters , The Na-K-Mg-Ca-H-Cl-SO₄-OH-HCO₃-CO₃-CO₂-H₂O system to high ionic strengths at 25 °C, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 48 (1984) 723-751.
- [HAR1926] Harman, R.W., Aqueous solutions of sodium silicates. III. Sodium ion activity, *J. Phys. Chem.*, 30 (1926) 917-924.
- [HAR1928] Harman, R W., Aqueous solutions of sodium silicates. Part VIII. General summary and theory of constitution. Sodium silicates as colloidal electrolytes, *J. Phys. Chem.*, 32 (1928) 44-60.
- [HAR1942] Hartford, W.H., Chromic acid anodic baths. Interpretation of glass electrode measurements, *Industrial and Engineering Chemistry*, 34 (1942) 920-924.
- [HAY/RUB1986] Hayden, P.L., Rubin, A.J., Determination of monomeric and polynuclear Aluminium(III) species and Hydrolysis constants, *Separation Science and Technologie*, 21(10) (1986) 1109-24.
- [HED/SJÖ1987] Hedlund, T., Sjöberg, S., Öhman, L. O., Equilibrium and structural Studies of Silicon (IV) and Aluminium (III) in Aqueous Solution, A potentiometric study of equilibration and equilibria in the Al³⁺-CO₂(g)-OH⁻-System, *Acta Chem. Scand.*, A41 (1987) 197-201.
- [HED1988] Hedlund, T., Studies of complexation and precipitation equilibria in some aqueous aluminium(III) systems, *Dissertation, Universität Umeå, Sweden.* (1988) 377 Seiten.

- [HEM/KIT1989] Hemingway, B.S., Kittrick, J.A., Peryea, F.J., Relative Solubilities of Corundum, Gibbsite, Boehmite, and Diaspore at standard state conditions, an addendum, *Clays Clay Min.*, 37(6) (1989) 566-567.
- [HEM/ROB1967] Hem, J.D., Robertson, C.E., Form and stability of aluminium hydroxide complexes in dilute solution, U.S. Geological survey Water Supply Paper, 1827-A (1967), 55 Seiten.
- [HEM/ROB1977] Hemingway, B., Robie, R., Fisher, J., Wilson, W., Heat capacities of gibbsite, $\text{Al}(\text{OH})_3$, between 13 and 480 K and magnesite, MgCO_3 , between 13 and 380 K and their standard entropies at 298.15 K, and the heat capacities of calorimetry conference benzoic acid between 12 and 316 K, *J. Res. USGS*, 5 (1977) 797–806.
- [HEM/ROB1977a] Hemingway, B., Robie, R., The entropie and Gibbs free energy of formation of the Aluminium ion, *Geochim. Cosmochim. Acta* 41 (1977) 1402-1404.
- [HEM/ROB1978] Hemingway, B.S., Robie, R.A., Kittrick, J. A., Revised values for the Gibbs free energy of formation of $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ (aq), diaspore, boehmite and bayerite at 298,15 K an 1 bar, the thermodynamic properties of kaolinite to 800 K and 1 bar, and the heats of solution of several gibbsite samples, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 42 (1978) 1533-1543.
- [HEM/ROB1991] Hemingway, B., Robie, R., Apps, J., Revised values for the thermodynamic properties of boehmite, AlOOH and related species and phases in the system Al-H-O. *Am. Mineralogist*, 76 (1991) 445-457.
- [HEN/KIN1949] Henry, J.L., King, G. B., The system Aluminum Sulfate Acid Water at 60 °C, *J. Am. Chem. Soc.*, 71 (1949) 1142-1144.
- [HEN/SYR1970] Henderson, J.H., Syres, L.K., Jackson, M. L., Quartz dissolution as influenced by pH and the presence of a disturbed surface layer, *Isr. J. Chem.*, 8 (1970) 357-372.
- [HER/MIL1986] Hershey, J.P., Millero, F.J., The dependence of the acidity constants of silicic acid on NaCl concentration using Pitzer's equations, *Mar. Chem.*, (18) (1986) 101-105.

- [HEY1920] Heyrovsky, J., The electroaffinity of Aluminium. Part I., The ionisation and hydrolysis of aluminium hydroxide, *J. Chem. Soc.*, 117 (1920) 11-26.
- [HIL/KAP1938] Hill, A.E., Kaplan, N., Ternary Systems. XXII. Formation of Solid Solutions from Alums, *J. Phys. Chem.*, 60 (1938) 550-554.
- [HIL/SMI1940] Hill, A.E., Smith, N.O., Ricci, J.E., Ternary Systems. XXIV. Some Further Solid Solutions of Alums, at 25 °C, *J. Am. Chem. Soc.*, 62 (1940) 858-866.
- [HIT/MES1980] Hitch, B.F., Mesmer, R.E., Baes, C.F., Jr., Sweeton, F.H., The solubility of Gibbsite (α -Al(OH)₃) in 1 molal NaCl as a function of pH and temperature, ORNL-5623, Oak Ridge National Laboratories, Tennessee, 1980.
- [HOR/SKA1939] Horan, H.A., Skarulis, J.A., The system Li₂SO₄-Al₂(SO₄)₃-H₂O at 0 °C, *J. Am. Chem. Soc.*, 61 (1939) 2689-2691.
- [HOV/HEP1988] Hovey, J.K., Hepler, L.G., Tremaine, P.R., Thermodynamics of aqueous aluminate ion, Standard partial molar heat capacities and volumes of Al(OH)₄⁻(aq) from 10 to 55 °C, *J. Phys. Chem.*, 92 (1988) 1323-1332.
- [HOV/TRE1986] Hovey, J.K., Tremaine, P.R., Thermodynamics of aqueous aluminium, Standard partial molar heat capacities from Al³⁺ from 10 to 55 °C, *J. Geochem. Cosmochem.*, 50 (1986) 453-459.
- [HSU/BAT1964] Hsu, P.H., Bates, T.F., Formation of X-Ray amorphous and crystalline aluminium hydroxide, *Mineralogical Magazine* 33 (1964) 749-768.
- [HSU1966] Hsu, P.H., Mechanism of gibbsite crystallization from partially neutralized aluminium chloride solutions, *Clays and Clay minerals* 36 (1988) 25-30.
- [ILE1979] Iler, R.K., *The chemistry of silica*, Wiley Interscience, New York, 1979.
- [ING1959] Ingri, N., Equilibrium studies of polyanions IV. Silicate ions in NaCl medium, *Acta Chem. Scand.*, 13 (1959) 758-775.
- [ITO/YUI1954] Ito, T., Yui, N., *Chem. Abstracts*, 48 (1954) m5613 (zitiert in: [HAY/RUB1986]).

- [JOH/AGN2002] Johnston, C.T., Agnew, S.F., Schoonover, J.R., Kennedy, J.W., Page, B., Osborn, J., Corbin, R., Raman study of Aluminium speciation in simulated Alkaline waste, *Environ. Sci. Technol.* 36(11) (2002) 2451-2458.
- [JON/BAS1905] Jones, H.C., Bassett, H.P., The approximate composition of the hydrates formed by certain electrolytes in aqueous solutions at different concentrations, *Am. Chem. J.* , 33 (1905) 534-586.
- [JON/GET1904] Jones, A.K., Getman, H.C., On the nature of concentrated solutions of electrolytes - hydrates in solution, *Am. Chem. J.*, 31(4) (1904) 304-39.
- [JON/PEA1907] Jones, H.C., Pearce, J.N., Dissociation as measured by freezing point lowering and by conductivity-bearing on the hydrate theory. The approximate composition of the hydrates formed by a number of electrolytes, *Am. Chem. J.*, 38 (1907) 683-743.
- [JØR1968] Jørgensen, S.S., Solubility and dissolution kinetics of precipitated amorphous silica in 1 M NaClO₄ at 25 °C, *Acta Chem. Scand.*, 22 (1968) 335-341.
- [KAH/LIN1898] Kahlenberg, L., Lincoln, A. T., Solutions of silicates of the alkalies, *J. Phys. Chem.*, 2 (1898) 77-90.
- [KAL/KNO1970] Kalidas, C., Knoche, W., Papadopoulos, D. *Ber. Bunsen-Ges. Phys.*, 74 (1970) (zitiert in [REA1988]) 106-110.
- [KAT/SHI1995] Kato, H., Shirai, M., Matsukawa, S., Ionic species of aluminium in acid soils in terms of chemical equilibrium, *Japan. J. Soil Sci. Plant Nutr.*, 66 (1995) 39-47. (japan.)
- [KEL/BAL1963] Keller, W. D., Balgard, W. D., Reisman, A. L., The solubility of quartz in water. *J. Sediment. Petrology*, 33 (1963) 191.
- [KHO/KAT1980] Khodakovskiy, I.L., Katorcha, L.V., Kuyunku, N.S., Thermodynamic properties of compounds in the Al₂O₃-H₂O system and their equilibrium relations in the range 25-300 °C, *Geokhimia*, 11 (1980) 1606-1624.
- [KHR1960] Khripin, L.A., Equilibria and solid phases in the quaternary system K₂SO₄-Cs₂SO₄-Al₂(SO₄)₃-H₂O at 25 °C. *Russ. J. Inorg. Chem.*, 5(1) (1960) 86-96.

- [KIT1931] Kittle, R.L., The solubility of aluminium hydroxide in sodium hydroxide solutions. M.S. Thesis, University of California, Berkely, 1931.
- [KIT1966] Kittrick, J.A., The Free Energy of Formation of Gibbsite and $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ from Solubility Measurements. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, 30 (5) (1966) 595-598.
- [KIT1980] Kittrick, J.A., Gibbsite and Kaolinite Solubilities by immiscible displacement of equilibrium solutions. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, 44 (1980) 139-142.
- [KOL/ENG1990] Koller, H., Engelhardt, G., Felsche, J., ^{29}Si -NMR-Studies of the transformation of silicate anions in the system $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n = 9, 5$) in Crystals, Melts and Solution. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1990) 371-372.
- [KOL/ENG1995] Koller, H., Engelhardt, G., Felsche, J., Variable temperature ^1H , ^{23}Na , and ^{29}Si MAS NMR Studies on sodium silicate hydrates of composition $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n = 9, 6, 5$), Local structure in Crystals, Melts, Supercooled Melts, and Glasses. *Z. Allg. Anorg. Chem.*, 621 (1995) 301-310.
- [KÖN/BEV2005] Königsberger, E., Bevis, S., Hefter, G. May, P.M., Comprehensive Model of synthetic Bayer Liquors. Part 2. Density of alkaline Aluminate Solutions to 90 °C. *J. Chem. Eng. Data*, 50(4) (2005) 1270-1276.
- [KÖN/ERI2005] Königsberger, E., Eriksson, G., May, P.M., Hefter, G., Comprehensive Model of synthetic Bayer Liquors. Part 1. Overview, *J. Chem. Eng. Data*, 44(15) (2005) 5805-5814.
- [KÖN/MAY2006] Königsberger, E., May, P.M., Hefter, G., Comprehensive Model of synthetic Bayer Liquors. Part 3. Sodium Aluminate Solutions and the solubility of Gibbsite and Boehmite. *Monatsh. Chem.*, 137 (2006) 1139-1149.
- [KRE/HÜT1908] Kremann, R., Hüttinger, K., Über die Löslichkeit von Aluminiumhydroxid in Aluminumsulfatlösungen und zur künstlichen Darstellung von Alumina. *Jahrb. Geolog. Bundesanstalt (Wien)*, 58(4) (1908) 637.
- [KRI/ROS1971] Krivtsov, N.V., Rossolovski, V.Ya., Shirokova, G.N., Enthalpie of formation of tetranitratoaluminate nitril and Al^{3+} aq. *Zh. Neorg. Khimii*, 16 (1971) 2628-2630 (Russ.).

- [KRY/LAS1969] Kryzhanovski, M.M., Lastochkin, Y.V., Mironov, V.E., Solubility of Potassium Alum in aqueous salt solutions. Russian Journal of Applied Chemistry, 42 (1969) 882-884.
- [KUB1956] Kubota, H., Properties and volumetric determination of aluminium ion , PhD. Dissertation University of Wisconsin, Dissertation abstracts, 16 (1956) 846. (zitiert in , [HAY/RUB1986]).
- [KUY/MAL1983] Kuyunku, N.S., Malinin, S.D., Khodakovski, I.L., An experimental study of Aluminium ion hydrolysis at 150, 200 and 250 °C. Geochem. Int., 20 (1983) 76-86.
- [KUZ1952] Kuznetzov, S.I., Equilibrium constant of the reaction $\text{Al}(\text{OH})_3 + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Al}(\text{OH})_4^-$. Zh. Prikladnoj Khimi, 25 (1952) 748-751.
- [LAC1948] Lacroix, S., Etude de quelques complexes et composés peu solubles des Ions Al^{3+} , Ga^{3+} , In^{3+} . Dissertation, Universität Paris V, 83 Seiten, 1948.
- [LAG1959] Lagerström, G., Equilibrium studies of polyanions HI. Silicate ions in NaClO_4 medium. Acta Chem. Scand. , 13 (1959) 722-736.
- [LAJ/JU2000] Lajner, Ju. a., Jampurov, M. L., Syzdykova, A. O., Fiziko-chi-miceskie svojstva rastvorov i tverrdych faz v sisteme $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3\text{-Fe}_2(\text{SO}_4)_3\text{-FeSO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$. Izvest. Vyss. Ucebn. Zaved. Cvet. Met., 5 (2000) 20-26.
- [LAN/MIE1957] Lange, H., Miederer, W., Verdünnungswärmen der hydrolysierenden Elektrolyte AlCl_3 , $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$, und $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$. Z. Elektrochem., 61 (1957) 407-409.
- [LAN/STA1948] Lange, H., Stackelberg, M.V., Über Natriumsilikathydrate. Z. Anorg. Chem., 256 (1948) 273-284.
- [LAT1952] W. M. Latimer, The Oxidation States of the Elements and their Potentials in Aqueous Solutions , Prentice-Hall, New York, 2nd Edn., 1952, p. 245.
- [LAT/GRE1928] The heat capacity and entropy of cesium alum from 18°C to 300°C absolute. The entropy of Aluminium ion. The potential of the Aluminium electrode from thermal data, J. Am. Chem. Soc. 50 (1928) 2202-2213.

- [LEN/MER1917] Lenher, V., Merril, H.B., The solubility of silica. J. Am. Chem. Soc 39, 12 (1917) 2630-2638.
- [LI/DEM2002] Li, Z., Demopoulos, G. P., Calcium sulfate solubilities in concentrated aqueous solutions., Chloride metall. 2002, 32. Hydrometall. Meeting, Montreal, 2 (2002) 561-574.
- [LI/DEM2006] Li, Z., Demopoulos, G.P., Effect of NaCl, MgCl₂, FeCl₂, FeCl₃, and AlCl₃ on solubility of CaSO₄ Phases in aqueous HCl or HCl + CaCl₂ Solutions at 298 to 353K. J. Chem. Eng. Data, 51 (2006) 569-576.
- [LI/DEM2007] Li, Z., Demopoulos, G.P., Speciation-Based Chemical Equilibrium Model of CaSO₄ Solubility in the H + Na + Ca + Mg + Al + Fe(II) + Cl + SO₄ + H₂O System. Ind. Eng. Chem. Res., 46 (2007) 6385-6392.
- [LI/LU2005] Li, X.B., Lu, W.j., Feng, G.T., Liu, G.H., Peng, Z.H., Zhou, Q.-S., Meng, Y., The applicability of Debye- Hückel model in NaAl(OH)₄-NaOH-H₂O System. Chin. J. Proc. Eng., 5(5) (2005) 525-528.
- [LIE/BRU1960] Lier, J.H. van, Bruyn, P.L. De, Overbreek, T.G., The solubility of quartz. J. Phys. Chem., 64 (1960) 1675-1682.
- [LIN1958] Linke, W., Solubilities of Inorganic and Metal-Organic Compounds A – Ir. A Compilation of Solubility Data from the Periodical Literature. 4.Edition, Atherton Seidell, Vol. I, D. Van Nostrand Company, Inc. Toronto, London, New York, S.223, 1958.
- [LIN1979] Lindsay W. L., Chemical Equilibria in Soils. Wiley, New York, 1979.
- [LIU/BI2000] Liu, F., Bi, S.P., Speciation of aluminium in acidic natural water equilibria with mineral phase kaolinite by chemical equilibrium calculation, Chinese chemical letters, 11(3) (2000) 279-282.
- [LOO1897] Loomis, E.H., The freezing points of dilute aqueous solutions III. Phys. Rev., 4(4) (1897) 273.

- [LYA/KHO1964] Lyapunov, A.N., Khodakova, A.G., Galkina, Z.G., Solubility of hydroargillite in NaOH solutions, containing soda or sodium chloride, at 60 °C and 95 °C. *Tsvetnye Metally*, 37(2) (1964) 48-51.
- [MAL1927] Malquori, G., Il sistema AlCl_3 - KCl - H_2O a 25 °C. *Atti. Accad. Lincei*, 5 (1927) 510-512.
- [MAL2000] Malatesta, F., The impossibility of measuring individual ion activity coefficients using ion selective electrodes, *J. Solution Chem.* 29 (2000): 771-779.
- [MAR/CHE1981] Marshall, W.L., Chen-Tung, A.C., Amorphous silica solubilities VI. Postulated sulfate-silicic acid solution complex, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 46 (1981) 367-370.
- [MAR/KLE1975] Marsh, A.R., Klein, G., Vermeulen, T., Polymerisation kinetics and equilibria of silicic acid in aqueous systems, Lawrence Berkely Laboratory Report LBL-4415, 1975.
- [MAR/MOR1978] Marinangeli, M., Morelli, M.A., Simoni, R., Bertoluzza, A., A RAMAN and Infrared Study of Aqueous Solutions of Sodium Silicates as a Function of pH, *Canadian Journal of spectroscopy*, 23(6) (1978) 173-77.
- [MAR/ÖHM1989] Marklund, E., Öhmann, L-O., Sjöberg, S., Equilibrium and Structural Studies of Silicon(IV) and Aluminium(III) in Aqueous Solutions. 20. Composition and Stability of Aluminium complexes with Propionic Acid and Acetic acid, *Acta Chem. Scand.*, A43 (1989) 641-646.
- [MAR/ÖHM1990] Marklund, E., Öhmann, L-O., Equilibrium and Structural Studies of Silicon(IV) and Aluminium(III) in Aqueous Solutions. 15. Composition and Stability of Aluminium complexes with Methylmalonic acid and Alanin, *Acta Chem. Scand.*, A44 (1990) 353-357.
- [MAR/ÖHM1990a] Marklund, E., Öhmann, L-O., Equilibrium and Structural Studies of Silicon(IV) and Aluminium(III) in Aqueous Solutions. 24. A potentiometric study and ^{27}Al NMR study of polynuclear Aluminium(III) Hydroxo Complexes with Lactic acid, *Acta Chem. Scand.*, A44 (1990) 228-234.

- [MAR/WAR1980] Marshall, W.L., Warakomski, J. M., Amorphous silica solubilities - II. Effect of aqueous salt solutions at 25 °C, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 44 (1980) 915-924.
- [MAR1980] Marshall, W. L., Amorphous silica solubilities. - III. Activity coefficient relations and predictions of solubility behaviour in salt solutions, 0 – 350 °C, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 44 (1980) 925 – 931.
- [MAS1938] Mason, C.J., The activity and osmotic coefficients of trivalent metal chlorides in aqueous solution from vapor-pressure measurements at 25°, *J. Am. Chem. Soc.*, 60 (1938) 1638-1647.
- [MAS1941] Mason, C.M., The osmotic and activity coefficients of trivalent chlorides in aqueous solutions at 25 °C, *J. Am. Chem. Soc.*, 63 (1941) 220-223.
- [MAY/HEL1979] May, H.M., Helmke, P.A., Jackson, M.L., Gibbsite solubility and thermodynamic properties of hydroxyaluminum ions in aqueous solution at 25 °C, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 43 (1979) 861-868.
- [MES/BAE1971] Baes, C.F., Mesmer, R.E., Acidity measurements at elevated temperatures. V. Aluminum ion hydrolysis, *Inorg. Chem.*, 10(10) (1971) 2290-2296.
- [MEY2006] Meyer, T., Geochemische Modellierung des Langzeitverhaltens von silikatischen und alumosilikatischen Materialien, Bericht GRS-A-3350 (2006).
- [MIC1957] Michel, M. A calorimetric study of the thermal decomposition of the trihydrates of Al. *C.R. Acad. Sci. Paris*. 244 (1957) 73-74.
- [MIC1983] Michard, G., Recueil de données thermodynamiques concernant les équilibres eaux-minéraux dans les réservoirs hydrothermaux. Commission des Communautés Européennes. Rapport EUR 8590 FR (1983).
- [MIK1968] Mikulin, G.I, *Voprosy fiziceskoj chimii rastvorov elektrolitov*, Izd. Khimiya, St.Petersburg, 1968.
- [MIL1947] Miles, G., Some studies in the system $\text{AlCl}_3\text{-FeCl}_3\text{-KCl-NaCl-HCl-H}_2\text{O}$ at 25, 30 and 36 °C, *J. Am. Chem. Soc.*, 69 (1947) 1716-1719.

- [MIS1970] Misra, C., Solubility of Aluminium Trihydroxide (Hydrargillite) in sodium hydroxide solutions, *Chem. And Ind.*, (1970) 619-623.
- [MOK/KOZ2001] Mokoš, L. Kozubek, P.J., Jelínek, P., Pavlovský, J., ²⁹Si-NMR Strukturní analýza vzorků vodních skel, *Chem. Listy* 95, (2001) 716-718.
- [MOL/CHR2006] Moller, N., Christov, C., Weare, J., Thermodynamic models of aluminium silicate solubility for application to enhanced geothermal systems. Proceedings of 31. workshop on geothermal reservoir engineering, Stanford University, California 30.01. – 01.02.2006, (2006) 1-8.
- [MOR/FOU1962] Morey, G.W., Fournier, R.O., Rowe, J.J., The solubility of quartz in water in the temperature interval from 25 °C to 300 °C, *Geochim. Cosmochim.*, (1962) *Acta* 26 1029-1043.
- [MOR/FOU1964] Morey, G.W., Fournier, R.O., Rowe, J. J., The Solubility of Amorphous Silica at 25 °C, *J. Geophys. Res.*, 69(10) (1964) 1995-2002.
- [MOS/CHI1975] Moshinski, A.S., Chibizov, V.P., Polythermal solubility diagram (for 0-100 °C) and double sulfate in the system MgSO₄-Al₂(SO₄)₃-H₂O, *J. Appl. Chem. USSR*, 48 (1975) 2256-2259.
- [MOU/GRA1932] Mousseron, M.M., Gravier, P., Contribution à l'étude du sulfate double d'aluminium et de sodium. *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 51(4) (1932) 1382-1387.
- [MOZ/NUR1984] Mozgovykh, G.Ya., Nurkeev, S.S, Romanov, L.G, Zaripova, A., Eremin, N. I., Calcium sulfate solubility in aluminum sulfate aqueous solutions at 25, 50, 75 and 90 °C, *Z. Prikl. Chim.*, 57(9) (1984) 2104-2107.
- [MUL/SLP1981] Mullin, J.W., Sipek, M., Solubility and density isotherms for potassium aluminum sulfate-water-alcohol systems, *J. Chem. Eng. Data*, 26 (1981) 164-165.
- [NAN/ADI1962] Nanda, R. K., Aditya, S. Z., *Phys. Chem. (Neue Folge)*, 35 (1962) 139-145. (zitiert in [REA1988]).
- [NAZ/NEV1969] Nazarenko, V.A., Nevskaya, E.M., Spectrophotometric determination of the constants of mononuclear hydrolysis of Aluminum ions, *Russ. J. inorg. Chem.*, 14 (1969) 1696-1699.

- [NEA1988] NEA-TDB, Guidelines for the extrapolation to zero ionic strength, Eds. Grenthe, L., Wanner, H, OECD/NEA Nuclear Energy Agency, Data Bank, Gif-sur-Yvette, France (1988).
- [NEA1989] NEA/TDB, Chemical thermodynamics of uranium, Eds. L Grenthe, R.J. Lemire, A.B. Muller, C. Nguyen-Trung and H. Wanner, Entwurf August 1989, OECD/NEA Nuclear Energy Agency, Saclay, France (1989).
- [NEA1992] NEA/TDB, update to Chemical thermodynamics of uranium, Eds. L Grenthe, R.J. Lemire, A.B. Muller, C. Nguyen-Trung and H. Wanner, OECD/NEA Nuclear Energy Agency, Saclay, France (1992).
- [NIS/TSU1965] Nishide, T., Tsuchiya, R., The formation of Al^{3+} - SO_4^{2-} ion-pair in an aqueous solution of potassium aluminum alum, Bull. Chem. Soc. Jpn., 38 (1965) 1398-1400.
- [NIS2003] Smith, R.M. Martell, A.E., NIST critically selected stability constants of metal complexes database, program developed by Motekaitis, R.J., Martell, A.E., Motekaitis, A.E., Ramunas, J., Standard Reference Data Program (National Institute of Standards and Technology (U.S.)) Series: NIST standard reference database (2003).
- [NOR/MAY1995] Nordstrom, D.K., May, H.M., Aqueous equilibrium data for mononuclear Aluminium Species, in: The environmental Chemistry of Aluminium. Sposito, G. Ed. CRC, Boca Raton (1995) 46.
- [NOR1982] Nordstrom, D. K., The effect of sulfate on aluminium concentration in natural waters, some stability relations in the system Al_2O_3 - SO_3 - H_2O at 298 K, Geochim. Cosmochim. Acta, (46) (1982) 681-692.
- [NOS1983] Nosova, L. A., Solubility in the potassium sulfate - potassium alum-water system at 25, 50 und 75 °C, Fiz. Khim. Osn. Redkomet. Syr'ya, (1983) 80-85.
- [NOV/SÖH1988] Novotný, P., Söhnel, O., Densities of Binary Aqueous Solutions of 306 Inorganic Substances, J. Chem. Eng. Data, 1 (1988) 49-55.
- [NUT1944] Nutting, P.G., Energies of Solution of Silica in Water and HCl, J. Chem. Phys., 12 (8) (1944) 347-348.

- [OCC1925] Occleshaw, V. J., The equilibrium in the systems aluminum sulphate - copper sulphate - water and aluminum sulphate - ferrous sulphate - water at 25 °C, J. Chem. Soc., 127 (1925) 2598-2602.
- [ÖHM/FÖR1981] Öhman, L.-O., Försling, W.F., Equilibrium and Structural Studies of Silicon(IV) and Aluminium(III) in Aqueous Solutions. 1. The Formation of Ternary Mononuclear and Polynuclear Complexes in the System Al^{3+} - Gallic Acid - OH. A Potentiometric Study in 0.6 M Na(Cl), Acta Chem. Scand., A35 (1981) 201-212.
- [ÖHM/NOR1992] Öhman, L. O., Nordin, A., Equilibrium and Structural Studies of Silicon(IV) and Aluminium(III) in Aqueous Solutions. A Potentiometric Study and ^{27}Al -NMR-Study of the system H^+ - Al^{3+} - L(+) Ascorbic Acid, Acta Chem. Scand., A46 (1992) 515-520.
- [ÖHM/SJÖ1981] Öhman, L. O., Sjöberg, S., Equilibrium and Structural Studies of Silicon(IV) and Aluminium(III) in Aqueous Solutions. 1. The Formation of Ternary Mononuclear and Polynuclear Complexes in the System Al^{3+} - Gallic Acid - OH. A Potentiometric Study in 0.6 M Na(Cl), Acta Chem. Scand., A 35 (1981) 201-212.
- [ÖHM/SJÖ1983] Öhman, L. O., Sjöberg, S., Ingri, N., Equilibrium and structural studies of silicon (IV) and aluminium (III) in aqueous solution, 7. Redox, Hydrolysis and Complexation equilibria in the System Al^{3+} -1,2-Naphthochinon-4-sulfonate/1,2-Dihydroxy-naphthalene-4-sulfonate-OH⁻, A potentiometric study in 0.6 M Na(Cl), Acta Chem. Scand., A37 (1983) 561-568.
- [ÖHM/SJÖ1983a] Öhman, L.O., Sjöberg, S., Equilibrium and structural studies of silicon(IV) and aluminum(III) in aqueous solution. 8. A Potentiometric Study of aluminum(III) salicylates and Aluminium(III) Hydroxo Salicylates in 0.6 M Na(Cl), Acta Chem. Scand., A37 (1983) 875-880.
- [ÖHM1983] Öhman, L. O., Equilibrium and structural Studies of Aluminium (III) – Hydroxo-Complexes with Ligands related to conditions in Natural waters, Dissertation, Universität Umeå, Umeå (1983).
- [ÖHM1988] Öhman, L.O., Equilibrium and structural studies of silicon(IV) and aluminium(III) in aqueous solution. 17. Stable and metastable complexes in the system hydrogen (+)-aluminum(3+)-citric acid, Inorg. Chem. 27(15) (1988) 2565-2570.

- [ÖHM1991] Öhman, L.-O., Equilibrium and Structural Studies of Silicon(IV) and Aluminium(III) in Aqueous Solutions. 27. Al³⁺ Complexation to Monocarboxylic acids, Acta Chem. Scand., A45 (1981) 258-264.
- [OJK1982] Ojkova, T., Die Veränderung der mittleren Ionenaktivitäts-koeffizienten der Komponenten in Dreistoffsystemen mit Doppelsalzbildung, Z. Phys. Chem. (Leipzig), 263(6) (1982) 1153-1161.
- [OKA1938] Oka, Y., The fundamental reactions in analytical chemistry. Reactions of Caustic Soda with metallic ions, J. Chem. Soc., 59 (1938) 971-1013. (japan.).
- [PAC1979] Packter, A, Studies on recrystallised aluminum trihydroxide precipitates , The energetics of dissolution by sodium hydroxide solutions, Colloid and Polymer Science, 257 (1979) 977-980.
- [PAL/BEN1997] Palmer, D.A., Benezeth, P., Wesolowski, D.J., Anowitz, M.L., Machesky, M.L., Hayashi, K-i., Hyde, K.E., Solubility studies of, and Hydrogen ion adsorption on, some metal oxides in aqueous to high temperatures, Oak Ridge National Lab., TN (United States), CONF-970623-1 (1997) 16 Seiten.
- [PAL/BEN2001] Palmer, D.A., Benezeth, P., Wesolowski, D.J., Aqueous high-temperature solubility studies. I. The solubility of boehmite as functions of ionic strength (to 5 molal, NaCl), temperature (100–290 °C), and pH as determined by in situ measurements, Geochim. Cosmochim. Acta, 65(13) (2001) 2081–2095.
- [PAL/WES1992] Palmer, D.A., Wesolowski, D.J., Aluminum speciation and equilibria in aqueous solutions, II. The solubility of gibbsite in acidic chloride solutions from 30 to 70 °C, Geochim. Cosmochim. Acta, 56 (1992) 1093-1111.
- [PAL/WES1993] Palmer, D.A., Wesolowski, D.J., Aluminum speciation and equilibria in aqueous solutions , III. Potentiometric determination of the first hydrolysis constant of aluminum (III) in sodium chloride to 125 °C, Geochim. Cosmochim. Acta, 57 (1993) 2929-2938.
- [PAL1929] Palitzsch, S., Studien über die Oberflächenspannung von Lösungen. IV. Über den gegenseitigen Einfluss von Urethan und Salzen auf ihr Lösungsvolumen und ihre Löslichkeit in Wasser, Z. Phys. Chem., 145 (1929) 97-102.

- [PAR/ENG1998] Park, H., Englezos, P., Osmotic coefficient data for Na_2SiO_3 and $\text{Na}_2\text{SiO}_3\text{-NaOH}$ by an isopiestic method and modeling using Pitzer's model, *Fluid Phase Equilibria*, 153(1) (1998) 87-104.
- [PAR/ENG1999] Park, H., Englezos, P., Osmotic coefficient data for $\text{NaOH-NaCl-NaAl(OH)}_4\text{-H}_2\text{O}$ system measured by an isopiestic method and modeled using Pitzer's model at 298.15 K, *Fluid Phase Equilibria*, 155(2) (1999) 251-259.
- [PAR/ENG1999a] Park, H., Englezos, P., Thermodynamic Modelling of Sodium Aluminosilicate Formation in Aqueous Alkaline Solutions, *Ind. Eng. Chem. Res.* 38, (1999) 4959-4965.
- [PAR1972] Parks, G. A., Free Energies of Formation and Aqueous Solubilities of Aluminium Hydroxides and Oxide Hydroxides at 25 °C, *Am. Miner.*, 57 (1972) 1163-1189.
- [PAS/SAB2005] Pasechnik, L. A., Sabirzyanov, N. A., Yatsenko, S. P., Solubility in the $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3\text{-FeSO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ System at 25 °C, *Russ. J. Inorg. Chem.*, 50(4) (2005) 651-654.
- [PAT/SES1968] Patel, K.P., Seshardi, K., Phase Rule Study of Quaternary System $\text{KCl-AlCl}_3\text{-MgCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ at 25 °C, *Ind. J. Chem.*, 6 (1968) 379-381.
- [PER/KIT1988] Peryea, F.J., Kittrick, J. A., Relative solubility of Corundum, Gibbsite, Boehmite, and Diaspore at standard state conditions, *Clays and Clay Minerals*, 36(5) (1988) 391-396.
- [PIT1975] Pitzer, K.S., Thermodynamics of electrolytes. V. Effects of higher-order electrostatic terms, *J. Solution Chem.*, 4 (1975) 249-265.
- [PIT1991] Pitzer, K.S., In: Pitzer, K.S., *Activity Coefficients in Electrolyte Solutions*, 2nd edn., CRC, Boca Raton (1991) 453-462.
- [POK/HEL1994] Pokrovskii, V.A., Helgeson, H.C., Calculation of the effect of KAl(OH)_4 formation on the solubility of corundum at high pressures and temperatures, *Mineralogical Magazine*, 58A (1994) 736-737.

- [POK/HEL1995] Pokrovskii, V.A., Helgeson, H.C., Thermodynamic Properties of aqueous species and the solubilities of minerals at high pressures and temperatures, The system $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O-NaCl}$. *Am. J. Sci.*, 295 (1995) 1255-1342.
- [POK/HEL1997] Pokrovskii, V.A., Helgeson, H.C., Thermodynamic properties of aqueous species and the solubilities of minerals at high pressures and temperatures: the system $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O-KOH}$, *Chemical Geology* 137 (1997) 221-242.
- [PRO/DUX2005] Provis, J.L. Duxson, P., Lukey, G.C., Separovic, F., Kriven, W., van Deventer, S.J., Modeling speciation in highly concentrated alkaline solutions, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 44(23) (2005) 8899-8908.
- [RAI/YUI2008] Rai, D., Yui, M., Moore, D.A., Lumetta, G.J., Rosso, K.M., Xia, Y., Felmy, A., R., Skomurski, F.N., Thermodynamic Model for ThO_2 (am) Solubility in Alkaline Solutions, *J. Solution Chem.*, 37 (2008) 1725-1746.
- [RAU1963] Raupach, Solubility of simple aluminium compounds expected in soils I. Hydroxides and Oxohydroxides, *Austr. J. of Soil Res.*, 1 (1963) 28-35.
- [REA/STE1991] Reardon, E.J., Stevens, R., Aluminum potassium sulfate dodecahydrate solubility in mixed dipotassium sulfate + aluminum sulfate solutions, *J. Chem. Eng. Data*, 36 (1991) 422-424.
- [REA1988] Reardon, E.J., Ion Interaction Parameter for AlSO_4 and Application to the prediction of Metal Sulfate solubility in binary salt solutions, *J. Phys. Chem.*, 92 (1988) 6426-6431.
- [REA1990] Reardon, E.J., An ion interaction model for the determination of chemical equilibria in cement/water systems, *Cem. Concr. Res.*, 20 (1990) 175-192.
- [REA1992] Reardon, E.J., Problems and Approaches to the prediction of the Chemical composition in cement/water systems, *waste management* 12 (1992) 221-239.
- [REE/KEL1968] Reesmann, A.L., Keller, W.D., Aqueous Solubility studies of high – alumina and clay minerals, *The American Mineralogist*, 53 (5-6) (1968) 929-942.
- [REY2005] Reynolds, J.G., Thermodynamic evaluation of a partial charge model assumption for the dissolved silica system, *Silicon Chemistry*, 3 (2005) 267-269.

- [RIC/BRA2000] Richter, U., Brand, P., Bohmhammel, K., Koennecke, T., Thermodynamic investigation of aqueous solutions of aluminum chloride, *J. Chem. Thermodyn.*, 32 (2000) 145–154.
- [RIC/BUR1910] Richards, T.W., Burges, L.L., The Adiabatic Determination of the Heats of Solution of Metals in Acids. *J. Am. Chem. Soc.* 32(4) (1910) 431-460.
- [RIC/ROW1910] Richards, T.W., Rowe, A.W. Burges, L.L., The Adiabatic Determination of Heats of Solution of Metals in Acids. Part 11. The Heat of Dilution of the Acid Solutions, *J. Am. Chem. Soc.* 32 (1910) 1176-1186.
- [RIM/BAR1980] Rimstidt, J.D. and Barnes, H. L., The kinetics of silica-water reactions, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 44 (1980) 1683-1699.
- [ROB/HEM1979] Robie, R., Hemingway, B., Fisher, J., Corrected reprint of thermodynamic properties of minerals and related substances at 298.15 K and 1 bar pressure and at high temperatures, *USGS Bull.* 1452 (1979).
- [ROB/HEM1995] Robie, R. A., Hemingway, B. S., Thermodynamic properties of minerals and related substances at 298,15K and 1 bar (10^5 Pascals) pressure and at higher temperatures, *US Geological Survey Bulletin*, 2131 (1995) 1-41.
- [ROB/STO1949] Robinson, R. A., Stokes, R. H., Tables of osmotic and activity coefficients of electrolytes in aqueous solutions at 25 °C, *Trans. Faraday Soc.*, 45 (1949) 612-624.
- [ROB/STO1959] Robinson, R. A., Stokes, R. H., Electrolyte Solutions, in: *Electrolyte Solutions*, Butterworths, Chapter, 14 (1959) 392-431.
- [ROB1937] Robinson, R. A., The Osmotic and Activity Coefficient Data of Some Aqueous Salt Solutions from Vapor Pressure Measurements, *J. Am. Chem. Soc.*, 59 (1937) 84-90.
- [ROG/BÖS2001] Roggendorf, H., Böschel, D., Trempler, J., Structural evolution of sodium silicate solutions dried to amorphous solids, *J. Non-Crystalline Solids*, 293-295 (2001) 752-757.

- [ROG/BÖS2002] Roggendorf, H., Böschel, D., Hydrous sodium silicate glasses obtained by drying sodium silicate solutions, *Glass Sci. Technol.*, 75(2) (2002) 103-111.
- [ROL/ERV1940] Roller, P.S., Ervin, G., The system calcium oxide - silica - water at 30 °C The association of silicate ion in dilute alkaline solution, *J. Am. Chem. Soc.*, 62 (1940) 461-471.
- [ROS/HEA1996] Rosenberg, S.P., Healy, S.J., Thermodynamic model for Gibbsite solubility in Bayer liquors, *Proceedings of 4. International Alumina quality workshop 02-07. 06.1996, Darwin Northern Territory, TOC Vol.2 (1996)*.
- [ROS/TUR1971] Ross, C.G., Turner, R.C., Effect of different anions on the crystallization of Aluminium hydroxide in partially neutralized aqueous aluminium salt systems, *Soil science Society of America Proceedings* 35 (1971) 389-392.
- [ROS/WAG1952] Rossini, F.D., Wagman, D.D., Evans, W.H., Levine, S., Jaffe, I., Selected values of chemical thermodynamic properties. U.S. National Bureau Standards, Cir. 500.
- [RUD/MAS2001] Rudolph, W.W., Mason, R., Study of Aqueous $Al_2(SO_4)_3$ Solution under Hydrothermal Conditions , Sulfate Ion Pairing, Hydrolysis, and Formation of Hydrated Aluminates, *J. Solution Chem.*, 30(6) (2001) 527-548.
- [RUD/SCH1991] Rudolph, W., Schönherr, S., Raman- und Infrarotspektroskopische Untersuchungen an konzentrierten Aluminumsalzlösungen, *Z. Phys. Chem.*, 172 (1991) 31-48.
- [RUS/EDW1955] Russel, A.S., Edwards, J.D., Taylor, C.S., Solubility and density of hydrated aluminas in NaOH solutions, *J. metals*, 7 (1955) 1123-1128.
- [RYZ1967] Ryzhenko, B.N., Determination of hydrolysis of sodium silicate and calculations of dissociation constants of orthosilicic acid at elevated temperatures, *Geochim. Int.*, 4 (1967) 99-107.
- [SAN/DOB1931] Sanders, P.F., Dobbins, J.T., The system Lithium sulfate-Aluminum sulfate-Water, *J. Phys. Chem.*, 35 (1931) 3086-3089.

- [SAN/MIC1987] Sanjuan, B. Gil, Michard, G., Aluminum hydroxide solubility in aqueous solutions containing fluoride ions at 50°C, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 51 (1987) 1823-1831.
- [SAN/SCH1974] Santschi, P. H., Schindler, P. W., Complex formation in the ternary systems Ca(II) -H₄SiO₄-H₂O and Mg(II) -H₄SiO₄-H₂O, *J. Chem. Soc. (Dalton)*, (1974) 181-184.
- [SAR/MIR1990] Sarkarov, R. A., Mironova, G. D., Solubility in the aluminum chloride-calcium chloride-lithium chloride-water system, *Zurn. Neorg. Chim.*, 35(3) (1990) 747-751.
- [SAR/MIR1990a] Sarkarov, R. A., Mironova, O. P., Rastvorimost' v sisteme AlCl₃-LiCl-NaCl-H₂O, *Zurn. Neorg. Chim.*, 35 (1990) 280-282.
- [SCH/FEL1984] Schmidt, R.L., Felsche, J., McIntyre, G.J., Location and anisotropic refinement of deuterium atoms in deuterium sodium silicate-deuterium oxide (1/8) Na₂D₂SiO₄.8D₂O by Neutron diffraction. Hydrogen bonding at 173 K, *Acta Cryst.*, C40 (1985), 733-736.
- [SCH/FEL1985] Schmidt, R.L., Felsche, J., McIntyre, G.J., Location and anisotropic refinement of Hydrogen atoms in Disodium Dihydrogen-silicate Tetrahydrate, Na₂H₂SiO₄.4H₂O by Neutron diffraction; Hydrogen bonding at 173 K, *Acta Cryst.*, C41 (1985), 638-641.
- [SCH/MÜL1958] Schwartz, R., Müller, W.D. Z., Zur Kenntnis der Kieselsäuren.XIV, Die wasserlösliche Monokieselsäure, *Anorg. Allg. Chem.* 276 (1958) 273-279.
- [SCH/PRA1947] Schlain, D., Prater, J. D., Ravitz, S. F., Solubilities of ammonium and potassium alums in water - Densities of the Saturated Solutions. *Ind. Eng. Chem.*, 39 (1) (1947) 74-76.
- [SCH/TAY1954] Schofield, R.K., Taylor, A.W., The hydrolysis of Aluminium salt solutions, *J. Chem. Soc.*, (1954) 4445-4448.
- [SCH/WAA1906] Schreinemakers, F. A. H., De Waal, A. J. C., Iets over het stelsel , Water, Lithiumsulfaat en Aluminumsulfaat, *Chem. Weekblad*, 3(36) (1906) 539-543.

- [SEW1974] Seward, T. M., Determination of the first ionization constant of silicic acid from quartz solubility in borate buffer solutions to 350°C, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 38 (1974) 1651.
- [SHE/ROM1971] Shevchuk, V.G., Romanov, O.A., The $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 - (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4\text{-Na}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ System at 25 °C, *Russ. J. Inorg. Chem.*, 16(10) (1971) 1526-1527.
- [SHO/COO1946] Shoomate, C.H., Cook, O.A. Low temperature heat capacities and high temperature heat contents of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-3H}_2\text{O}$ and $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$, *J. Am. Chem. Soc.*, 68 (1946) 2140-2142.
- [SHO/SAS1997] Shock, E.L., Sassani, D.C., Willis, M., Sverjensky, D.A., Inorganic species in geologic fluids. Correlations among standard molal thermodynamic properties of aqueous ions and hydroxide complexes, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 61 (1997) 907-950.
- [SIL/MAR1964] Sillén, L.G., Martell, A.E., Stability constants of Metal-ion complexes. Section I, Inorganic Ligands. Special Publication No.17. London (1964), The chemical society, Burlington House, W.1.
- [SIM/MES1989] Simonson, J.M., Mesmer, R.E., Rogers, P.S.Z., The enthalpy of dilution and apparent molar heat capacity of $\text{NaOH}(\text{aq})$ to 523 K and 40 MPa, *J. Chem. Thermodynamics*, 21 (1989) 561-584.
- [SIM/POW1997] Simpson, S. L., Powell, K.J., Nilsson, N. H.S., Flow injection determination of Al^{3+} and $\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}^{7+}$ species using a 1.3-s reaction with 8-quinolinol-derivatised Fractogel, *Analytica Chimica Acta*, 343 (1997) 19-32.
- [SIN1974] Singh, S.S., The solubility product of Gibbsite at 15°, 25 °C, and 35°C, *Soil science Society of America Proceedings* 38 (1974) 415-417.
- [SIP/HEF1998] Sipos, P., Hefter, G., May, P.M., A hydrogen electrode study of concentrated alkaline aluminate solutions, *Austr. J. Chem.*, 51(6) (1998) 445-454.
- [SJÖ/HÄG1983] Sjöberg, S., Hägglund, Y., Nordin, A. and Ingri, N., Equilibrium and structural studies of silicon (IV) and aluminium (III) in aqueous solution, V. Acidity constants of silicic acid and the ionic product of water in the medium range 0.05 - 2.0 M NaCl at 25 °C, *Marine Chem.*, 13 (1983) 35-44.

- [SJÖ/NOR1981] Sjöberg, S., Nordin, A., Ingri, N., Equilibrium and structural studies of silicon (IV) and aluminium (E1) in aqueous solution , II. Formation constants for the monosilicate ions $\text{SiO}(\text{OH})^-$ and $\text{SiO}_2(\text{OH})_2^{2-}$, A precision study at 25 °C in a simplified seawater medium. *Marine Chem.*, 10 (1981) 521-532.
- [SJÖ/ÖHM1985a] Sjöberg, S., Öhmann, L. O. ,Ingri, N., Equilibrium and structural studies of silicon (IV) and aluminium (III) in aqueous solution , 11. Polysilicate formation in alkaline aqueous solution, A combined potentiometric and ^{29}Si -NMR study, *Acta Chem. Scand.*, A39 (1985) 93-107.
- [SJÖ/ÖHM1985b] Sjöberg, S., Öhmann, Equilibrium and structural studies of silicon (IV) and aluminium(III) in aqueous solution, 13. A potentiometric and ^{27}Al -Nuclear magnetic resonance study of speciation and Equilibria in the Aluminium(III)-Oxalic acid Hydroxide System, *J. Chem. Soc. Dalton Transaction* (1985) 2665-2669.
- [SMI/BAS1963] Smith, M.B., Bass, G.J., Heats and free energies of formation of the alkali aluminium hydrides and of Cesium hydride. Heat of formation of Aluminium chloride in hydrochloric acid, *J. Chem. Eng. Data*, 8 (1963) 342-346. (zitiert in [POK/HEL1995]).
- [SMI/MAR1976] Smith, R.M., Martell, A.E., *Critical Stability constants. Volume 4 , Inorganic complexes*, Plenum Press, New York (1976) 257 Seiten.
- [SMI/WAL1954] Smith, N.O., Walsh, P.N., Dissociation pressures and related measurements in the system Aluminum Sulfate – Water, *J. Am. Chem. Soc.*, 76 (1954) 2054-2057.
- [SMI1909] Smith, W.R., Sodium alum, *J. Am. Chem. Soc.*, 31(2) (1909) 245-247.
- [SMI1942] Smith, N.O., The hydration of Aluminum sulfate, *J. Am. Chem. Soc.*, 64 (1942) 41-44.
- [SMI1960] Smith, N. O., Heats of solution and dillution of iron-free papermakers ' alum, *J. Appl. Chem. (London)*, 10 (1960) 145-148.
- [SPO1995] Sposito, G., *The environmental chemistry of aluminium*, 2. Ausgabe, (ISBN 1-56670-03-2) CRC Lewis Publishers, Boca Raton, New York, London, Tokyo (1995).

- [SPR/PEA1940] Sprauer, J.W., Pearce, D.W., Equilibria in the systems $\text{Na}_2\text{O-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ and $\text{Na}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$, *J. Phys. Chem.*, 44 (1940) 909-916.
- [SPY1938] Spsychalski, R., Zur Stabilität von Kieseloxhydraten definierter Zusammensetzung, *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, 239 (1938) 317-320.
- [STÖ1956] Stöber, W., Über die Löslichkeit und das Lösungsgleichgewicht von Kieselsäuren, *Kolloid Z.*, 147 (1956) 131-141.
- [STR/MAT1969] Stryker, L. J., Matijevic, E., *J. Phys. Chem.*, 73 (1969) 1484-1487. (zitiert in [REA1988]).
- [SU/HAR1994] Su, C., Harsh, J. B., Gibbs free energies of formation at 298K for imogolite and gibbsite from solubility measurements, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 58 (1994) 1667-1677.
- [SUB/NÄF2008] Subasri, R., Näfe, H., Phase evolution on heat treatment of sodium silicate water glass, *J. Non-Cryst. Solids*, 354 (2008) 896-900.
- [SUL/NOR1999] Sullivan, D.J., Nordin, J.P., Philips, B.L., Casey, W.H., The rates of water exchange in Al(III)-salicylate and Al(III)sulfosalicylate complexes, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 63(10) (1999) 1471-1480.
- [SVE/SJÖ1986] Svensson, I., Sjöberg, S., Öhman, L. O., Polysilicate Equilibria in Concentrated Sodium Silicate Solutions, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 82 (1986) 3635-3646.
- [TAK/YAM1973] Takahashi, Y., Yamada, K., Fukwaga, T., Mukaibo, T., Heat capacity of hydrated and cristalline aluminas, *Denki Kagaku*, 41 (1973) 287-290.
- [TAN/HEL1988] Tanger, J.C., Helgeson, H.C., Calculation of the thermodynamic and transport properties of aqueous species at high pressures and temperatures: Revised equation of state for the standard partial properties of ions and electrolytes, *Am. J. Sci.* 288 (1988) 19-98.
- [TAY/BAS1952] Taylor, D., Bassett, H., The system $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$, *J. Am. Chem. Soc.*, (1952) 4431-4442.

- [THO1955] Thompson, L.C.A., The equilibria of aluminium hydroxide, uranium peroxide dihydrate, and urano-uranate hydrate in acid and alkaline media at 25 °C, Ph.D. Dissertation, Wayne University, Michigan (1955) 63Seiten. (in [POK/HEL1995]).
- [TOS1999] Tossel, J.A., Theoretical studies on aluminate and sodium aluminate species in models for aqueous solution, $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ and $\text{NaAl}(\text{OH})_4$, *Am. Mineralogist*, 84 (1999) 1641-1649.
- [TRE1987] Tremaine, P.R., Solubility and hydrolysis of Aluminium oxides and hydroxides at elevated temperatures from apparent molar heat capacity and volume measurements near 25 °C, Proceedings of the International Conference of thermodynamics of aqueous systems with industrial applications, 10.05-14.05.1987, Airlie House, Warrenton, VA, Hemisphere Press (1987).
- [TRO2001] Tromans, A.J., Solution chemistry of some dicarboxylate salts of relevance to the Bayer process. Thesis, Murdoch University of Western Australia, Australia (2001).
- [TUR/BRY1965] Turner, R.C., Brydon, J.E., Factors affecting the solubility precipitated in the presence of montmorillonite, *Soil science*, 100 (1965) 176-181.
- [TUR/ROS1970] Turner, R.C., Ross, C.G., Conditions in solution during the formation of gibbsite in dilute Al solutions. 4. Effect of Cl-concentration and temperature and a proposed mechanism for gibbsite formation, *Canad. J. Chem.* 48 (1970) 723-729.
- [URB/GOR1990] Urban, N.R., Gorham, E., Underwood, J.K., Martin, F.B., Ogden, J.G. III, Geochemical processes controlling concentrations of Al, Fe, and Mn in Nova Scotia lakes, *Limnol. Ozeanogr.*, 35(7) (1990) 1516-1534.
- [VER/GOU1992] Verdes, G., Gout, R., Castet, S., Thermodynamique properties of the Aluminate ion and of Bayerite, boehmite, diaspore and gibbsite, *Eur. J. Min.*, 4 (1992) 767-792.
- [VER1990] Verdes, G., Solubilité des hydroxides d'aluminium entre 20 et 300 °C. Propriétés Thermodynamiques des Principales Espèces Naturelles du Système $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$, Thesis, Université Paul-Sabatier (1990).

- [VIE/SAM2004] Vieillard, P., Samirez, S., Bouchet, A., Cassagnabère, A., Meunier, A., Jacquot, E., Alteration of the Callovo-Oxfordian clay from Meuse-Haute Marne Underground Laboratory (France) by alkaline solution: II. Modelling of mineral reactions, *Appl. Geochem.*, 19 (2004) 1699-1709.
- [VIL/HER1944] Villaseca, L. B., Herrera, C. G., Coeficientes de actividad de sales metálicas, *Ann. Fis. Quim.*, 40 (1944) 1226.
- [VIO/VIO1980] Violante, A., Violante, P., Influence of pH, concentration and Chelating power of organic anions on the synthesis of Aluminium hydroxides and oxyhydroxides, *Clays Clay Min.*, 28(6) (1980) 425-435.
- [VOL/PAU1971] Volokhov, Y.A., Paulov, L.N., Eremin, N.L., Mironov, V.E., Hydrolysis of Aluminium salts, *Zh. Prikladnoi Khimii*, 44 (1971) 243-246.
- [WAG/EVA1968] Wagman, D.D., Evans, W.H., Parker, V.B., Halow, J., Bailey, S.M., Schumm, I.H., Selected values of thermodynamic properties, U.S. Nat. Bur. Stand. Tech. Note (1982) 270 -273.
- [WAG/EVA1982] Wagman, D.D., Evans, W.H., Parker, V.B., Schumm, I.H., Bailey, S.M., Churney, K.L., Nuttall, R.L., The NBS tables of chemical thermodynamic properties. Selected values for inorganic and C₁ and C₂ organic substances in SI units, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 11 (1968) 1-392.
- [WAN/LUO2003] Wang, C.-Y., Luo, M.B., Bi, S.H., The development in the formation of hydroxyl Polymeric aluminium species and their transformation laws in aquatic environmental systems, *Fenxi-kexue-xuebao*, 19(4) (2003) 383-388.
- [WEB/HUN2003] Weber, C. F. Hunt, R.D., Modeling Alkaline Silicate Solutions at 25 °C, *Ind. Eng. Chem. Res.* 42 (2003) 6970-6976.
- [WEB/STU1965] Weber, W.J., Stumm, W., Formation of a silicato-iron(III) complex in dilute aqueous solution, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 27 (1965) 237.
- [WEL/LAN1969] Weldes, H.H., Lange, K.R., Properties of soluble Silicates, *Ind. Eng. Chem.*, 61(4) (1969) 29-44.

- [WEN/TEM2002] Weng, L., Temminghoff, E. J.M., van Riemsdijk, W.H., Aluminium speciation in natural waters , measurements using Donnan membrane technique and modeling using NICA-Donnan, *Water research*, 36 (2002) 4215-4226.
- [WES/PAL1990] Wesolowski, D.J., Palmer, D.A. , Begun, G.M., Complexation of Aluminat Anion by Bis-Tris in Aqueous Media at 25-50 °C, *J. Sol. Chem.*, 19(2) (1990) 159–173.
- [WES/PAL1994] Wesolowski, D.J., Palmer, D.A., Aluminum speciation and equilibria in aqueous solutions , V. Gibbsite solubility at 50 °C and pH 3–9 in 0.1 molal NaCl solutions (a general model for aluminum speciation, analytical methods), *Geochim. Cosmochim. Acta*, 58 (1994) 2947-2969.
- [WES1992] Wesolowski, D.J., Aluminum speciation and equilibria in aqueous solutions, II. The solubility of gibbsite in the system Na-K-Cl-OH-Al(OH)₄ from 0 to 100 °C. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 56 (1992) 1065–1091.
- [WES2002] Wesolowski, D.J., Erratum to Wesolowski, D.J., Aluminum speciation and equilibria in aqueous solutions , II. The solubility of gibbsite in the system Na-K-Cl-OH-Al(OH)₄ from 0 to 100 °C, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 56 (1992) 1065-1091.
[WES1992] *Geochim. Cosmochim. Acta*, 66(11) (2002) 2055.
- [WIL/GLA1971] Williams, P.P., Glasser, L.S.D., Sodium Silicate Hydrates. IV. Location of hydrogen atoms in Na₂O.SiO₂.6H₂O by Neutron diffraction, *Acta Cryst.*, B27 (1971) 2269-2275.
- [WIR/BAK1914] Wirth, F., Bakke, B., Über die gegenseitige Löslichkeitsbeeinflussung von Ferrisulfat und Aluminumsulfat, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 87 (1914) 47-51.
- [WIR1913] Wirth, F., Die Löslichkeit des Aluminium- und Eisensulfates in Schwefelsäure, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 79 (1913) 360-364.
- [WOL/VOI2008] Wollmann, G., Voigt, W., Solubility of gypsum in MSO₄ solutions (M = Mg, Mn, Co, Ni, Cu, Zn) at 298.15 K and 313.15 K, *J. Chem. Eng. Data*, 53 (2008) 1375-1380.
- [WOO1908] Wood, J.K., Amphoteric metallic hydroxides, Part I. *J. Chem. Soc.*, 93 (1908) 411-423.

[WOO1995] Wolery, Th., Letter Report: Status on Code Maintenance (EQ3/6), UCRL-ID- 130358, Lawrence Livermore National Laboratory/LLNL (1995).

[ZAR/NEM1990] Zarubin, D. P., Nemkina, N. V., Rastvorimost' amorfnogo kremneze-
ma v scelocnoj vodnoj srede pri postojannoj ionnoj sile, Zurn. Neorg. Chim., 35
(1990) 31-38.

[ZEN/CHE1994] Zeng, W., Chen, Q., Chen, X., Determination of the standard enthalpy
of formation of aqueous aluminium ion, Al^{3+} (aq), Geochim. Cosmochim. Acta, 58
(1994) 3511-3514.

[ZHO/CHE2003] Zhou, J., Chen, Q.Y., Li, J., Yin, Z. Yin, Zhou, X., Zhang, P.M., Isopies-
tic measurements of the osmotic and activity coefficients for the NaOH-NaAl(OH)₄-
H₂O system at 313,2 K, Geochim. Cosmochim. Acta, 67(18) (2003) 3459-3472.

10.7.4 Literatur zu Kapitel 8.5

[ARI/GUE1972] Ariguib-Kbir, N., Guérin, H., Sur les orthoarséniates doubles alcalins-
alcalino-terreux. Étude du système: $K_3AsO_4-Ca_3(AsO_4)_2-H_2O$ à 22 °C, Bull. Soc.
Chim. Fr. 4, (1972), 1254-1257.

[ARI/GUE1973a] Ariguib-Kbir, N., Guérin, H., Sur les orthoarséniates doubles alkalins-
alkalino-terreux. II. Étude du système $Na_3AsO_4 - Ca_3(AsO_4)_2 - H_2O$ à 22 °C et du po-
lymorphisme de $NaCaAsO_4$, Bull. Soc. Chim. Fr. 3, (1973), 863-868.

[ARI/GUE1973b] Ariguib-Kbir, N., Guérin, H., Alkaline-alkaline earth double arsenates.
Sodium arsenate-calcium, strontium, or barium arsenate-water system at 22 °C,
Bull. Soc. Chim. Fr. 276, (1973), 767-770.

[AKB/DRU1962] Akbaev, A., Družinin, I. G., Novye chimičeskie soedinenija na osnove
arsenata, karbonata, sulfata medi in natrija, Izv. Akad. Nauk Kirgizsk. SSR Ser.
Estest. Techn. Nauk 6, (1962), 5-20.

[AKB1973] Akbaev A., Izoterma sistemy iz arsenata, bikarbonata natrija, vody i
tverdyh faz pri 40°. Žurn. Prikl. Chim. 46, (1973), 648-650.

- [BOT/BRO1999] Bothe, J. V., Brown, P. W., The stabilities of calcium arsenates at 23 ± 1 °C, *J. Hazard. Mat.* B69, (1999), 197-207.
- [BOT/BRO2002] Bothe, J. V., Brown, P.W., CaO-As₂O₅-H₂O system at 23 ± 1 °C, *J. Am. Ceramic Soc.* 85, (2002), 221-224.
- [CHR/GEN1935] Chrétien, A., Genet, P., Sur l'orthoarséniate disodique et sur ses hydrates. *Compt. Rend.Hebd. Seanc. Acad. Sci.* 200, (1935), 834-836.
- [CUC1956] Čuchlancev, V. G., Proizvedeneie rastvorimosti rjada arsenatov, *Žurn. Neorg. Chim.* 1, (1956), 1975-1982.
- [DIE1935] Diesnis, M., Sur la détermination des états hygrométriques critiques. *Bull. Soc. Chim. Fr.* 5, (1935), 1901-1907.
- [DIE1937] Diesnis, M., Contribution a l'étude de la déliquescence et de l'efflorescence. Détermination des états hygrométriques critiques. *Ann. Chim. (Paris)* 11, (1937), 5-69.
- [DUC1958] Duc-Maugé, C., Contribution a l'Étude des arsénates de potassium. *Ann. Chim. A-3*, (1958), 815-871.
- [DRU/AKB1964] Druzhinin, I. G., Akbaev, A., Aqueous Systems formed by the Sulfates and Arsenates of Copper and Sodium at 25 °C and 50 °C, *J. Appl. Chem. USSR* 37, (1964), 1194-1199.
- [DUC/CHA1957a] Duc-Maugé, C., Chaudron, G., Sur la solubilité des orthoarsénates mono- et bipotassiques. *C. R. Acad. Sci. Paris* 245, (1957), 805-808.
- [DUC/CHA1957b] Duc-Maugé, C., Chaudron, G., Sur la solubilité de l'orthoarséniate tripotassique. *C. R. Acad. Sci. Paris* 244, (1957), 64-67.
- [GAM/BUG2005] Gamsjäger, H., Bugajski, J., Gajda, T., Lemire, R. J., Preis, W., *Chemical Thermodynamics of Nickel*, Nuclear Energy Agency Data Bank, Organisation for Economic Co-operation and Development, Ed., vol. 6, *Chemical Thermodynamics*, North Holland Elsevier Science Publishers B. V., Amsterdam, The Netherlands, (2005).

- [GEN1937] Genet, M. P., Sur l'orthoarseniate monosodique et sur ses hydrates. C. R. Acad. Sci. Paris 205, (1937), 732-734.
- [GRE/FUG1992] Grenthe, I., Fuger, J., Konings, R. J. M., Lemire, R. J., Muller, A. B., Nguyen-Trung, C., Wanner, H., Chemical Thermodynamics of Uranium, Wanner, H., Forest, I., Nuclear Energy Agency, Organisation for Economic Co-operation and Development, Eds., vol. 1, Chemical Thermodynamics, North Holland Elsevier Science Publishers B. V., Amsterdam, The Netherlands, (1992).
- [GUE1941] Guérin, H., Sur les arseniates alcalino-terreux: Etude du système As_2O_5 - $OCa-OH_2$, Ann. Chim. (Paris) 16, (1941), 101-153.
- [GUE1956] Guérin, H., Sur les arsénates de sodium et sur la nature des pseudophosphates, arsénates et vanadates trisodiques. C. R. Acad. Sci. Paris 243, (1956), 156-159.
- [GUE/DUC1955] Guérin, H., Duc-Maugé, C., Étude du système As_2O_5 - OK_2 - OH_2 à 20 °C. C. R. Acad. Sci. Paris 240, (1955), 2409-2411.
- [GUE/MAT1957] Guérin, H., Matrat, P., Sur les arsénates alcalins. I. Étude du système As_2O_5 - ONa_2 - OH_2 à 25 °C. Bull. Soc. Chim. Fr., (1957), 323-329.
- [HAG/SCH2008] Hagemann, S., Schrage, T., Willms, T. (2008): Entwicklung einer thermodynamischen Datenbasis für Arsen, Chrom, Kobalt, Kupfer, Mangan, Nickel und Quecksilber, GRS-Bericht 244, Abschlussbericht zu einem aus Mitteln des Bundesministeriums für Bildung und Forschung (BMBF) geförderten Vorhaben, Fördernummer 02 C 0983, ISBN 978-3-939355-18-2, 275 Seiten.
- [LEE/NRI2007] Lee, J. S., Nriagu, J. O., Stability constants for metal arsenates, Environmental Chemistry 4, (2007), 123-133.
- [LEV/AGU1938] Levi, G. R., Aguzzi, A., Solubilità reciproca in acqua, di H_3BO_3 con KH_2PO_4 , NaH_2PO_4 , KH_2AsO_4 , NaH_2AsO_4 . Sui borofosfati e boroarsenati - Nota IV. 68, (1938), 179-184.
- [MAG2002] Magalhães, M. C. F., Arsenic. An environmental problem limited by solubility. Pure Appl. Chem. 74, (2002), 1843-1850.

- [MAT/GUE1960] Mattrat, P., Guérin, H., Sur les arsénates de magnésium. Étude du système As_2O_5 - MgO - H_2O à 60° et à 20° . Bull. Soc. Chim. Fr. 4, (1960), 601-609.
- [MEN/HAG1937a] Menzel, H., Hagen, W., Studien an Alkaliphosphaten und -arsenaten. III Tertiäre Natriumarsenate. Z. Anorg. Allg. Chem. 233, (1937), 49-88.
- [MEN/HAG1937b] Menzel, H., Hagen, W., Studien an Alkaliphosphaten und -arsenaten IV. Sekundäres Natriumarsenat. Z. Anorg. Allg. Chem. 233, (1937), 209-235.
- [NIS/TOZ1983] Nishimura, T., Tozawa, K., Robins, R. G., The calcium - arsenic - water system, Metallurgie, (1983), 105-120.
- [NIS/ITO1987] Nishimura, T., Itoh, C. T., Tozawa, K., Stabilities and solubilities of metal arsenites and arsenates in water, Tagungsband, (1987), 77-98.
- [NIS/ITO1988] Nishimura, T., Itoh, C. T., Tozawa, K., Stabilities and solubilities of metal arsenites and arsenates in water and the effect of sulfate and carbonate ions on their solubilities, Arsenic metallurgy fundamental and applications, pp. 77-92.
- [NIS/ROB1998] Nishimura, T., Robins, R. G., A re-evaluation of the solubility and stability regions of calcium arsenites and calcium arsenates in aqueous solution at 25°C , Mineral Process. Extractive Metall. Rev. 18, (1998), 283-308.
- [PAU/LAL1953] Paul, R. C., Lal, K., Gaiind, V. S., System potassium (dihydrogen) arsenate-water. J. Indian Chem. Soc. 33, (1953), 428-430.
- [RAP/ZUL2004] Raposo, J. C., Zuluago, O., Olazabal, M. A., Study of the precipitation equilibria of arsenate anion with calcium and magnesium in sodium perchlorate at 25°C , Appl. Geochem. 19, (2004), 855-862.
- [ROB1981] Robins, R. G., Solubility of metal arsenates. Metall. Trans. 12B, (1981), 103-109.
- [ROB1985] Robins, R. G., The solubility of barium arsenate: Sherritt's barium arsenate process. Metall. Trans. 16B, (1985), 404-406.
- [ROS/THO1927] Rosenheim, A., Thon, S., Über die Komplexbildung des Arsenations., Z. Anorg. Allg. Chem. 167, (1927), 1-20.

- [SCA/BRE1954] Scatchard, G., Breckenridge, R. C., Isotonic solutions. II. The chemical potential of water in aqueous solutions of potassium and sodium phosphates and arsenates at 25°. *J. Phys. Chem.* 58, (1954), 596-602.
- [SER1939] Serebrennikova, M. T., Issledovanie sistemy $\text{Na}_2\text{O}-\text{As}_2\text{O}_5-\text{H}_2\text{O}$ pri 30°. *Žurn. Prikl. Chim.* 12, (1939), 577-84.
- [URA/LIP1959] Urazov, G. G., Lipshits, B. M., Lovchikov, V. S., Vlijanie povarennoj soli na rastvori-most' antimonata, stannata i arsenata natrija v vodnych rastvorach edkogo natra. *Zurn. Prikl. Chim.* 32, (1959), 995-997.
- [URA/LIP1960] Urazov, G. G., Lipshits, B. M., Lovchikov, V. S., The Mutual Effect of Sodium Arsenate, Stannate, and Antimonate on their Solubilities in Alkaline Solutions. *Russ. J. Inorg. Chem.* 5, (1960), 1214-1217.
- [ZHU/ZHA2003] Zhu, Y. N., Zhang, X. H., Xie, Q. L., Dependence of arsenate solubility and stability on pH. *Huanjing Huaxue* 22, (2003), 478-484.
- [ZHU/ZHA2005] Zhu, Y., Zhang, H., Liang, Y., Liu, H., Zhang, X., Dependence of solubility and stability of calcium arsenates on pH value. *Huanjing Kexue Xuebao* 25, (2005), 1652-1660.
- [ZHU/ZHA2005a] Zhu, Y., Zhang, X., Xie, Q., Solubility and stability of barium arsenate and barium hydrogen arsenate at 25 °C. *J. Hazard. Mat. A120*, (2005), 37-44.

10.7.5 Literatur zu Kapitel 8.6

- [HAG2008] Hagemann, S. (2008): Entwicklung eines thermodynamischen Modells für Zink, Blei und Cadmium in salinaren Lösungen, GRS-Bericht 219, Abschlussbericht zu einem aus Mitteln des Bundesministeriums für Bildung und Forschung (BMBF) geförderten Vorhaben, Fördernummer 02 C 0710, 442 Seiten.
- [HAG/MOO2005] Hagemann, S., Moog, H., Herbert, H.-J., Erich A. (2005): Rückhaltung und thermodynamisch Modellierung von Iod und Selen in hochsalinaren Lösungen, GRS-Bericht 245, Abschlussbericht zu einem aus Mitteln des Bundesministeriums für Wirtschaft und Technologie (BMWA) geförderten Vorhaben, Fördernummer 02 E 9440 6, 174 Seiten.

[HAG/SCH2008] Hagemann, S., Scharge, T., Willms, T. (2008): Entwicklung einer thermodynamischen Datenbasis für Arsen, Chrom, Kobalt, Kupfer, Mangan, Nickel und Quecksilber, GRS-Bericht 244, Abschlussbericht zu einem aus Mitteln des Bundesministeriums für Bildung und Forschung (BMBF) geförderten Vorhaben, Fördernummer 02 C 0983, 275 Seiten.

10.7.6 Literatur zu Kapitel 8.7

[ANT/BID1990] Anthony, J.W., Bideaux, R.A., Bladh, K.W. & and Nichols, M.C., Handbook of Mineralogy, Mineral Data Publishing, Tucson Arizona, USA, by permission of the Mineralogical Society of America, (1990),
<http://www.minsocam.org/MSA/Handbook/>.

[APP/NEI1990] Apps, J.A. & Neil, J.M., Solubilities of aluminum hydroxides and oxyhydroxides in alkaline solutions, in Melchior, D.C. & Bassett, R.L. (Eds.), Chemical Modeling of Aqueous Systems II, ACS Symposium Series 416, American Chemical Society, Washington DC, (1990), 414-428.

[ATK/BEN1992] Atkins, M., Bennet, D.G., Dawes, A.C., Glasser, F.P., Kindness, A. & Read, D., A Thermodynamic model for blended cements, Cement and Concrete Research 22, (1992), 497-502.

[ATK/GLA1991] Atkins, M.; Glasser, F.P., Kindness, A., Macphee, D.E., Solubility data for cement hydrate phases (25 °C), DOE report No. DoE/HMIP/RR/91/032, University of Aberdeen, (1991), zitiert in [ATK/BEN1992].

[ATK/GLA1992] Atkins, M. & Glasser, F.P., Application of portland cement-based materials to radioactive waste immobilization, Waste Management 12, (1992), 105-131.

[ATK/GLA1992b] Atkins, M., Glasser, F.P. & Kindness, A., Cement hydrate phases: Solubility at 25 °C, Cement and Concrete Research 22, (1992), 241-246.

[ATK/MAC1991] Atkins, M., Macphee, D., Kindness, A. & Glasser, F.P., Solubility properties of ternary and quaternary compounds in the CaO-Al₂O₃-SO₃-H₂O system, Cement and Concrete Research 21, (1991), 991-998.

- [ATK/GOU1987] Atkinson, A., Goult, D.J. and Knights, C.F., Aqueous chemistry and thermodynamic modelling of CaO-SiO₂-H₂O gels, UKAEA Report, AERE R 12548, (1987).
- [AYO/CHI1998] Ayora, C., Chinchón, S., Aguado, A & Guirado, F., Weathering of iron sulfides and concrete alteration: Thermodynamical model and observation in dams from Central Pyrenees, Spain, Cement and Concrete Research 28/9, (1998), 1223-1235.
- [BAR2008] Mineralogy Database, <http://webmineral.com>, Status vom 07.2008.
- [BAU/KEL2004] Baur, I., Keller, P., Mavrocordatos, D., Wehrli, B. & Johnson, A.C., Dissolution-precipitation of ettringite, monosulfate, and calcium silicate hydrate, Cement and Concrete Research 34, (2004), 341-348.
- [BEN1998] Bensted, J., Chapter 14: Special cements, in: Hewlett, P.C., Lea's chemistry of cement and concrete, 4th edition, Edward Arnold Publishers Ltd., London, UK, (1998), 779-835.
- [BEN/REA1992] Bennet, D.G., Read, D., Atkins, M. & Glasser, F.P., A Thermodynamic model for blended cements. II: Cementhydrate phases; thermodynamic values and modelling studies, Journal of Nuclear Materials 190, (1992), 315-325.
- [BER1990] Berner, U., A thermodynamic description of the evolution of pore water chemistry and uranium speciation during the degradation of cement, PSI Bericht Nr. 62, Paul Scherrer Institut, Villigen, CH, (1990).
- [BIR/GLA1998] Birnin-Yauri, U. A. & Glasser, F.P., Friedel's salt, Ca₂Al(OH)₆(Cl,OH)·2H₂O: Its solid solutions and their role in chloride binding, Cement and Concrete Research 28/12, (1998), 1713-1723.
- [BIS/BRI1978] Bish, D.L. & Brindley, G.W., Deweylites, mixtures of poorly crystalline hydrous serpentine and talc-like minerals, Mineralogical Magazine 42, (1978), 75-79.
- [BON1992] Bonen, D., Composition and appearance of magnesium silicate hydrate and its relation to deterioration of cement-based materials, Journal of the American Ceramic Society 75, (1992), 2904-2906.

- [BOT/BRO2003] Bothe Jr., J.V. & Brown, P.W., PhreeqC modeling of Friedel's salt equilibria at 23 ± 1 °C, *Cement and Concrete Research* 34, (2003), 1057-1063.
- [BRE/GLA2005] Drew, B.R.M & Glasser, F.P., Synthesis and characterisation of magnesium silicate hydrate gels, *Cement and Concrete Research* 35, (2005), 85-98.
- [BRI/BIS1977] Brindley, G.W., Bish, D.L. & Wan, H.M., The nature of kerolite, its relation to talc and stevensite, *Mineralogical Magazine* 41, (1977), 443-452.
- [BYN/STO1997] Bynum, R.V., Stockmann, C., Wang, Y., Peterson, A., Krumhansel, J., Nowak, E.J., Cotton, J., Patchet, S.J. & Chu, M.S.Y., Implementation of chemical controls through a backfill systems for the Waste Isolation Plant (WIPP), ICEM '97, The Sixth International Conference on Radioactive Waste Management And Environmental Remediation, Singapore, October 12-16, (1997), 1-9.
- [CAR1958] Carlson, E.T., The system lime-alumina-water at 1 °C, *Journal of Research of the National Bureau of Standards* 61, (1958), 1-11.
- [CAR/BER1960] E.T. Carlson, H.A. Berman, Some observations on the calcium aluminate carbonate hydrates, *Journal of Research of the National Bureau of Standards* 64, (1960), 333-341.
- [CHE/THO2004] Chen, J.J. Thomas, J.J, Taylor, H.F.W. & Jennings, H.M., Solubility and structure of calcium silicate hydrate, *Cement and Concrete Research* 34, (2004), 1499-1519.
- [CLO/MEI1997] Clodic, L. & Meike, A., Thermodynamics of calcium silicate hydrates, Report UCRL-ID-132088, Lawrence Livermore National Laboratories, Livermore, California, USA (1997).
- [COL/HUB1956] Cole, W.F. & Huber, H.V., Hydrated magnesium silicates and aluminates formed synthetically and by the action of sea water on concrete, *Silicates industriels* 21, (1956), 75-85.
- [DAM/BIR1994] Damidot, D. & Birnin-Yauri, U. A., Thermodynamic investigation of the CaO-Al₂O₃-CaCl₂-H₂O system at 25 °C and the influence of Na₂O, *Il cemento* 91, (1994), 243-254.

- [DAM/STR1994] Damidot, D., Stronach, S.A., Kindness, A, Atkins, M. & Glasser, F.P., Thermodynamic investigation of the CaO-Al₂O₃-CaCO₃-H₂O closed system at 25 °C and the influence of Na₂O, Cement and Concrete Research 24/3, (1994), 563-572.
- [DAN/EIC1953] J. D'Ans, H. Eick, Das System CaO–Al₂O₃–CaSO₄–H₂O bei 20 °C, Zement-Kalk-Gips 9, (1953), 302–311.
- [EBE/JON1982] Eberl, D.D., Jones, B.F. & Khoury, H.N., Mixed-layered kero-lite/stevensite from the Amargosa desert, Nevada, Clays and Clay Minerals 30/5, (1982), 321-326.
- [FLE1972] Fleischer, P., Sepiolite associated with Miocene diatomite, Santa Cruz basin, California, American Mineralogist 57, (1972), 903-913.
- [FUJ/KON1981] Fujii, K. and Kondo, W., Heterogeneous equilibrium of calcium silicate hydrate in water at 30 °C, Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions 2, (1981), 645-651.
- [FUJ/KON1983] Fujii, K. and Kondo, W., Communications of the American Ceramic Society: Estimation of Thermochemical Data for Calcium Silicate Hydrate (C-S-H), Journal of the American Ceramic Society 66/12, (1983), C220-C221.
- [GAL/FER1982] Galan, E. & Ferrero, A., Palygorskit-sepiolite clays of Lebrija, Southern Spain, Clays and Clay Minerals 30/3, (1982), 191-199.
- [GAR/JEN1987] Gartner, E.M. & Jennings, H.M., Thermodynamics of calcium silicate hydrates and their solutions, Journal of the American Ceramic Society 70/10, (1987), 743-749.
- [GHO1983] Ghosh, S.N., Advances in cement technology, Pergamon Press, Oxford, UK (1983).
- [GLA/KIN1999] Glasser, F.P., Kindness, A, & Stronach, S.A., Stability and solubility relationships in AFm-Phases, Part I: Chloride, sulfate and hydroxide, Cement and Concrete Research, 29, (1999), 861-866.

- [GLA/MAC1988] Glasser, F.P., Macphee, D.E. & Lachowski, E.E., Modelling approach to the prediction of equilibrium phase distribution in slag-cement blends and their solubility properties, Materials Research Society Symposium Proceeding 112, (1988), 3-12.
- [GLA/TYR1998] Glasser, F.P., Tyrer, M., Quillin, K., Ross, D., Pedersen, J., Goldthorpe, K., Bennett, D. & Atkins, M., The Chemistry of Blended cements and Backfills Intended for Use in Radioactive Waste Disposal, R&D Technical Report P98, Environment Agency, Almondsbury, Bristol, UK, (1998).
- [GOU/SCH1996] Gougar, M.L.D., Scheets, B.E. & Roy, D.M., Ettringite and C-S-H Portland cement phases for waste ion immobilization: A review, Waste Management 16/4, (1996), 295-303.
- [GUN/ARN2000] Gunnarsson, I. & Arnórsson, S., Amorphous silica solubility and the thermodynamic properties of H_4SiO_4 in the range of 0° to 350 °C at psat, Geochimica et Cosmochimica Acta, 64/13, (2000), 2295-2307.
- [GUN/ARN2005] Gunnarson, I., Arnórsson, S. & Jacobsson, S., Precipitation of poorly crystalline antigorite under hydrothermal conditions, Geochimica et Cosmochimica Acta, 69/11, (2005), 2813-2828.
- [HAM/BAL1981] Hampson, C.J. and J.E.Bailey, On the structure of some precipitated calcium alumino-sulphate hydrates, Journal of Materials Science, 17, (1982), 3341-3346.
- [HAR/MAN2002] Harris, A.W., Manning, M.C., Tearle, W.M. and Tweed, C.J., Testing of models of the dissolution of cements - leaching of synthetic CSH gels, Cement and Concrete Research 32/5, (2002), 731-746.
- [HAR/MOL1984] Harvie, C.E., Møller, N. & Weare, J.H., The prediction of mineral solubilities in natural waters: The Na-K-Mg-Ca-H-Cl-SO₄-OH-HCO₃-CO₃-CO₂-H₂O system to high ionic strength at 25 °C, Geochimica et Cosmochimica Acta 48, (1984), 723-751.
- [HAT/SAC1965] Hathaway, J.C. & Sachs, P.L., Sepiolite and clinoptilolite from the Mid-Atlantic Ridge, The American Mineralogist, 50, (1965), 852-866.

- [HAY/STO1984] Sepiolite in the Amboseli basin of Kenya: A new interpretation, in: A. Singer and E. Galan (Edit.), Elsevier's "Developments in Sedimentology" Series, Sepiolite-Palygorskite 37, (1984), 125-136.
- [HEM/ROB1990] HEM, J.D. & Roberson, C.E., Aluminum hydrolysis reactions and products in mildly acidic aqueous systems, in Melchior, D.C. & Bassett, R.L. (Eds.), Chemical Modeling of Aqueous Systems II, ACS Symposium Series 416, American Chemical Society, Washington DC, (1990), 429-446.
- [HEW1998] Hewlett, P.C., Lea's chemistry of cement and concrete, 4th edition, Edward Arnold Publishers Ltd., London, UK, (1998).
- [HOB2001] Hobbs, M., Solubilities and ion exchange properties of solid solutions between the OH, Cl and CO₃ end members of the monocalcium aluminate hydrates, PhD-Thesis, University of Waterloo, Canada, (2001).
- [HÖG2001] Höglund, L.O., Project SAFE - Modelling of long-term concrete degradation processes in the Swedish SFR repository, SKB R-01-08, Svensk Kärnbränslehantering AB, Stockholm, S, (2001).
- [HON/GLA1999] Hong, S.-Y. & Glasser, F.P., Alkali binding in cement phases. Part I. The C-S-H phases, Cement and Concrete Research 29, (1999), 1893-1903.
- [HON/GLA2002] Hong, S.-Y. & Glasser, F.P., Alkali sorption by C-S-H and C-A-S-H gels. Part II. Role of alumina, Cement and Concrete Research 32, (2002), 1101-1111.
- [HUM/BER2002] Hummel, W., Berner, U., Curti, E., Pearson, F.J. & Thoenen, T. (2002): Nagra/PSI Chemical thermodynamic data base 01/01, Nagra NTB 02 16, Nagra, Wettingen, CH, (2002).
- [JAP/GLA1991] Jappy, T.G. & Glasser, F.P., Synthesis and stability of silica-substituted hydrogarnet Ca₃Al₂Si₃-xxO₁₂-4x(OH)_{4x}, Advances in Cement Research 4, (1991), 1-8.
- [JEN1986] Jennings, H.M., Aqueous solubility relationship for two types of calcium silicate hydrate, Journal of the American Ceramic Society 69/8, (1986), 614-618.

- [JON1939] Jones, F.E., The quaternary system CaO–Al₂O₃–CaSO₄–H₂O at 25 °C, Transactions of the Faraday Society, 35, (1939), 1484-1510.
- [JON1944] Jones, F.E., The quaternary system CaO–Al₂O₃–CaSO₄–H₂O at 25 °C, Equilibria with crystalline Al₂O₃·3H₂O, alumina gel and solid solutions, Journal of Physical Chemistry 48, (1944), 311–350.
- [KIE/SCH2002] Kienzler, B., Schlieker, M., Schüßler, W., Metz, V., Hentschel, D., Nies, C., Kerner, N., Seither, A., Meyer, H. & Bracke, G., Langzeit Auslaug- und Korrosionsexperimenten an zementierten 1:1 Gebinden in der Schachanlage Asse – Probennahme und Auswertung 2001, Wissenschaftliche Berichte, FZKA 6716, Forschungszentrum Karlsruhe, Karlsruhe, Deutschland, (2002).
- [KIE/SCH2004] Kienzler, B., Schlieker, Bauer, A., Metz, V. & Meyer, H., Langzeit Auslaug- und Korrosionsexperimenten an zementierten 1:1 Gebinden in der Schachanlage Asse – Probennahme und Auswertung 2003, Wissenschaftliche Berichte, FZKA 7059, Forschungszentrum Karlsruhe, Karlsruhe, Deutschland, (2004).
- [KLO/WHA2002] Klopogge, J.T., Wharton, D., Hickey, L. & Frost, R.L., Infrared and Raman study of interlayer anions CO₃²⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻ and ClO₄⁻ in Mg/Al-hydroxalite, American Mineralogist, 87, (2002), 623-629.
- [KÖH/HEI2006] Köhler, S., heinz, D. & Urbonas, L., Effect of ettringite on thaumasite formation, Cement and Concrete Research 36, (2006), 697-706.
- [KUL2002] Kulik, D. (2002): GEMS-PSI 2.0, PSI, Villigen, Schweiz, verfügbar unter: <http://gems.web.psi.ch/>.
- [LAG2001] Lagerblad, B., Leaching performance of concrete based on studies of samples from old concrete constructions, Technical Report TR-01-27, Svensk Kärnbränslehantering AB, Stockholm, Sweden, (2001).
- [LAW1998] Lawrence, C.D., Chapter 4: The constitution and specification of portland cements, in: Hewlett, P.C., Lea's chemistry of cement and concrete, 4th edition, Edward Arnold Publishers Ltd., London, UK, (1998), 131-194.

- [LEA1956] Lea, F.M., *The Chemistry of Cement and Concrete*, Revised Edition of Lea and Desch, Edward Arnold Publishers Ltd., London, UK, (1956).
- [LEE/ROY1995] Lee, J.H., Roy, D.M., Mann, B. & Stahl, D., Integrated approach to modelling long-term durability of concrete engineered barriers in LLRW disposal facility, *Materials Research Society Symposium Proceeding 353*, (1995), 881 – 889.
- [LEV/AMR1994] Levy, D.B. & Amrhein, C., The coprecipitation of Mg and Si with calcium carbonate, *Proceedings of the Goldsmith Conference*, Edingurgh, UK, (1994), 523-524.
- [LOC2000] Locher, F.W. *Zement – Grundlagen der Herstellung und Verwendung*, Verlag Bau und Technik, Düsseldorf, D, (2000).
- [LOT/LES2008] Lothenbach, B., Le Spout, G., Galluci, E. & Scrivener, K., Influence of limestone on the hydration of Portland cements, *Cement and Concrete Research* 38, (2008), 848-860.
- [LOT/WIE2006] Lothenbach, B. & Wieland, E., A thermodynamic approach to the hydration of sulphate-resisting Portland cement, *Waste Management* 26, (2006), 706-719.
- [LOT/WIN2006] Lothenbach, B. & Winnefeld, F., Thermodynamic modelling of hydration of Portland cement, *Cement and Concrete Research* 36, (2006), 209-226.
- [MAC/BAR2004] Macphee, D.E. & Barnett, S.J., Solution properties of solids in the ettringite-thaumasite solid solution series, *Cement and Concrete Research* 34, (2004), 1591-1598.
- [MAC/GLA1996] Macphee, D.R.E. & Glasser F.P., A modelling approach to the prediction of pore fluid alkalinity in concrete, In Shayan, A., Gieré, R. & Stille, P. (eds.): *Alkali reaction in Concrete. Energy, Waste, and the Environment: a Geochemical Perspective*, Geological Society, London, Special Publications 236, (1996), 792-796.
- [MAT2007] Matschei, T., *Thermodynamics of Cement Hydration*, PhD Thesis, University of Aberdeen, Aberdeen, UK, (2007).

- [MAT/LOT2007] Matschei, T., Lothenbach, B. & Glasser, F.P., The AFm-Phase in Portland cement, *Cement and Concrete Research*, 37, (2007), 118–130.
- [MUM/ROY1956] Mumpton, F.A. & Roy, R., New data on sepiolite and attapulgite, *Clays and Clay Minerals*, 65, (1956), 136-143.
- [MEI/ONO1994] Meike, A., Onofrei, M, Bruton, C.J & Viani, B.E., Progress in understanding the structure and thermodynamics of calcium silicate hydrates, International high-level radioactive waste management conference, Las Vegas, NV (United States), 22-26 May 1994.
- [MYE/TRA1998] Myeni, S.C.B., Traina, S.J. & Logan, T.J, Ettringite solubility and geochemistry of the $\text{Ca}(\text{OH})_2\text{-Al}_2(\text{SO}_4)_3\text{-H}_2\text{O}$ system at 1 atm pressure and 298 K, *Chemical Geology* 148, (1998), 1-19.
- [NAC/MOS1935] Nacken, R. & Mosebach, R. (1935): Untersuchungen am System $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* 225, 289-301.
- [NAC/MOS1936a] Nacken, R. & Mosebach, R. (1936): Untersuchungen am am Dreistoffsystem $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$. II. Die CaO -reichen Systeme, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* 227, 328-336.
- [NAC/MOS1936b] Nacken, R. & Mosebach, R. (1936): Untersuchungen an den Vierstoffsystemen $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-CaCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ und $\text{CaO-SiO}_2\text{-CaCl}_2\text{-H}_2\text{O}$, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* 228, 19-27.
- [NEA1993] Neall, F.B., Addition of the berner cement degradation model – consideration of the existing experimental and thermodynamic data, PSI-Bericht TM-41-93-04, Paul Scherrer Institut, Villigen, CH, 1993.
- [ODL1998] Odler, I., Chapter 6: Hydration, setting and hardening of portland cement, in: Hewlett, P.C., *Lea's chemistry of cement and concrete*, 4th edition, Edward Arnold Publishers Ltd., London, UK, (1998), 241-298.
- [ONOWAD2007] Ono, H. & Wada, S,I., Properties of layer silicates formed from $\text{MgO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ mixtures at 25 °C, *J. Fac. Agr., Kyushu University*, 52/1, (2007), 159-162.

- [PAP/KRU2000] Papenguth H.W., Krumhansl, J.L., Bynum, R.V., Wang, Y., Kelly, J.W., Anderson, H. & Nowak, E.J., Status of research on magnesium oxide backfill, International Workshop on the Uses of backfill in Nuclear Waste repositories, Carlsbad, USA, (1988).
- [PER2003] Pertlik, F., Bibliography of hibschite, a hydrogarnet of grossular type, *GeoLines* 15, (2003), 113-119.
- [PER/PAL1999] Perkins, R.B. & Palmer, C.D., Solubility of ettringite ($\text{Ca}_6[\text{Al}(\text{OH})_6]_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 26\text{H}_2\text{O}$) at 5-75 °C, *Geochimica et Cosmochimica Acta* 63, (1999), 1969-1980.
- [PER/TAY1959] Percival, A. & Taylor, H.F.W., Monocalcium aluminate hydrate in the system $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$ at 21 °C, *Journal of the Chemical Society*, notes 526, (1959), 2629-2631.
- [PIT1991] Pitzer, K.S., Ion interaction approach: Theory and data correlation, in: *Activity coefficients in electrolyte solutions*, 2nd Edition, (Pitzer, K.S., ed.) CRC Press, (1991), 75-153.
- [POE/KUZ1990] Poellmann, H. & Kuzel, H.J., Solid solutions of ettringite, Part I: Incorporation of OH^- and CO_3^{2-} in $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$, *Cement and Concrete Research*, 20, (1990), 941-947.
- [RAK/BEA2004] Raki, L., Beaudoin, J.J. & Mitchell, L., Layered double hydroxide-like materials: nanocomposites for use in concrete, *Cement and Concrete Research* 34/9, (2004), 1717-1724.
- [REA1990] Reardon, E.J. (1990): An ion interaction model for the determination of chemical equilibria in cement/water systems, *Cement and Concrete Research* 20, 157-192.
- [REA1992] Reardon, E.J., Problems and approaches to the prediction of the chemical composition in cement/water systems, *Waste Management* 12, (1992), 221-239.
- [REH1983] Rehsi, S.S., Magnesium oxide in Portland cement, in: Ghosh, S.N. (Edit.), *Advances in Cement Technology*, Pergamon Press, Oxford, (1983), 467-483.

- [REN/RAP2000] Renaudin, G., Rapin, J.-P., Humbert B. & François, M., Thermal behaviour of the nitrated AFm phase $\text{Ca}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{12}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ and structure determination of the intermediate hydrate $\text{Ca}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{12}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, *Cement and Concrete Research*, 30, (2000), 307–314.
- [REV/ADE1997] Revertegat, E., Adenot, F., Richet, C., Wu, L., Glasser, F.P., Damidot, D. & Stronach, S.A., Theoretical and experimental study of degradation mechanisms of cement in the repository environment, Final Report, EUR 17642, European Commission, (1997).
- [RIC/GRO1993] Richardson, I.G. & Groves, G.W., The incorporation of minor and trace elements in calcium silicate hydrate (CSH) gel in hardened cement paste, *Cement and Concrete Research* 23, (1993), 131-138.
- [ROL/ERV1940] Roller, P.S. and Ervin, G., Jr., The system calcium-silica-water at 30°. The association of silicate ion in dilute alkaline solution, *Journal of the American Chemical Society* 62/3, (1940), 461-471.
- [SAT1988] Satava, V., Stanovení standardní slučovací gibbovy energie, entalpie a absolutní entropie hydratovaných sulfo- a karboaluminátů vápenatých (Determination of standard Gibbs energy of formation enthalpy of formation and absolute entropy of hydrated calcium sulfoaluminates and carboaluminates), *Silikaty* 32, (1988), 203-208.
- [SIF/WEY1962] Siffert, B. & Wey, R., Synthèse d'une sépiolite à température ordinaire, *C.R. Acad. Sci., Paris*, 254, (1962), 1460-1462.
- [SOL2007] Soler, J.M., Thermodynamic Description of the solubility of C-S-H gels in hydrated Portland cement, Working Report 2007-88, POSIVA OY, Olkiluoto, Finland, (2007).
- [SOU/PER2000] Soudée, E. & Péra, J., Mechanism of setting reaction in magnesia-phosphate cements, *Cement and Concrete Research* 30, (2000), 315-321.
- [SPE/MAJ1971] Speakman, K. & Majumdar, A.J., Synthetic 'deweylite', *Mineralogical Magazine* 38, (1971), 225-34.

- [STO1988] Stoessel, R.K., 25 °C and 1 atm dissolution experiments of sepiolite and kerolite, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 52, (1988), 365-374.
- [STR/GLA1997] Stronach, S.A. & Flasser, F.P., Modelling the impact of abundant geochemical components on phase stability and solubility of the CaO-SiO₂-H₂O system at 25 °C: Na⁺, K⁺, SO₄²⁻, Cl⁻ and CO₃²⁻, *Advances in Cement Research* 9, (1997), 167-181.
- [SUZ/NIS1985] Suzuki, K., Nishikawa, T. and Ito, S., Formation and carbonation of C-S-H in water, *Cement and Concrete Research* 15/2, (1985), 213-224.
- [TAY1950] Taylor, H.F.W., Hydrated calcium silicates. Part I. Compound formation at ordinary temperature, *Journal of the Chemical Society* 726, (1950), 3682-3690.
- [TAY1964] Taylor, H.W.F., *The Chemistry of Cement*, Volume I, Academic Press, London, UK, (1964).
- [TAY1975] Taylor, G.F., The occurrence of monohydrocalcite in two small lakes in the South-East of Soth Australia, *American Mineralogist* 60, (1975), 690-697.
- [TAY1997] Taylor, H.F.W., *Cement chemistry*, 2nd Edition, Thomas Telford Publishing, London, UK, (1997).
- [TEM/OKA1998] Temuujin, J., Okada, K. & MacKenzie, K.J.D., Formation of layered magnesium silicate during the ageing of magnesium hydroxide-silica mixtures, *J. Am. Ceram. Soc.* 81/3, (1998), 754-756.
- [TUR1964] Turriziani, R., The calcium aluminate hydrates and related compounds, In Taylor, H.W.F., *The Chemistry of Cement*, Volume I, Academic Press, London, UK (1964).
- [VID/POZ1991] de Vidales, J.L.M. Pozo, M., Alia, J.M., Garcia-Navarro, F. & Rull, F., Kerolite–stevensite mixed-layers from the Madrid basin, Central Spain, *Clay Minerals* 26, (1991), 329-342.
- [WAL/SAV2007] Walker, C.S., Savage, D., Tyrer, M. and Ragnarsdottir, K.V., Non-ideal solid solution aqueous solution modeling of synthetic calcium silicate hydrate, *Cement and Concrete Research* 37/4, (2007), 502-511.

[WAR/REA1994] Warren, C.J. & Reardon, E.J., The solubility of ettringite at 25 °C, *Cement and Concrete Research* 24, (1994), 1515-1524.

[WEL/CLA1943] Wells, L.S., Clarke, W.F. & McMurdie, H.F., Study of the system CaO–Al₂O₃–H₂O at temperatures of 21° and 90 °C, *Journal of Research of the National Bureau of Standards*, (1943), 367–407.

[WOL/MAC1968] Wollast, R., Mackenzie, F.T. & Bricker, O.P., *The American Mineralogist*, 53, (1968), 1645-1622.

[ZHA/ZHO1980] Zhang, F., Zhou, Z. & Lou, Z., Solubility product and stability of ettringite, *Proceedings of the 7th Intern. Congress on the Chemistry of Cements Vol. II*, (1980), 88–93.

10.7.7 Literatur zu Kapitel 8.8

[LAN/RIE1985] Langmuir, D., Riese, A. C., The thermodynamic properties of radium, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 49, (1985), 1593-1601.

[LIN/UND1918] Lind, S. C., Underwood, J. E., Whittemore, C. F., The solubility of pure radium sulfate, *J. Am. Chem. Soc.*, 40, (1918), 465-472.

[LOW1985] Lowson, R. T., The thermochemistry of radium, *Thermochim. Acta*, 91, (1985), 185-212.

[NIK/ERB1932] Nikitin, B., Erbacher, O., An article on the validity of mass effect laws. I The solubility from radium sulphate in sulphuric acid and potassium sulphate solutions., *Z. Phys. Chem. A*, 158(3-4), (1932), 231-236.

[NIK/TOL1933] Nikitin, B., Tolmatscheff, P., Article on the validity of mass effect law. II. Quantitative determination of solubility of radium-sulfate in sodium-sulfate solutions and in water., *Z. Phys. Chem. A*, 167(4), (1933), 260-272.

[PAI/KOR1998] Paige, C. R., Kornicker, W. A., Hileman, O. E., Snodgrass, W. J., Solution equilibria for uranium ore processing: The BaSO₄-H₂SO₄-H₂O system and the RaSO₄-H₂SO₄-H₂O system, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 62(1), (1998), 15-23.

[PAR/WAG1971] Parker, V. B., Wagman, D. D., Evans, W. H., Selected values of chemical thermodynamic properties. Tables for the alkaline earth elements (elements 92 through 97 in the standard order of arrangement), NBS technical report TN-270-6, (1971), Washington D.C.

[PHI/HAL1988] Phillips, S. L., Hale, F. V., Silvester, L. F., Siegel, M. D., Thermodynamic tables for nuclear waste isolation. Aqueous solutions database, Vol. 1, Lawrence Berkeley Laboratory, LBL-Report 22860, Berkeley, CA (USA), 1988.

[RIE1982] Riese, A. C., Adsorption of radium and thorium onto quartz and kaolinite: A comparison of solution/surface equilibria models, Ph.D. thesis, Colorado school of mines, Golden, CO (USA), 1982.

[SCH2002] Scherbaum, F. J., Thermodynamic database for radium, ANDRA-Report (Projektnr. 008790, part 2), 2002.

[WAG/EVA1982] Wagman, D. D., Evans, W. H., Parker, V. B., Schumm, R. H., Halow, I., Bailey, S. M., Churney, K. L., Nuttall, R. L., The NBS tables of chemical thermodynamic properties - selected values for inorganic and C-1 and C-2 organic substances in SI units, J. Phys. Chem. Ref. Data, 11(S2), (1982), 1-392.

[WIE2006] Wieser, M. E., Atomic weights of the elements 2005 (IUPAC technical report), Pure Appl. Chem., 78(11), (2006), 2051-2066.

10.8 Literatur zu den Kapiteln 8.9 bis 8.13

[ALT/BRE2004] Altmaier, M., Brendler, V., Bosbach, B., Kienzler, B., Marquardt, C., Neck, V., Richter, A., 2004: Sichtung, Zusammenstellung und Bewertung von Daten zur geochemischen Modellierung. Institut für nukleare Entsorgung (INE) Forschungszentrum Karlsruhe, Bericht (erstellt im Auftrag des BfS, Stand 20.09.2004), FZK-INE 002/04, Karlsruhe.

[BAE/MES1976] Baes, C.F.Jr., Mesmer, R.E., *The Hydrolysis of Cations*, Wiley-Interscience, New York, (1976), 489 pp.

[BOU1971] in *Tagungsbericht 3. Int. Pa-Konf.* (ed. h.-J. Born), Schloss Elmau, 15-18 April 1969, Report BMBW-FBK 71-17 (1971), Beitrager Nr. 26.

- [BRE/ALT2007] Brendebach, B., Altmaier, M., Rothe, J., Neck, V., Denecke, M.A., *Inorg. Chem*, 46 (2008), 541.
- [BRO/SYL1987] Brown, P.L., Sylva; R.N., Unified theory of metal ion complex formation constants, *J. Chem. Res.* (1987), Paper E/129/86, 0110.
- [BRO/WAN1987] Brown, P.L., Wanner, H., Predicted formation constants using the unified theory of metal ion complexation; OECD, NEA, Paris, (1987).
- [BYR/SHO1996] Byrne, R.H., Sholkovitz, E.R., Marine Chemistry and Geochemistry of the Lanthanides, Ch. 158, *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, Gschneidner Jr., K.A., Eyring, L., Eds., Elsevier, Amsterdam, vol.23, (1996), pp. 497-593.
- [CIA1980] Ciavatta, L., The specific interaction theory in evaluating ionic equilibria, *Ann. Chim. (Rome)*, 70, (1980), 551-567.
- [CIA1980] Ciavatta, L., The specific interaction theory in evaluating ionic equilibria, *Ann. Chim. (Rome)*, 70 (1980) 551-567.
- [COX/WAG1989] Cox, J.D., Wagmann, D.D., Medvedev, V.A., *CODATA Key Values for Thermodynamics*, Hemisphere Publ. Corp., New York, (1989), 271 p.
- [FAN/KIM1995] Fanghänel, Th. Kim, J.-I., Klenze, R. Kato. 1995, Y. J. *Alloys and Comp.* 225,308-31 1.
- [FAN/KIM1998] Fanghänel, Th., Kim, J.I., Spectroscopic evaluation of thermodynamics of trivalent actinides in brines, *J. Alloys Comp.*, 271-273, (1998), 728-737.
- [FAN/KÖN1999] Fanghänel, Th., Könnecke, Th., Weger, H.T., Paviet-Hartmann, P., Neck, V., Kim, J.I., Thermodynamics of Cm(III) in concentrated salt solutions: Carbonate complexation in NaCl solution at 25 °C, *J. Solution Chem.*, 28, (1999), 447-462.
- [FEL/RAI1990] Felmy, A.R., Rai, D., Fulton, R.W., The Solubility of AmOHCO₃(c) and the aqueous thermodynamics of the system Na⁺-Am³⁺-HCO₃⁻-CO₃²⁻-OH⁻-H₂O, *Radi-ochim. Acta*, 50, (1990), 193-204.

- [FOU/PER2004] Fourest, B.; Perrone, J.; Tarapcik, P.; Giffaut, E. The hydrolysis of protactinium(V) studied by capillary diffusion. *Journal of Solution Chemistry* (2004), 33 (8), 957-973.
- [FRI/HIN1954] Fried, S., Hindman, J.C., The +4 oxidation state of protactinium in aqueous solution, *J. Am. Chem. Soc.* (1954), 76(19), 4863-4864.
- [FUG/OET1976] Fuger, J., Oetting, F.L., *The chemical thermodynamics of actinide elements and compounds: Part 2. The actinide aqueous ions*, International Atomic Energy Agency, Vienna, (1976), 65 pp.
- [GOR/FEI2008] Gorman-Lewis, D., Fein, J.B., Burns, P.C., Szymanowski, J.E.S., Converse, J., Solubility measurements of the uranyl oxide hydrate phases metaschoepite, compreignacite, Na-compreignacite, bequerelite, and clarkeite, *J. Chem. Thermodynamics*, 40, (2008), 980-990.
- [GRE/FUG1992] Grenthe, I., Fuger, J., Konings, R.J.M., Lemire, R.J., Muller, A.B., Nguyen-Trung, C., Wanner, H., *Chemical Thermodynamics of Uranium*, Wanner, H., Forest, I., OECD/NEA Data Bank, Eds., vol. 1. of *Chemical Thermodynamics*, Elsevier, Amsterdam, (1992), 715 pp.
- [GUI/DES1971] Guillaumont R., Desire B., and Galin M. Première constante d'hydrolyse des lanthanides. *Radiochem. Radioanal. Lett.*, 8, (1971), 189-198.
- [GUI/FAN2003] Guillaumont, R., Fanghänel, T., Fuger, J., Grenthe, I., Neck, V., Palmer, D. A., Rand, M. H., *Update on the chemical thermodynamics of uranium, neptunium, plutonium, americium and technetium.*, Elsevier, Amsterdam, (2003), 960 pp.
- [GUI/FAN2003] Guillaumont, R., Fanghänel, Th., Fuger, J., Grenthe, I., Neck, V., Palmer, D.A., Rand, M.H., Update on the Chemical Thermodynamics of Uranium, Neptunium, Plutonium, Americium and Technetium, Mompean, F.J., Domenech-Orti, C., Ben Said, K., OECD/NEA Data Bank, Eds., vol. 5 of *Chemical Thermodynamics*, Elsevier, Amsterdam, (2003), 970 pp.
- [GUI1966] Guillaumont, R., Contribution to Study of Ionic Species of Protactinium in Aqueous Solutions. *Rev. Chim. Miner.* (1966), 3(2), 339-373.

- [HAA/SHO1995] Haas, J. R., Shock, E. L.; Sassani, D. C., Rare-Earth Elements in Hydrothermal Systems - Estimates of Standard Partial Molal Thermodynamic Properties of Aqueous Complexes of the Rare-Earth Elements at High-Pressures and Temperatures, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 59 (21), (1995), 4329-4350.
- [HAR/MØL1984] Harvie, C.E., Møller, N., Weare, J.H., 1984: The prediction of mineral solubilities in natural waters: Na-K-Mg-Ca-H-Cl-SO₄-OH-HCO₃-CO₃-CO₂-H₂O system to high ionic strengths at 25 °C. *Geochim. Cosmochim. Acta* 48, 723-751
- [HAR/WEA1980] Harvie, C.E., Møller, N., Weare, J.H., 1980: The prediction of mineral solubilities in natural waters: The Na-K-Mg-Ca-Cl-SO₄- H₂O system from zero to high concentrations at 25 °C. *Geochim. Cosmochim. Acta* 44, 981.
- [HEM1982] Hemingway, B.S., Thermodynamic properties of selected uranium compounds at 298.15 K and 1 bar and at higher temperatures - Preliminary models for the origin of coffinite deposits, USGS Open-File Report 82-619, 1982, 90 pp.
- [HES/XIA2004] Hess, N.J., Xia, Y.X., Rai, D., Conradson, S.D., 2004. Thermodynamic model for the solubility of TcO₂·xH₂O(am) in the aqueous Tc(IV)-Na⁺-Cl⁻-H⁺-OH⁻-H₂O system. *J. Sol. Chem.* 33, 199-226.
- [HUM/BER2002] Hummel, W., Berner, U., Curti, E., Pearson, F.J., Thoenen, T., *Nagra/PSI Chemical Thermodynamic Data Base 01/01*, Universal Publishers, Parkland, Florida, (2002).
- [JON/OLI2004a] Jones, F., Oliviera, A., Parkinson, G. M., Rohl, A. L., Stanley, A., Upson, T., The effect of calcium ions on the precipitation of barium sulphate 1: calcium ions in the absence of organic additives, *J. Cryst. Growth*, 262, (2004), 562-580.
- [KIP/POW1974] Kipton, H.; Powell, J., Entropy Titrations - Reassessment of Data for Reaction of Sulfate Ion with Trivalent Lanthanoid Ions, *Journal of the Chemical Society-Dalton Transactions*, 10, (1974), 1108-1112.
- [KOE/FAN1997] Könnecke, T., Fanghänel, T., Kim, J.I., 1997. Thermodynamics of trivalent actinides in concentrated electrolyte solutions: Modelling the chloride complexation of Cm(III). *Radiochimica Acta* 76, 131-135.

- [KOE/PAV1999] Könnecke, Th., Paviet-Hartmann, P., Fanghänel, Th., Kim, J.I, Thermodynamics of Cm(III) in Concentrated Electrolyte Solutions: Modelling the Sulfate Complexation of Cm(III), in Vorbereitung, zitiert in: Neck, V., Fanghänel, Th. Kim, J.-I., Aquatische Chemie und thermodynamische Modellierung von trivalenten Actiniden, Wissenschaftliche Berichte FZKA 6110, Forschungszentrum Karlsruhe, Karlsruhe (1998).
- [KÖN/FAN1997] Könnecke, Th., Fanghänel, Th., Kim, J.I., Thermodynamics of trivalent actinides in concentrated electrolyte solutions: Modelling of the chloride complexation of Cm(III), *Radiochim. Acta*, 76, (1997), 131-135.
- [KRA/DEC1979] Kragten, J.; Decnopweever, L. G. Hydroxide Complexes of Lanthanides .2. Samarium(III) in Perchlorate Medium. *Talanta*, 26 (12), (1979), 1105-1109.
- [KUB/HEL2006] Kubatko, K.A., Helean, H., Navrotsky, A., Burns, P.C., Thermodynamics of uranyl minerals: Enthalpies of formation of uranyl oxide hydrates, *Am. Mineral.*, 91, (2006), 658-666.
- [KUM/SER1965] Kumok V. N., Serebrennikov V. V. Stability of rare-earth complexes. *Russ. J. Inorg. Chem.*, 10, (1965), 1095-1098.
- [LAN1978] Langmuir, D., Uranium solution-mineral equilibria at low temperatures with application to sedimentary ore deposits, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 42, (1978), 547-569.
- [LEE/BYR1992] Lee, J. H.; Byrne, R. H., Examination of Comparative Rare-Earth Element Complexation Behavior Using Linear Free-Energy Relationships. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 56 (3), (1992), 1127-1137.
- [LEE/BYR1993] Lee, J. H.; Byrne, R. H., Complexation of trivalent rare earth elements (Ce, Eu, Gd, Tb, Yb) by carbonate ions. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 57 (2), (1993), 295-302.
- [LEM/FUG2001] Lemire, R.J., Fuger, J., Nitsche, H., Potter, P., Rand, M.H., Rydberg, J., Spahiu, K., Sullivan, J.C., Ullmann, W.J., Vitorge, P., Wanner, H.; Chemical Thermodynamics of Neptunium and Plutonium. OECD-NEA Data Bank, Elsevier Science Publ., North-Holland, Amsterdam (2001).

- [LEN/TRU2003] Le Naour, C.; Trubert, D.; Jaussaud, C. Hydrolysis of protactinium(V). II. Equilibrium constants at 40 and 60 degrees C: A solvent extraction study with TTA in the aqueous system Pa(V)/H₂O/H⁺/Na⁺/ClO₄⁻. *Journal of Solution Chemistry* 2003, 32 (6), 489-504.
- [MIL1992] Millero, F. J., Stability constants for the formation of rare earth-inorganic complexes as a function of ionic strength. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 56 (8), (1992), 3123-3132.
- [MIR/AVR1982] Mironov V. E., Avramenko N. I., Koperin A. A., Blokhin V. V., Eike M. Y., Isayev I. D., Thermodynamics of the formation reaction of the monochloride complexes of the rare earth metals in aqueous solutions, *Koord. Khim*, 8, (1982), 636-638.
- [MOE1946] Moeller, T., Observations on the Rare Earths. LV. Hydrolysis Studies upon Yttrium, and Certain Rare Earth(III) Sulfate Solutions at 25°C, *The Journal of Physical Chemistry*, 50 (3), (1946), 242-250.
- [MOL/GEI1996] Moll H., Geipel, G., Matz, W., Bernhard, G., Nitsche, H., Solubility and speciation of (UO₂)₂SiO₄·2H₂O in aqueous systems, *Radiochim. Acta*, 74, (1996), 3-7.
- [MUX/GUI1974] Muxart, R., Guillaumont, R., Complément au Nouveau Traité de Chimie Minérale-2-Protactinium (Masson, Paris, 1974).
- [MYA/KIR2006] Mya, B. F.; Kirby, H. W.; Tananaev, I. G. Protactinium. In *The Chemistry of the Actinides and Transactinide Elements*, 3 ed.; Morss, L. R., Edelstein, N. M., Fuger, J., Katz, J. J., Eds.; Dordrecht, The Netherlands, (2006) pp 161-252.
- [NEC/ALT2009] Neck, V., Altmaier, M., Rabung, T., Lützenkirchen, J., Fanghänel, T., 2009: Thermodynamics of trivalent actinides and neodymium in NaCl, MgCl₂ and CaCl₂ solutions: Solubility, hydrolysis and ternary Ca-M(III)-OH complexes. *Pure Appl. Chem.*, Vol. 81, No. 9, 1555.
- [NEC1997] Neck, V. Kenntnisstand zur aquatischen Chemie und Thermodynamik von pentavalenten Actiniden. Report, FZK-INE 004/97. 1997.

- [NEC2000] Neck, V.: Kenntnisstand zur aquatischen Chemie und Thermodynamik von tetravalenten Actiniden, Wissenschaftlicher Bericht FZK-INE 006/00, Forschungszentrum Karlsruhe, Institut für Nukleare Entsorgung, Eggenstein-Leopoldshafen, 2000.
- [NGU/SIL1992] Nguyen, S.N., Silva, R.J., Weed, H.C., Andrews J.E., Standard Gibbs free energies of formation at the temperature 303.15 K of four uranyl silicates: soddyite, uranophane, sodium boltwoodite, and sodium weeksite, *J. Chem. Thermodynamics*, 24, (1992), 359-376.
- [PAV/FAN1996] PAVIET, P.; FANGHÄNEL, TH.; KLENZE, R.; KIM, J.I. Thermodynamics of curium(III) in concentrated electrolyte solutions: formation of sulfate complexes in NaCl/Na₂SO₄ solutions. *Radiochimica Acta*, 74(1996) S.99-103.
- [PIT/MAY1973] Pitzer, K.S., Mayorga, G. , 1973: Thermodynamics of Electrolytes. 11. Activity and Osmotic Coefficients for Strong Electrolytes with One or Both Ions Univalent; *J. Phys. Chem.* 77, 2300.
- [PIT1991] Pitzer, K.S., Ion interaction approach: Theory and data correlation, in: Activity coefficients in electrolyte solutions (Pitzer, K.S., ed.), Boca Raton, Florida: CRC Press, 1991, pp.75-153.
- [PLY/FAN1998] Plyasunov, A., Fanghanel, T., Grenthe, I., 1988. Estimation of the Pitzer equation parameters for aqueous complexes. A case study for uranium at 298.15 K and 1 atm. *Acta Chemica Scandinavica* 52, 250-260.
- [RAB/ALT2008] Rabung, T., Altmaier, M., Neck, V., Fanghanel, T., 2008. A TRLFS study of Cm(III) hydroxide complexes in alkaline CaCl₂ solutions. *Radiochimica Acta* 96, 551-559.
- [RAI/FEM1997] Rai, D., Felmy, A.R., Sterner, S.M., Moore, D.A., Mason, M.J., Novak, C.F., 1997: The Solubility of Th(IV) and U(IV) Hydrated Oxides in Concentrated NaCl and MgCl₂ Solutions; *Radiochim. Acta* 79, 239.
- [RAN/FUG2008] Rand, M., Fuger, J., Grenthe, I., Neck, V., Rai, D.: Chemical Thermodynamics of Thorium, OECD-NEA Data Bank, OECD Publications, Paris, Frankreich (2008).

- [RAR/RAN1999] Rard, J.A., Rand, M.H., Anderegg, G., Wanner, H., 1999. Chemical Thermodynamics of Technetium. OECD-NEA Data Bank, Elsevier, North-Holland, Amsterdam.
- [RAR/WEB1977] Rard, J.A. ; Weber, H.O. ; Spedding, F.H., 1977: Isopiestic determination of the activity coefficients of some aqueous rare earth electrolyte solutions at 25/sup 0/C. II. The rare earth perchlorates, J. Chem. Eng. Data 22, 187.
- [RAR1996] Rard, J.A., 1996: Isopiestic determination of the osmotic coefficients of Lu-2(SO4)(3)(aq) and H2SO4(aq) at the temperature T=298.15 K, and review and revision of the thermodynamic properties of Lu-2(SO4)(3)(aq) and Lu-2(SO4)(3)center dot 8H(2)O(cr), J. Chem. Thermodyn. 28, 83.
- [ROB1955] Robinson, R.A.: The Osmotic and Activity Coefficients of Aqueous Solutions of Thorium Chloride at 25 °C, J. Am. Chem. Soc. 77,6200 (1955); cited in: Robinson, R.A., Stokes, R.M.: Electrolyte Solutions, Butterworths, London, 1965.
- [ROY/VOG1992] Roy, R.N., Vogel, K.M., Good, C.E., Davis, W.B., Roy, L.N., Johnson, D.A., Felmy, A.R., Pitzer, K.S., 1992: Activity Coefficients in Electrolyte Mixtures: HCl +ThCl4 + H2O for 5 - 55 °C; J. Phys. Chem. 96,11065.
- [RUN/KIM1994] W. Runde, J.I. Kim. Report RCM 0 1094, Technische Universität München (1994).
- [SAW/MAH1993] Sawant, R. M.; Mahajan, M. A.; Chaudhuri, N. K.; Patil, S. K., A Study on the Fluoride Complexes of Plutonium(II), Samarium(II) and Bismuth(II) Using Fluoride Ion-Selective Potentiometry, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry-Articles*, 170 (1), (1993), 197-205.
- [SHE/ZEL1958] Shevtsova, Z. N., Zelova, V. S., Ushakova, L.I., 1958: Nauch. Dokl. Vyssk. Shk. Khim. Tekhnol, 3, 417.
- [SIL/BID1995] Silva, R.J., Bidoglio, G., Rand, M.H., Robouch, P., Wanner, H., Puigdomenech, I., 1995. Chemical Thermodynamics of Americium. Elsevier Science Publ., North-Holland, Amsterdam.
- [SMI/MAR1989] Smith R. M. and Martell A. E., *Critical Stability Constants*, Plenum Press. (1989).

- [SPA/BRU1995] Spahiu, K., Bruno, J., A selected thermodynamic database for REE to be used in HLNW performance assessment exercises; Report SKB TR-95-35, SKB, (1995), p. 95. [TAR/FOU2005] Tarapcik, P.; Fourest, B.; Giffaut, E. Comparative approach of the solubility of protactinium oxy/hydroxides. *Radiochimica Acta* (2005), 93 (1), 27-33.
- [SPE/WEB1976] Spedding, F. H., Weber, H. O., Saeger, V. W., Petheram, H. H., Rard, J. A., Habenschuss, A., 1976: Isopiestic determination of the activity coefficients of some aqueous rare earth electrolyte solutions at 25.degree.C. 1. The rare earth chlorides, *J. Chem. Eng. Data*, 21 (3), 341.
- [STA/SHE1959] Starik, I. E.; Sheidina, L. D.; Il'menkova, L. I. The state of micro-amounts of radioelements in dilute solutions. VII. Adsorption and desorption of protactinium in aqueous solution. *Radiokhimiya* 1959, 1, 168.
- [TAR/FOU2005] Tarapcik, P.; Fourest, B.; Giffaut, E. Comparative approach of the solubility of protactinium oxy/hydroxides. *Radiochimica Acta* (2005), 93 (1), 27-33.
- [TRU/GUZ1998] Trubert, D.; Guzman, F. M.; Le Naour, C.; Brillard, L.; Hussonnois, M.; Constantinescu, O. Behaviour of Zr, Hf, Nb, Ta and Pa on macroporous anion exchanger in chloride-fluoride media. *Analytica Chimica Acta* (1998), 374 (2-3), 149-158.
- [TRU/LEN2002] Trubert, D.; Le Naour, C.; Jaussaud, C. Hydrolysis of protactinium(V). I. Equilibrium constants at 25 degrees C: A solvent extraction study with TTA in the aqueous system Pa(V)/H₂O/H⁺/Na⁺/ClO₄⁻. *Journal of Solution Chemistry* (2002), 31 (4), 261-277.
- [TRU/LEN2003] Trubert, D.; Le Naour, C.; Jaussaud, C.; Mrad, O. Hydrolysis of protactinium(V). III. Determination of standard thermodynamic data. *Journal of Solution Chemistry* (2003), 32 (6), 505-517.
- [VIT/PHR2007] Vitorge, P.; Phrommavanh, V.; Siboulet, B.; You, D.; Vercoeur, T.; Descostes, M.; Marsden, C. J.; Beaucaire, C.; Gaudet, J. P. Estimating the stabilities of actinide aqueous species. Influence of sulfoxy-anions on uranium(IV) geochemistry and discussion of Pa(V) first hydrolysis. *Comptes Rendus Chimie* (2007), 10 (10-11), 978-993.

[VIT/TRE1991] Vitorge, P. Tran-The, P. Report EUR 13664, Commission of the European Communities, Luxembourg (1991)

[WAL/CHO1967] Walker J. B. and Choppin G. R., Thermodynamic parameters of fluoride complexes of the lanthanides, in: P. R. Fields and T. Moeller (Eds.), *J. Am. Chem. Soc.*, (1967), pp. 127-140.

[WOO1990] Wood, S. A. The Aqueous Geochemistry of the Rare-Earth Elements and Yttrium .1. Review of Available Low-Temperature Data for Inorganic Complexes and the Inorganic Ree Speciation of Natural-Waters. *Chemical Geology*, 82 (1-2), (1990), 159-186.

Tabellenverzeichnis

Tab. 2.1	Definition und Begrenzung von Anwendungsprofilen für THEREDA [ALT/BRE2004].....	18
Tab. 2.2	In THEREDA berücksichtigte Elemente und deren Molmassen nach [WIE2006] sowie die zugeordneten primären Basisspezies (kursiv: bisher noch nicht implementiert) in THEREDA-Nomenklatur, geordnet nach Kernladungszahl	19
Tab. 2.3	In THEREDA verwendete physikalische Konstanten nach [COD1986] in SI-Einheiten.....	21
Tab. 3.1	Bildungskonstanten $\log \beta^{\circ}(I = 0, 25 \text{ }^{\circ}\text{C})$ der Hydroxid- und Carbonatkomplexe von Np(V), berechnet mit der SIT und dem Pitzer-Modell [FAN/NEC1995]	29
Tab. 3.2	Gleichgewichtskonstanten ^{a)} und Ion-Wechselwirkungsparameter zur Beschreibung der Löslichkeit von $\text{ThO}_2(\text{am, hyd}) \equiv \text{Th}(\text{OH})_4(\text{am})$ in NaCl- und MgCl_2 -Lösung	33
Tab. 3.3	Pitzer-Parameter für das Th^{4+} -Ion bei 25 °C	34
Tab. 3.4	Löslichkeitsprodukte $\log K^{\circ}_{\text{sp}}$ von festen Actinid-Hydroxiden/Oxiden und Carbonaten bei 25 °C	53
Tab. 3.5	Schätzwerte für SIT-Koeffizienten zwischen komplexen Kationen C^{z+} und Cl^- sowie zwischen Na^+ und komplexen Anionen A^{z-} , basierend auf Erfahrungswerten für Oxoanionen und anionischen Komplexen mit entsprechender Ladung	57
Tab. 3.6	Abschätzung binärer Pitzer-Parameter $\beta^{(0)}_{\text{ik}}$ und $\beta^{(1)}_{\text{ik}}$ für verschiedene Valenztypen, basierend auf einer Korrelation zwischen den SIT- und Pitzer-Gleichungen [GRE/PLY1997], [PLY/FAN1998]	60
Tab. 3.7	Typische Pitzer-Parameter $\beta^{(1)}_{\text{ik}}$ (Mittelwerte für verschiedene Valenztypen aus Daten in [PIT1991] für zahlreiche anorganische Salze) und binäre Pitzer-Parameter, die nach [GRE/PLY1997], [PLY/FAN1998] einem SIT-Koeffizienten von $\varepsilon_{\text{ik}} = 0$ entsprechen.....	62
Tab. 3.8	Gegenüberstellung von Löslichkeitsprodukten* aus thermochemischen Daten und experimentellen Löslichkeitsmessungen.....	67

Tab. 3.9	Vergleich der Bildungskonstanten ($I = 0, 25 \text{ }^\circ\text{C}$) und SIT-Koeffizienten zur Modellierung des Uranylions und kationischer U(VI)-Hydroxidkomplexe in Chloridlösung.....	77
Tab. 4.1	Ausgewählte Systeme und entsprechende Konzentrationen, für die Vergleichsrechnungen durchgeführt wurden ($T=25 \text{ }^\circ\text{C}$)	129
Tab. 4.2	Verwendete Pitzer-Parameter und Dissoziationskonstanten (Quelle: THEREDA-Datenbasis)	144
Tab. 4.3	Ergebnisse binäres System Na-Cl und Abweichungen vom Ergebnis mit GWB(AFC) ($T=25 \text{ }^\circ\text{C}$, $\Delta_{\text{rel}} \gamma_x = (\gamma_x - \gamma_x(\text{GWB(AFC)})) / \gamma_x(\text{GWB(AFC)})$) ...	145
Tab. 4.4	Ergebnisse ternäres System Mg-Ca-Cl und Abweichungen vom Mittelwert ($T=25 \text{ }^\circ\text{C}$, $\Delta_{\text{rel}} \gamma_x = (\gamma_x - \gamma_x(\text{GWB(AFC)})) / \gamma_x(\text{GWB(AFC)})$).....	146
Tab. 4.5	Ergebnisse ternäres System Na-Nd-Cl und Abweichungen vom Mittelwert ($T=25 \text{ }^\circ\text{C}$, $\Delta_{\text{rel}} \gamma_x = (\gamma_x - \gamma_x(\text{GWB(AFC)})) / \gamma_x(\text{GWB(AFC)})$).....	147
Tab. 5.1	Vor- und Nachteile von Open Source Software.....	154
Tab. 5.2	Hauptfehlerquellen und Recovery-Verfahren [WLO2002]	159
Tab. 5.3	Feldtypen in THEREDA. Mit * markierte Felder werden durch das DBMS automatisch erzeugt.	171
Tab. 8.1	Verwendete Mineralnamen und deren Formeln	234
Tab. 8.2	Pitzer-Modelle für das hexäre System und Subsysteme der ozeanischen Salze.....	235
Tab. 8.3	Quellen und Modifizierungen der binären Parameter	238
Tab. 8.4	Quellen und Modifizierungen der ternären Parameter.....	243
Tab. 8.5	Quellen und Modifikationen der $\Delta_f G$ (Salz) in höheren Systemen	244
Tab. 8.6	Verwendete Abkürzungen der Mineralnamen	271
Tab. 8.7	Quellen und Bemerkungen zu den binären Parametern.....	273
Tab. 8.8	Quellen und Bemerkungen zu der ternären Parameter	277
Tab. 8.9	Binäre Pitzerparameter im System CsCl-H ₂ O, gültig bis 7 mol/kg	304
Tab. 8.10	Binäre Pitzerparameter im System CsCl-H ₂ O mit variiertem $\alpha^{(1)}$, gültig bis zur Sättigung von CsCl(cr)	304
Tab. 8.11	Löslichkeit von CsCl in Wasser bei 25 °C	305

Tab. 8.12	Thermodynamische Größen bei Standardbedingungen (25 °C, 1 bar)	306
Tab. 8.13	Binäre Pitzerparameter im System Cs ₂ SO ₄ -H ₂ O	307
Tab. 8.14	Löslichkeit von Cs ₂ SO ₄ in Wasser bei 25 °C	308
Tab. 8.15	Thermodynamische Größen bei Standardbedingungen (25 °C, 1 bar)	308
Tab. 8.16	Ternäre Pitzerparameter in den Systemen CsCl-NaCl-H ₂ O und Cs ₂ SO ₄ -Na ₂ SO ₄ -H ₂ O	311
Tab. 8.17	Ternäre Pitzerparameter in den Systemen CsCl-KCl-H ₂ O und Cs ₂ SO ₄ -K ₂ SO ₄ -H ₂ O	313
Tab. 8.18	Ternäre Pitzerparameter in den Systemen CsCl-MgCl ₂ -H ₂ O und Cs ₂ SO ₄ -Mg ₂ SO ₄ -H ₂ O	315
Tab. 8.19	Bildungskonstanten der Doppelsalze in den Systemen CsCl-MgCl ₂ -H ₂ O und Cs ₂ SO ₄ -MgSO ₄ -H ₂ O	315
Tab. 8.20	Ternäre Pitzerparameter im System CaCl ₂ -CsCl-H ₂ O	316
Tab. 8.21	Ternärer Pitzerparameter im System CsCl-Cs ₂ SO ₄ -H ₂ O	317
Tab. 8.22	Isopiestic bzw. Dampfdruckmessungen zur Bestimmung binärer Pitzerparameter	317
Tab. 8.23	Potentiometrische Daten zur Bestimmung binärer Pitzerparameter	326
Tab. 8.24	Isopiestic bzw. Dampfdruckmessungen zur Bestimmung ternärer Pitzerparameter	329
Tab. 8.25	Potentiometrische Daten zur Bestimmung ternärer Pitzerparameter	341
Tab. 8.26	Löslichkeitsdaten zur Bestimmung ternärer Pitzerparameter	342
Tab. 8.27	Binäre Pitzerparameter im System RbCl-H ₂ O	348
Tab. 8.28	Löslichkeit von RbCl in Wasser bei 25 °C	349
Tab. 8.29	Thermodynamische Größen bei Standardbedingungen (25 °C, 1 bar)	350
Tab. 8.30	Binäre Pitzerparameter im System Rb ₂ SO ₄ -H ₂ O	351
Tab. 8.31	Löslichkeit von Rb ₂ SO ₄ in Wasser bei 25 °C	351

Tab. 8.32	Thermodynamische Größen bei Standardbedingungen (25 °C, 1 bar).....	352
Tab. 8.33	Ternäre Pitzerparameter in den Systemen RbCl-NaCl-H ₂ O und Rb ₂ SO ₄ -Na ₂ SO ₄ -H ₂ O.....	354
Tab. 8.34	Ternäre Pitzerparameter in den Systemen RbCl-KCl-H ₂ O und Rb ₂ SO ₄ -K ₂ SO ₄ -H ₂ O.....	355
Tab. 8.35	Vergleich zwischen experimentellen und berechneten Wasseraktivitäten im System RbCl-KCl-H ₂ O.....	356
Tab. 8.36	Ternäre Pitzerparameter in den Systemen RbCl-MgCl-H ₂ O und Rb ₂ SO ₄ -Mg ₂ SO ₄ -H ₂ O.....	358
Tab. 8.37	Bildungskonstante des Doppelsalzes im System RbCl-MgCl ₂ -H ₂ O.....	358
Tab. 8.38	Ternärer Pitzerparameter im System RbCl-Rb ₂ SO ₄ -H ₂ O.....	358
Tab. 8.39	Isopiestic bzw. Dampfdruckmessungen zur Bestimmung binärer Pitzerparameter.....	359
Tab. 8.40	Potentiometrische Daten zur Bestimmung binärer Pitzerparameter.....	365
Tab. 8.41	Isopiestic bzw. Dampfdruckmessungen zur Bestimmung ternärer Pitzerparameter.....	366
Tab. 8.42	Potentiometrische Daten zur Bestimmung ternärer Pitzerparameter.....	370
Tab. 8.43	Löslichkeitsdaten zur Bestimmung ternärer Pitzerparameter.....	371
Tab. 8.44	Binäre Pitzerparameter im System SrCl ₂ -H ₂ O.....	378
Tab. 8.45	Löslichkeit von SrCl ₂ ·6H ₂ O in Wasser bei 25 °C.....	379
Tab. 8.46	Thermodynamische Größen bei Standardbedingungen (25 °C, 1 bar).....	379
Tab. 8.47	Ternäre Pitzerparameter im System SrCl ₂ -NaCl-H ₂ O.....	381
Tab. 8.48	Ternäre Pitzerparameter im System SrCl ₂ -KCl-H ₂ O.....	382
Tab. 8.49	Löslichkeit von SrSO ₄ (cr) in Wasser bei 25 °C.....	383
Tab. 8.50	Binäre sowie ternäre Pitzerparameter der sulfatischen Systeme.....	384
Tab. 8.51	Thermodynamische Größen bei Standardbedingungen (25 °C, 1 bar).....	385
Tab. 8.52	Isopiestic bzw. Dampfdruckmessungen der binären Systeme.....	386

Tab. 8.53	Potentiometrische Daten der binären Systeme	390
Tab. 8.54	Isopiestic bzw. Dampfdruckmessungen der ternären Systemen	391
Tab. 8.55	Potentiometrische Daten zur Bestimmung der ternären Systeme	397
Tab. 8.56	Löslichkeitsdaten zur Bestimmung der ternären Systeme	399
Tab. 8.57	In THEREDA verwendete Pitzerkoeffizienten des hexären Systems.....	405
Tab. 8.58	Phasen und log(K)-Werte in THEREDA	406
Tab. 8.59	Pitzer-Parameter zu OH ⁻ -haltigen Systemen.....	406
Tab. 8.60	Pitzer-Parameter des Systems Al-Cl-H ₂ O unter Standardbedingungen	410
Tab. 8.61	Löslichkeitsdaten von Aluminiumchlorid bei 25 °C	411
Tab. 8.62	Pitzerparameter des Systems Al-SO ₄ -H ₂ O bei 25 °C	413
Tab. 8.63	Löslichkeitsdaten von Aluminiumsulfat bei 25 °C	416
Tab. 8.64	Invariante Punkte im System Na ⁺ -Al ³⁺ -Cl ⁻ -H ₂ O unter Standardbedingungen	418
Tab. 8.65	Übersicht der Daten der invarianten Punkte (IP) im System Al ³⁺ -Na ⁺ -SO ₄ ²⁻ -H ₂ O unter Standardbedingungen	420
Tab. 8.66	Löslichkeit von Natronalaun NaAl(SO ₄) ₂ ·12H ₂ O bei 25 °C	421
Tab. 8.67	Übersicht der Daten der invarianten Punkte (IP) im System Al ³⁺ -K ⁺ -Cl ⁻ -H ₂ O unter Standardbedingungen.....	423
Tab. 8.68	Invarianter Punkt (IP) im System Al-K-SO ₄ -H ₂ O.....	426
Tab. 8.69	Löslichkeit von Kalialaun bei 25 °C	426
Tab. 8.70	Die Invarianten Punkte (IP) mit den jeweiligen Salzpaaren sowie die Konzentrationspaare ([Al ₂ (SO ₄) ₃], [MgSO ₄]) im System Mg ²⁺ -Al ³⁺ -SO ₄ ²⁻ -H ₂ O	429
Tab. 8.71	Empfohlene Pitzerparameter für die binären Wechselwirkungen in den Systemen Al - Cl - H ₂ O und Al - SO ₄ - H ₂ O sowie log(K)-Werte der Salze	432
Tab. 8.72	Ternäre Pitzerparameter Ψ(Al-M-X) der untersuchten Al-Systeme bei 25 °C.....	433

Tab. 8.73	Ternäre Pitzerparameter: $\theta(\text{Al-M})$ der untersuchten Al-Systeme bei 25 °C	433
Tab. 8.74	Log(K)-Werte der Doppelsalze.....	433
Tab. 8.75	Log(K)-Werte der Al-Spezies $[\text{Al}(\text{OH})_n(\text{H}_2\text{O})_{n-1}]^{(3-n)+}$ mit $n = 1$ bis 3.....	437
Tab. 8.76	Pitzerparameter kationischer Aluminiumspezies bei 25 °C	439
Tab. 8.77	Übersicht zu den in der Literatur angegebenen thermodynamische Standardeigenschaften wässriger Aluminiumspezies (I)	442
Tab. 8.78	Übersicht zu den in der Literatur angegebenen thermodynamische Standardeigenschaften wässriger Aluminiumspezies (II)	443
Tab. 8.79	Quellen zu Tab. 8.77 und Tab. 8.78.....	444
Tab. 8.80	Log(β)-Werte der gemäß Wang et al. [WAN/LUO2003] sicher nachgewiesenen wässrigen oligomeren Al-Spezies.....	446
Tab. 8.81	Pitzerparameter oligomerer Aluminiumspezies bei 25 °C.....	450
Tab. 8.82	Log(K)- Werte der $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ -Bildung aus Festphasen	452
Tab. 8.83	Log(β_4)-Werte der $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ -Spezies.....	454
Tab. 8.84	Parameter für $\text{Na}^+\text{-Al}(\text{OH})_4^- \text{-H}_2\text{O}$ Systeme unter Standardbedingungen	458
Tab. 8.85	Parameter für $\text{K}^+\text{-Al}(\text{OH})_4^- \text{-H}_2\text{O}$ -Systeme unter Standardbedingungen	459
Tab. 8.86	Parameter für $\text{Ca}^{2+}\text{-Al}(\text{OH})_4^- \text{-H}_2\text{O}$ -Systeme unter Standardbedingungen	460
Tab. 8.87	Parameter für $\text{Mg}^{2+}\text{-Al}(\text{OH})_4^- \text{-H}_2\text{O}$ Systeme unter Standardbedingungen	460
Tab. 8.88	Gemessene und zur Modellierung verwendete Log(β)-Werte weiterer Aluminate außer $\text{Al}(\text{OH})_4^-$	462
Tab. 8.89	Sulfato-Komplexe des Aluminiums bei 25 °C und $I = 0$ (gemäß [SPO1995]).....	464
Tab. 8.90	Log(K)-Werte für Gibbsit, Böhmit u. Korund unter Standardbedingungen	466
Tab. 8.91	In der Literatur empfohlene Werte für die thermodynamischen Eigenschaften von Aluminiumphasen unter Standardbedingungen	478

Tab. 8.92	In der Literatur empfohlene Werte für die Gleichgewichtskonstanten (Log(K)-Werte) für Aluminiumphasen unter Standardbedingungen (I = 0).....	478
Tab. 8.93	Thermodynamische Eigenschaften der Phasen und Spezies in dem Al – OH - H ₂ O- System von Königsberger et al [KÖN/MAY2006]	479
Tab. 8.94	Log(K)-Werte der Al-Spezies [Al(OH) _n (H ₂ O) _{n-1}] ⁽³⁻ⁿ⁾⁺ mit n = 1 bis 3.....	480
Tab. 8.95	Log(K)-Werte für Gibbsit und Böhmit (I=0).....	481
Tab. 8.96	Pitzer-Parameter zu K ⁺ - und Na ⁺ -Aluminat-Systemen.....	482
Tab. 8.97	Log(K)-Werte von neutralen Spezies im System Al(OH) ₄ ⁻ - Na ⁺ - SO ₄ ⁻ - Cl ⁻ -H ₂ O bzw. Al(OH) ₄ ⁻ - K ⁺ - SO ₄ ⁻ - Cl ⁻ -H ₂ O	483
Tab. 8.98	Modellkürzel und Erklärung	484
Tab. 8.99	Modellierung einiger Experimente von Parks und Englezos [PAR/ENG1999] durch verschiedene Modelle	488
Tab. 8.100	Modellierung der Ergebnisse von Parks und Englezos [PAR/ENG1999]	489
Tab. 8.101	Modellierung der Wasseraktivitäten der Lösungen ohne Niederschlag von Park und Englezos [PAR/ENG1999] unter Verwendung von Modell_2 mit Natriumaluminat-Ionenpaar	490
Tab. 8.102	Modellierung von Natriumaluminatlösungen	494
Tab. 8.103	Modellierung von Kaliumaluminatlösungen.....	496
Tab. 8.104	Modellierung von Sulfat haltigen Kaliumaluminatlösungen.....	497
Tab. 8.105	Log(K)-Werte für Ionenpaare (IP) und Spezies der Systeme Al(OH) ₄ ⁻ - Na ⁺ - SO ₄ ⁻ - Cl ⁻ -H ₂ O bzw. Al(OH) ₄ ⁻ - K ⁺ - SO ₄ ⁻ - Cl ⁻ -H ₂ O	498
Tab. 8.106	Pitzer-Parameter zu K ⁺ - und Na ⁺ -Aluminat-Systemen.....	499
Tab. 8.107	Übersicht zu den log(K)-Werten gemäß Gl. (8.24) und (8.25) für die Löslichkeit von Quarz und Kieselsäure in Wasser (gemäß [EIK1990]).....	505
Tab. 8.108	Übersicht der log(K)-Werte zu (8.24) und (8.25) gemäß [EIK1990].....	507
Tab. 8.109	Aussalzungskonstanten k einiger Salze gemäß [CHA/CHE1995] für Si(OH) ₄ <0>	508

Tab. 8.110	Pitzerparameter λ für Kation - $\text{Si}(\text{OH})_4\langle 0 \rangle$ – Wechselwirkungen bei 25 °C	509
Tab. 8.111	Parameter λ für $\text{Si}(\text{OH})_4\langle 0 \rangle$ - Anionenwechselwirkungen bei 25 °C	510
Tab. 8.112	Pitzer-Parameter χ für Kation – Anion- $\text{Si}(\text{OH})_4\langle 0 \rangle$ – Wechselwirkungen.....	511
Tab. 8.113	Pitzer-Parameter für Silikat – Anion – Wechselwirkungen.....	512
Tab. 8.114	Membran-abtrennbares SiO_2 bei $r(\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}) = 3,75$ [ILE1979].....	515
Tab. 8.115	Anteil des abtrennbaren SiO_2 in Abhängigkeit vom Mol-Verhältnis r [ILE1979]	515
Tab. 8.116	Mittlere Molmassen der SiO_2 -Spezies in Natriumsilikatlösungen bei verschiedenen $r(\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O})$ -Verhältnissen [ILE1979].....	516
Tab. 8.117	Gleichgewichtskonstanten ($\log(\beta_n)$ -Werte) Bildung der oligomeren Spezies $\text{Na}_q [\text{Si}_p\text{O}_{p+m+q-1}(\text{OH})_{2p+2-2m-q}]^{-q}$	523
Tab. 8.118	Binäre Parameter für monomere Silizium-Spezies des Natriumsilikat-Systems unter Standardbedingungen.....	526
Tab. 8.119	Ternäre Parameter für das Natriumsilikat-Natriumhydroxid-System bei 25 °C.....	526
Tab. 8.120	Modellparameter für oligomere Silikationen bei 25 °C.....	527
Tab. 8.121	Binäre Parameter für das $\text{K}^+ - \text{SiO}_{2(\text{aq})}$ -System bei 25 °C.....	528
Tab. 8.122	Gleichgewichtskonstanten ($\log(K)$) von Ca- und Mg-Silikat-Komplexen [SAN/SCH1974]	529
Tab. 8.123	Binäre Parameter für das Calciumsilikat-System bei 25 °C.....	529
Tab. 8.124	Pitzerparameter des Magnesiumsilikat-Wasser-Systems.....	530
Tab. 8.125	Gleichgewichtskonstanten der Si-Spezies $\text{Na}_q[\text{Si}_p\text{O}_{p+m+q-1}(\text{OH})_{2p+2-2m-q}]^{-q}$	533
Tab. 8.126	Verwendete Pitzerparameter von [FEL/CHO2001] im System $\text{SiO}_2(\text{aq}) - \text{Na}^+ - \text{OH}^- - \text{H}_2\text{O}$ unter Standardbedingungen	534
Tab. 8.127	Modellierung der Messdaten von Park und Englezos [PAR/ENG1998] durch das Modell von Felmy [FEL/CHO2001]	536
Tab. 8.128	Löslichkeitsversuche von [GUE/MAT1957] am System $\text{Na}_2\text{O}-\text{As}_2\text{O}_5-\text{H}_2\text{O}$	544

Tab. 8.129 Löslichkeitsversuche von [DUC1958] bei 20 °C am System K_2O - As_2O_5 - H_2O	548
Tab. 8.130 Bildungskonstante der Magnesiumarsenate	550
Tab. 8.131 Bildungskonstanten der Calciumarsenate.....	551
Tab. 8.132 Binäre Pitzerparameter von Arsenaten	560
Tab. 8.133 Ternäre Pitzerparameter von Arsenaten	560
Tab. 8.134 Thermodynamische Größen arsenathaltiger Verbindungen bei Standardbedingungen (25 °C, 1 bar)	561
Tab. 8.135 Bildungsreaktionen und entsprechende Gleichgewichtskonstanten von Arsenatspezies für Eintrag in THEREDA.....	562
Tab. 8.136 Thermodynamische Bildungsdaten für Arsen und Arsenoxide	563
Tab. 8.137 Thermodynamische Bildungsdaten für uranhaltige Arsenverbindungen.....	564
Tab. 8.138 Thermodynamische Bildungsdaten für nickelhaltige Arsenverbindungen.....	564
Tab. 8.139 Isopiestic bzw. Dampfdruckmessungen der binären Systeme	565
Tab. 8.140 Isopiestic Messungen der ternären Systemen.....	570
Tab. 8.141 Löslichkeitsdaten zur Bestimmung der ternären Systeme	572
Tab. 8.142 Symbole der Zementnotation	579
Tab. 8.143 Möglichkeiten der Bezeichnung von Zementphasen	579
Tab. 8.144 Vereinfachtes chemisches System zur Modellierung des inkongruenten Löslichkeitsverhaltens von C-S-H-Phasen bei $T =$ 25 °C nach [BER1990].....	585
Tab. 8.145 Listen der als relevant identifizierten hydratisierten Zementphasen und Korrosionsprodukte.....	591
Tab. 8.146 Mögliche Endglieder der AFm-Gruppe im betrachteten chemischen System	597
Tab. 8.147 Mögliche Substitutionen auf den unterschiedlichen Gitterplätzen in Mineralen der AFt-Gruppe bezogen auf den Ettringit, erweiterte Zusammenfassung nach [GOU/SCH1996]	601

Tab. 8.148	Mögliche Endglieder der AFt-Gruppe im betrachteten chemischen System	601
Tab. 8.149	Quellen für experimentelle Daten zur Berechnung der Löslichkeit der C-S-H-Phase	615
Tab. 8.150	Quellen für experimentelle Daten zur Löslichkeit von C_2AH_8	618
Tab. 8.151	Quellen für experimentelle Daten zur Berechnung der Löslichkeit von C_4AH_{13}	619
Tab. 8.152	Quellen für experimentelle Daten zur Löslichkeit von Monosulfat	622
Tab. 8.153	Quellen für experimentelle Daten zur Löslichkeit von Monocarbonat	623
Tab. 8.154	Quellen für experimentelle Daten zur Löslichkeit von Hemicarbonat.....	625
Tab. 8.155	Quellen für experimentelle Daten zur Löslichkeit von Ettringit.....	626
Tab. 8.156	Quellen für experimentelle Daten zur Löslichkeit von Strätlingit	629
Tab. 8.157	Quellen für experimentelle Daten zur Löslichkeit von Ettringit.....	633
Tab. 8.158	Quellen für experimentelle Daten zur Löslichkeit von Tricarbonat.....	634
Tab. 8.159	Experimentelle Daten zur Löslichkeit von Hydrogranat	637
Tab. 8.160	Experimentelle Daten zur Löslichkeit von Si-Hydrogranat.....	638
Tab. 8.161	Quellen für experimentelle Daten zur Löslichkeit von C_2AH_8	640
Tab. 8.162	Identifizierter Untersuchungsbedarf für Minerale des erweiterten Systems der ozeanischen Salze im Hinblick auf wässrige, zementhaltige Systeme.....	653
Tab. 8.163	Identifizierter Untersuchungsbedarf für Zementminerale und Korrosionsprodukte.....	654
Tab. 8.164	Thermodynamische Bildungsdaten für Ra-Festphasen.....	658
Tab. 8.165	Thermodynamische Bildungsdaten für gelöste Ra-Spezies	660
Tab. 8.166	Bildungsreaktionen und entsprechende Gleichgewichtskonstanten von Uran-Redoxspezies.....	669
Tab. 8.167	Bildungsreaktionen und entsprechende Gleichgewichtskonstanten von Uran(IV/VI)phosphatspezies	671
Tab. 8.168	Bildungsreaktionen und entsprechende Gleichgewichtskonstanten von Uran(IV/VI)carbonatspezies	673

Tab. 8.169	Bildungsreaktionen und entsprechende Gleichgewichtskonstanten von Uran(IV/VI)-Hydrolyse-Spezies	674
Tab. 8.170	Bildungsreaktionen und entsprechende Gleichgewichtskonstanten von Uran(IV/VI)-Hydrolyse-Spezies	674
Tab. 8.171	Datenübersicht zu Uranmineralen.....	675
Tab. 8.172	Gleichgewichtskonstanten ($I = 0$, 25 °C) für feste Hydroxide und wässrige Komplexe von Am(III)	691
Tab. 8.173	Gleichgewichtskonstanten ($I = 0$, 25 °C) für ternäre Calcium-Am(III)-Hydroxo-Komplexe	692
Tab. 8.174	Gleichgewichtskonstanten ($I = 0$, 25 °C) für Am(III)-Carbonat- und Hydrogencarbonat-Komplexe	693
Tab. 8.175	Gleichgewichtskonstanten ($I = 0$, 25 °C) für feste Hydroxide und wässrige Komplexe von Cm(III)	695
Tab. 8.176	Gleichgewichtskonstanten ($I = 0$, 25 °C) für ternäre Calcium-Am(III)-Hydroxo-Komplexe	695
Tab. 8.177	Gleichgewichtskonstanten ($I = 0$, 25 °C) für Cm(III)-Carbonat- und Hydrogencarbonat-Komplexe	696
Tab. 8.178	SIT-Wechselwirkungsparameter für Am(III)-Hydroxide und ternäre Calcium-Am(III)-Hydroxo-Komplexe bei 25 °C	698
Tab. 8.179	SIT-Wechselwirkungsparameter für Cm(III)-Hydroxide und ternäre Calcium-Cm(III)-Hydroxo-Komplexe bei 25 °C.....	699
Tab. 8.180	Pitzer-Parameter für das Am(III)-Aquo-Ion Am^{3+} bei 25 °C	701
Tab. 8.181	Pitzer-Parameter für fünfwertiges Americium: AmO_2^+	702
Tab. 8.182	Wechselwirkungskoeffizienten (Pitzer) für Americium-Hydroxo-Komplexe bei 25 °C. $\beta^{(0)}$, $\beta^{(1)}$, und $\theta(\text{cc}')$ in $\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$, C^ϕ und $\psi(\text{cc}'a)$ in $\text{kg}^2\cdot\text{mol}^{-2}$	703
Tab. 8.183	Wechselwirkungskoeffizienten (Pitzer) für ternäre Calcium-Americium-Hydroxo-Komplexe bei 25 °C. $\beta^{(0)}$, $\beta^{(1)}$, und $\theta(\text{cc}')$ in $\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$, C^ϕ und $\psi(\text{cc}'a)$ in $\text{kg}^2\cdot\text{mol}^{-2}$	704
Tab. 8.184	Wechselwirkungskoeffizienten (Pitzer) für Americium-Chloro-Komplexe bei 25 °C. $\beta^{(0)}$, $\beta^{(1)}$, und $\theta(\text{cc}')$ in $\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$, C^ϕ und $\psi(\text{cc}'a)$ in $\text{kg}^2\cdot\text{mol}^{-2}$	705

Tab. 8.185	Pitzer-Parameter für das Curium(III)-Aquo-Ion Cm^{3+} bei 25 °C	706
Tab. 8.186	Wechselwirkungskoeffizienten (Pitzer) für Curium-Hydroxo-Komplexe bei 25 °C. $\beta^{(0)}$, $\beta^{(1)}$, und $\theta(\text{cc}')$ in $\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$, C^ϕ und $\psi(\text{cc}'\text{a})$ in $\text{kg}^2\cdot\text{mol}^{-2}$	707
Tab. 8.187	Wechselwirkungskoeffizienten (Pitzer) für ternäre Calcium-Curium-Hydroxo-Komplexe bei 25 °C. $\beta^{(0)}$, $\beta^{(1)}$, und $\theta(\text{cc}')$ in $\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$, C^ϕ und $\psi(\text{cc}'\text{a})$ in $\text{kg}^2\cdot\text{mol}^{-2}$	708
Tab. 8.188	Wechselwirkungskoeffizienten (Pitzer) für Curium-Chloro-Komplexe bei 25 °C. $\beta^{(0)}$, $\beta^{(1)}$, und $\theta(\text{cc}')$ in $\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$, C^ϕ und $\psi(\text{cc}'\text{a})$ in $\text{kg}^2\cdot\text{mol}^{-2}$	709
Tab. 8.189	Bildungsreaktionen und Gleichgewichtskonstanten von Tc(IV)-Chloro-Komplexen und festen Tc(IV)-Chloriden.....	712
Tab. 8.190	Bildungsreaktionen und Gleichgewichtskonstanten der Sm-Chloro-Komplexe. Zum Vergleich sind die Werte für die chemischen Analoga Nd(III), Am(III), Cm(III) und Eu(III) angegeben, soweit sie vorhanden sind	715
Tab. 8.191	Bildungsreaktionen und Gleichgewichtskonstanten der Sm-Hydroxid-Komplexe. Zum Vergleich sind die Werte für die chemischen Analoga Nd(III), Am(III), Cm(III) und Eu(III) angegeben, soweit sie vorhanden sind.....	717
Tab. 8.192	Bildungsreaktionen und Gleichgewichtskonstanten der Sm(III)-carbonatkomplexe und dem -hydrogenkomplex. Zum Vergleich sind die Werte für die chemischen Analoga Nd(III), Am(III), Cm(III) und Eu(III) angegeben	719
Tab. 8.193	Bildungsreaktionen und Gleichgewichtskonstanten der Sm-fluoridkomplexe. Zum Vergleich sind die Werte für die chemischen Analoga Nd(III), Am(III), Cm(III) und Eu(III) angegeben, soweit sie vorhanden sind	720
Tab. 8.194	Bildungsreaktionen und Gleichgewichtskonstanten der Sm-sulfatkomplexe. Zum Vergleich sind die Werte für die chemischen Analoga Nd(III), Am(III), Cm(III) und Eu(III) angegeben, soweit sie vorhanden sind	721

Tab. 8.195	Bildungsreaktionen und Gleichgewichtskonstanten der Sm-phosphatkomplexe. Zum Vergleich sind die Werte für die chemischen Analoga Nd(III), Am(III), Cm(III) und Eu(III) angegeben, soweit sie vorhanden sind.....	722
Tab. 8.196	Komplexbildungskonstanten für Protactinium(V)-Hydrolyse-Spezies für $I = 0$ für vier verschiedene Temperaturen [TRU/LEN2002], [LEN/TRU2003]	727
Tab. 8.197	SIT-Wechselwirkungsparameter für die Pa(V)-Hydrolysereaktionen.....	728
Tab. 8.198	Komplexstabilitätskonstanten für thermodynamische Standarddaten für 25 °C für die zweite Hydrolyse-Reaktionen [TRU/LEN2003]	729
Tab. 8.199	Abgeschätzte thermodynamische Standard-Werte für die dritte Hydrolyse-Reaktion [TRU/LEN2003].....	729
Tab. 8.200	Abgeschätzte Gleichgewichtskonstanten der Bildungsreaktionen von Pa(V)-Hydroxidkomplexen ((8.74) bis (8.73) und (8.76) und die entsprechende Löslichkeitskonstanten zur Auflösungsreaktion von $\text{PaO}(\text{OH})_3(\text{s})$ (8.76) mit verschiedenen Schätzmethode. Details sind im Text bzw. in [TAR/FOU2005] beschrieben.....	730

Abbildungsverzeichnis

Abb. 3.1	Anwendung der linearen SIT-Regression (a) und der Pitzer-Gleichungen (b) auf experimentelle Daten für die Reaktion $\text{Cm}(\text{CO}_3)_3^{3-} + \text{CO}_3^{2-} \Leftrightarrow \text{Cm}(\text{CO}_3)_4^{5-}$ [FAN/WEG1998], [FAN/KÖN1999].....	31
Abb. 3.2	Spurenaktivitätskoeffizienten von Th^{4+} in NaCl-Lösung bei 25 °C, berechnet mit dem SIT-Koeffizient $\epsilon(\text{Th}^{4+}, \text{Cl}^-) = (0.25 \pm 0.03) \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ [CIA1980], [RAN/FUG2008] sowie mit den Pitzer-Parametern von Pitzer und Mayorga [PIT/MAY1973] und Rai et al. [RAI/FEL1997].....	34
Abb. 3.3	Bildungskonstanten der Monohydroxokomplexe von Actinidionen sowie einiger Übergangsmetallionen als Funktion der elektrostatischen Wechselwirkungsenergie mit OH^-	38
Abb. 3.4	Bildungskonstanten mononuklearer Hydroxidkomplexe von Actinidionen, Fe^{3+} und Zr^{4+} ($\log \beta^n$ für die Reaktionen $\text{M}^{z+} + n \text{OH}^- \Leftrightarrow \text{M}(\text{OH})_n^{z-n}$) als Funktion der elektrostatischen Wechselwirkungsenergie mit OH^-	41
Abb. 3.5	Bildungskonstanten der Mono-, Di- und Tricarbonatkomplexe von Actinidionen [GUI/FAN2003], Fe^{2+} [BRU/WER1992], und Fe^{3+} [GRI2005] als Funktion der elektrostatischen Wechselwirkungsenergie mit CO_3^{2-} ($\log \beta^n$ für die Reaktionen $\text{M}^{z+} + n \text{CO}_3^{2-} \Leftrightarrow \text{M}(\text{CO}_3)_n^{z-2n}$).....	42
Abb. 3.6	Korrelationen zwischen $\log \beta_1$ -Werten bekannter Komplexe der Actinidionen NpO_2^+ , Am^{3+} bzw. Cm^{3+} , Th^{4+} und Pu^{4+} und den $\log \beta_1$ -Werten der entsprechenden Komplexe des UO_2^{2+} -Ions.	44
Abb. 3.7	Korrelationen zwischen den Bildungskonstanten für Hydroxid-, Carbonat- und ternäre Hydroxocarbonatkomplexe von Pu(IV) und Th(IV) ($\log \beta_1 y z$ für die Reaktionen $\text{An}^{4+} + y \text{OH}^- + z \text{CO}_3^{2-} \Leftrightarrow \text{An}(\text{OH})_y(\text{CO}_3)_z^{4-y-2z}$	45

Abb. 3.8	Anwendung des elektrostatischen Ligandenabstoßungs-Ansatzes von Neck und Kim [NEC/KIM2000], [NEC/KIM2001] zur Beschreibung der Komplexbildungskonstanten $\log \beta^n$ als Funktion der Anzahl von CO_3^{2-} - bzw. OH^- -Liganden (durchgezogene Linien).....	47
Abb. 3.9	SIT-Koeffizienten $\varepsilon(\text{An}^{4+}, \text{ClO}_4^-)$ und $\varepsilon(\text{An}^{4+}, \text{Cl}^-)$ tetravalenter Actinidionen als Funktion des Ionenradius ($r_{\text{An}^{4+}}$ für Koordinationszahl CN = 8 aus [CHO/RIZ1994]).....	55
Abb. 3.10	Korrelation zwischen SIT-Koeffizienten für Metallionen in Chlorid- und Perchloratlösung (aus [NEC/ALT2006], [RAN/FUG2008]).....	58
Abb. 3.11	Debye-Hückel-Parameter $A(T)$ und $B(T) \times 10^{-10}$ als Funktion der Temperatur.....	89
Abb. 4.1	Arbeitsablaufschemata im Verbundvorhaben THEREDA.....	96
Abb. 4.2	Abweichung des mittleren Aktivitätskoeffizienten von CaCl_2 ($\gamma_{\pm}(\text{CaCl}_2)$) verschiedener GWB-Rechnungen in % vom Referenzfall (1) aufgrund von Variationen der Randbedingungen.....	130
Abb. 4.3	Abweichung der Aktivität von Wasser ($a_{\text{H}_2\text{O}}$) verschiedener GWB-Rechnungen in ‰ vom Referenzfall (1) aufgrund von Variationen der Randbedingungen.....	131
Abb. 4.4	Absolutwerte der Aktivität von Wasser im System Na-Cl bei verschiedenen NaCl-Molalitäten (pH fixiert auf 7).....	133
Abb. 4.5	Abweichung der Aktivität von Wasser (in ‰) vom Wert, der mit GWB berechnet wurde; Darstellung für das System Na-Cl (pH fixiert auf 7)....	133
Abb. 4.6	Absolutwerte des mittleren Aktivitätskoeffizienten von NaCl ($\gamma_{\pm}(\text{NaCl})$) im System Na-Cl bei verschiedenen NaCl-Molalitäten.....	134
Abb. 4.7	Abweichung des mittleren Aktivitätskoeffizienten von NaCl (in ‰) vom Wert, der mit GWB berechnet wurde; Darstellung für das System Na-Cl (pH fixiert auf 7).....	134
Abb. 4.8	Absolutwerte der Aktivität von Wasser im System Mg-Ca-Cl bei verschiedenen Mg/Ca-Molalitäten (pH fixiert auf 6).....	135
Abb. 4.9	Abweichung der Aktivität von Wasser (in %) vom Wert, der mit GWB berechnet wurde; Darstellung für das System Mg-Ca-Cl (pH fixiert auf 6).....	136

Abb. 4.10	Absolutwerte des mittleren Aktivitätskoeffizienten von CaCl_2 ($\gamma_{\pm\text{-CaCl}_2}$) im System Mg-Ca-Cl bei verschiedenen Mg/Ca-Molalitäten (pH fixiert auf 6).....	136
Abb. 4.11	Abweichung des mittleren Aktivitätskoeffizienten von CaCl_2 (in %) vom Wert, der mit GWB berechnet wurde; Darstellung für das System Mg-Ca-Cl (pH fixiert auf 6)	137
Abb. 4.12	Absolutwerte des mittleren Aktivitätskoeffizienten von MgCl_2 ($\gamma_{\pm\text{-MgCl}_2}$) im System Mg-Ca-Cl bei verschiedenen Mg/Ca-Molalitäten (pH fixiert auf 6).....	137
Abb. 4.13	Abweichung des mittleren Aktivitätskoeffizienten von MgCl_2 (in %) vom Wert, der mit GWB berechnet wurde; Darstellung für das System Mg-Ca-Cl (pH fixiert auf 6)	138
Abb. 4.14	Absolutwerte der Aktivität von Wasser im System Na-Nd-Cl bei verschiedenen Na/Nd-Molalitäten (pH fixiert auf 3)	139
Abb. 4.15	Abweichung der Aktivität von Wasser (in ‰) vom Wert, der mit GWB berechnet wurde; Darstellung für das System Na-Nd-Cl (pH fixiert auf 3)	139
Abb. 4.16	Absolutwerte des mittleren Aktivitätskoeffizienten von NaCl ($\gamma_{\pm\text{-NaCl}}$) im System Na-Nd-Cl bei verschiedenen Na/Nd-Molalitäten (pH fixiert auf 3)	140
Abb. 4.17	Abweichung des mittleren Aktivitätskoeffizienten von NaCl (in ‰) vom Wert, der mit GWB berechnet wurde; Darstellung für das System Na-Nd-Cl (pH fixiert auf 3).....	140
Abb. 4.18	Absolutwerte des mittleren Aktivitätskoeffizienten von NdCl_3 ($\gamma_{\pm\text{-NdCl}_3}$) im System Na-Nd-Cl bei verschiedenen Na/Nd-Molalitäten (pH fixiert auf 3)	141
Abb. 4.19	Abweichung des mittleren Aktivitätskoeffizienten von NdCl_3 (in %) vom Wert, der mit GWB berechnet wurde; Darstellung für das System Na-Nd-Cl (pH fixiert auf 3).....	141
Abb. 4.20	Abweichung der Aktivität von H_2O (in ‰) vom Wert, der mit GWB berechnet wurde; Darstellung für alle Systeme in Abhängigkeit von der jeweiligen Ionenstärke	142
Abb. 5.1	Relationales Datenmodell	163

Abb. 5.2	Entity-Relationship-Modell	164
Abb. 5.3	Web-Interface Backend	167
Abb. 5.4	Web-Interface Frontend	169
Abb. 5.5	Datenmodell der Basisdaten	173
Abb. 5.6	Datenmodell der chemischen Stoffdaten	174
Abb. 5.7	Datenmodell zur Beschreibung chemischer Reaktionsgleichungen	174
Abb. 5.8	Datenmodell zur Beschreibung von Wechselwirkungen.....	176
Abb. 5.9	Datenmodell für bibliographische Informationen	177
Abb. 5.10	Umrechnungsschritte zwischen den einzelnen Datentypen in THEREDA	179
Abb. 5.11	Aktuelles Bildschirmfoto des RES ³ T-Abfragemenüs auf www.fzd.de/res3t	184
Abb. 6.1	Überblick über vorhandene Daten für eine Auswahl von Phasenkonstituenten (Stand Juli 2009).....	190
Abb. 6.2	Das Register „Phase“, in dem Phasen deklariert werden. Man beachte die Phase „aq“ – an dieser Stelle wird die wässrige Lösung als eigenständige Phase in THEREDA deklariert.....	193
Abb. 6.3	Das Register „PCon“, in dem Phasenkonstituenten deklariert werden. Man beachte die Phase „aq“ – an anderer Stelle (hier nicht zu sehen) wird „H ₂ O(l)“ als Konstituent der wässrigen Phase deklariert.....	194
Abb. 6.4	Das Register „PConComposition“, in dem die Element- zusammensetzung jedes Phasenkonstituenten definiert wird	195
Abb. 6.5	Das Register „Reaction“, in dem Bildungsreaktionen definiert werden ...	196
Abb. 6.6	Das Register „Data_Standard“ in der Version 4.4.2, in dem thermodynamische Daten für Standardbedingungen eingegeben bzw. berechnet werden.....	197
Abb. 6.7	Das Register „Data_Variable“ in der Version 4.4.2, in dem Druck- und Temperaturfunktionen für thermodynamische Daten eingegeben bzw. berechnet werden.....	198
Abb. 6.8	Das Register „Interactions“	199

Abb. 6.9	Das Register „ReferenceAuthors“	201
Abb. 7.1	Auswahlmenü für eine Einzeldatenabfrage in THEREDA	210
Abb. 7.2	Liste der Spezies bei Einzeldatenabfragen in THEREDA.....	211
Abb. 8.1	Löslichkeiten in den binären chloridischen Systemen berechnet mit den Parametern von THEREDA	240
Abb. 8.2	Osmotischer Koeffizient ϕ und mittlerer Aktivitätskoeffizient $\log \gamma_{\pm}$ im System $\text{CaCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ bei ■-298 K, ■-323 K und ■-348 K.....	240
Abb. 8.3	Löslichkeiten in den binären sulfatischen Systemen, berechnet mit den Parametern von THEREDA	242
Abb. 8.4	Löslichkeiten im System $\text{NaCl-KCl-H}_2\text{O}$	245
Abb. 8.5	Löslichkeiten im System $\text{NaCl-MgCl}_2\text{-H}_2\text{O}$	246
Abb. 8.6	Löslichkeiten im System $\text{KCl-MgCl}_2\text{-H}_2\text{O}$	247
Abb. 8.7	Löslichkeiten im System $\text{NaCl-CaCl}_2\text{-H}_2\text{O}$	248
Abb. 8.8	Löslichkeiten im System $\text{KCl-CaCl}_2\text{-H}_2\text{O}$	249
Abb. 8.9	Löslichkeiten im System $\text{MgCl}_2\text{-CaCl}_2\text{-H}_2\text{O}$	250
Abb. 8.10	Löslichkeiten im System $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-K}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$	251
Abb. 8.11	Löslichkeiten im System $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-MgSO}_4\text{-H}_2\text{O}$	252
Abb. 8.12	Löslichkeiten im System $\text{K}_2\text{SO}_4\text{-MgSO}_4\text{-H}_2\text{O}$	253
Abb. 8.13	Löslichkeiten im System $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-CaSO}_4\text{-H}_2\text{O}$	254
Abb. 8.14	Löslichkeiten im System $\text{K}_2\text{SO}_4\text{-CaSO}_4\text{-H}_2\text{O}$	255
Abb. 8.15	Löslichkeiten im System $\text{MgSO}_4\text{-CaSO}_4\text{-H}_2\text{O}$	257
Abb. 8.16	Löslichkeiten im System $\text{NaCl-Na}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$	258
Abb. 8.17	Löslichkeiten im System $\text{KCl-K}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$	259
Abb. 8.18	Löslichkeiten im System $\text{MgCl}_2\text{-MgSO}_4\text{-H}_2\text{O}$	260
Abb. 8.19	Löslichkeiten im System $\text{CaCl}_2\text{-CaSO}_4\text{-H}_2\text{O}$	261
Abb. 8.20	Löslichkeiten im System $\text{NaCl-KCl-Na}_2\text{SO}_4\text{-K}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$	262
Abb. 8.21	Löslichkeiten im System $\text{KCl-MgCl}_2\text{-MgSO}_4\text{-K}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$	263
Abb. 8.22	Löslichkeiten im System $\text{NaCl-MgCl}_2\text{-NaSO}_4\text{-K}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$	264
Abb. 8.23	Löslichkeiten von Gips und Anhydrit in NaCl Lösung.....	265

Abb. 8.24	Löslichkeiten von Gips und Anhydrit in $MgCl_2$ und KCl Lösungen.....	266
Abb. 8.25	Paragenese Q: Vergleich mit Literaturdaten	267
Abb. 8.26	Paragenese R: Vergleich mit Literaturdaten.....	268
Abb. 8.27	Paragenese Z Vergleich mit Literaturdaten.....	269
Abb. 8.28	Vergleich der berechneten Stabilitätsgebiete im hexären System bei 298 K.....	271
Abb. 8.29	Berechnete Stabilitätsgebiete im hexären System bei 328 K und 348 K.....	272
Abb. 8.30	Osmotischer Koeffizient ϕ und mittlere Aktivitätskoeffizient $\log \gamma$ bei ■-298 K, ■-323 K und ■-373 K	274
Abb. 8.31	Osmotischer Koeffizient ϕ und Aktivitätskoeffizient $\log \gamma$ bei ■-298 K, ■-323 K und ■-373 K.....	275
Abb. 8.32	Löslichkeit in den binären basischen Systemen $Mg(OH)_2-H_2O$ und $Ca(OH)_2-H_2O$	276
Abb. 8.33	Löslichkeiten im System $NaOH-NaCl-H_2O$	278
Abb. 8.34	Löslichkeiten im System $KOH-KCl-H_2O$	279
Abb. 8.35	Löslichkeiten im System $NaOH-NaSO_4-H_2O$	281
Abb. 8.36	Löslichkeiten im System $NaOH-NaSO_4-H_2O$	282
Abb. 8.37	Löslichkeiten im System $Mg(OH)_2-MgCl_2-H_2O$	283
Abb. 8.38	Löslichkeiten im System $Ca(OH)_2-CaCl_2-H_2O$	285
Abb. 8.39	Löslichkeiten im System $Ca(OH)_2-NaOH-H_2O$	286
Abb. 8.40	Löslichkeiten im System $Ca(OH)_2-KOH-H_2O$	287
Abb. 8.41	Löslichkeiten im System $Ca(OH)_2-NaOH-NaCl-H_2O$ bei 20 °C.....	288
Abb. 8.42	Löslichkeiten im System $NaOH-NaCl-Na_2SO_4-H_2O$ bei 150 °C	288
Abb. 8.43	Löslichkeiten im System $NaOH-NaCl-KOH-KCl -H_2O$ bei 100 °C.....	289
Abb. 8.44	Löslichkeiten im System $NaOH- Na_2SO_4-KOH- K_2SO_4 -H_2O$ bei	289
Abb. 8.45	Aktivitätskoeffizient $\log \gamma(+/-)$ von HCl in H_2O bei ■-298 K, ■-323 K, ■-348 K und ■-373 K	290
Abb. 8.46	Osmotischer Koeffizient ϕ von H_2SO_4 in H_2O bei ■-298 K, ■-323 K, ■-348 K und ■-373 K	291

Abb. 8.47	Löslichkeit von Halit im System HCl-NaCl-H ₂ O	292
Abb. 8.48	Löslichkeit von KCl im System HCl-KCl-H ₂ O.....	293
Abb. 8.49	Löslichkeit von Bischofit und Oxoniumcarnallit im System HCl-MgCl ₂ -H ₂ O	294
Abb. 8.50	Löslichkeiten im System H ₂ SO ₄ -Na ₂ SO ₄ -H ₂ O	295
Abb. 8.51	Löslichkeiten im System H ₂ SO ₄ -K ₂ SO ₄ -H ₂ O	296
Abb. 8.52	Löslichkeiten im System H ₂ SO ₄ -MgSO ₄ -H ₂ O	297
Abb. 8.53	Löslichkeiten der CaSO ₄ -Phasen im System H ₂ SO ₄ -CaSO ₄ -H ₂ O	298
Abb. 8.54	Löslichkeiten der CaSO ₄ -Phasen im System HCl-CaSO ₄ -H ₂ O.....	299
Abb. 8.55	Löslichkeiten im System H ⁺ , Na ⁺ / Cl ⁻ , SO ₄ ²⁻ // H ₂ O	300
Abb. 8.56	Löslichkeiten im System H ⁺ , Na ⁺ , K ⁺ , Mg ²⁺ / Cl ⁻ // H ₂ O	301
Abb. 8.57	Experimentelle und berechnete osmotische Koeffizienten von CsCl-Lösungen bei 25 °C	302
Abb. 8.58	Experimentelle und berechnete Aktivitäten von CsCl-Lösungen bei 25 °C	303
Abb. 8.59	Experimentelle und berechnete osmotische Koeffizienten von Cs ₂ SO ₄ -Lösungen bei 25 °C	306
Abb. 8.60	Phasengleichgewicht im System CsCl-NaCl-H ₂ O bei 25 °C.....	309
Abb. 8.61	Phasengleichgewicht im System Cs ₂ SO ₄ -Na ₂ SO ₄ -H ₂ O bei 25 °C	310
Abb. 8.62	Phasengleichgewicht im System CsCl-KCl-H ₂ O bei 25 °C.....	311
Abb. 8.63	Phasengleichgewicht im System Cs ₂ SO ₄ -K ₂ SO ₄ -H ₂ O bei 25 °C	312
Abb. 8.64	Phasengleichgewicht im System CsCl-MgCl ₂ -H ₂ O bei 25 °C	313
Abb. 8.65	Phasengleichgewicht im System Cs ₂ SO ₄ -MgSO ₄ -H ₂ O bei 25 °C	314
Abb. 8.66	Phasengleichgewicht im System CaCl ₂ -CsCl-H ₂ O bei 25 °C.....	315
Abb. 8.67	Phasengleichgewicht im System CsCl-Cs ₂ SO ₄ -H ₂ O bei 25 °C.....	316
Abb. 8.68	Experimentelle und berechnete osmotische Koeffizienten von RbCl-Lösungen bei 25 °C	347
Abb. 8.69	Experimentelle und berechnete Aktivitäten von RbCl-Lösungen bei 25 °C	348

Abb. 8.70	Experimentelle und berechnete osmotische Koeffizienten von Rb_2SO_4 -Lösungen bei 25 °C.....	350
Abb. 8.71	Phasengleichgewicht im System $\text{RbCl-NaCl-H}_2\text{O}$ bei 25 °C.....	352
Abb. 8.72	Phasengleichgewicht im System $\text{Rb}_2\text{SO}_4\text{-Na}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ bei 25 °C.....	353
Abb. 8.73	Phasengleichgewicht im System $\text{RbCl-KCl-H}_2\text{O}$ bei 25 °C.....	354
Abb. 8.74	Phasengleichgewicht im System $\text{Rb}_2\text{SO}_4\text{-K}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ bei 25 °C.....	356
Abb. 8.75	Phasengleichgewicht im System $\text{RbCl-MgCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ bei 25 °C.....	357
Abb. 8.76	Experimentelle und berechnete osmotische Koeffizienten von SrCl_2 -Lösungen bei 25 °C.....	377
Abb. 8.77	Experimentelle und berechnete Aktivitäten von SrCl_2 -Lösungen bei 25 °C.....	378
Abb. 8.78	Phasengleichgewicht im System $\text{SrCl}_2\text{-NaCl-H}_2\text{O}$ bei 25 °C.....	380
Abb. 8.79	Phasengleichgewicht im System $\text{SrCl}_2\text{-KCl-H}_2\text{O}$ bei 25 °C.....	381
Abb. 8.80	Experimentelle und berechnete Aktivitäten von SrSO_4 -Lösungen bei 25 °C.....	382
Abb. 8.81	Phasengleichgewicht im System $\text{SrSO}_4\text{-NaSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ bei 25 °C.....	384
Abb. 8.82	Phasengleichgewicht im System $\text{NaCl-SrSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ bei 25 °C.....	385
Abb. 8.83	Abhängigkeit der osmotischen Koeffizienten von der Aluminiumchlorid-Konzentration im System $\text{AlCl}_3\text{-H}_2\text{O}$ bei 25 °C.....	408
Abb. 8.84	Abhängigkeit der osmotischen Koeffizienten von der Aluminiumchlorid-Konzentration im System $\text{AlCl}_3\text{-H}_2\text{O}$ bei 25 °C.....	410
Abb. 8.85	Abhängigkeit der osmotischen Koeffizienten von der Aluminiumsulfatkonzentration im System $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3\text{-H}_2\text{O}$ bei 25 °C.....	412
Abb. 8.86	Die Löslichkeitskurve des Systems $\text{Al-Na-Cl-H}_2\text{O}$	417
Abb. 8.87	Die Löslichkeitskurve des Systems $\text{Al-Na-SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ bei 25 °C.....	419
Abb. 8.88	Löslichkeitskurve des Systems $\text{Al}^{3+}\text{-K}^+\text{-Cl}^-\text{-H}_2\text{O}$ unter Standardbedingungen.....	422
Abb. 8.89	Die Löslichkeitskurve des Systems $\text{Al}^{3+}\text{-K}^+\text{-SO}_4^{2-}\text{-H}_2\text{O}$ unter Standardbedingungen.....	424
Abb. 8.90	Löslichkeitskurve des Systems $\text{Al-Mg-Cl-H}_2\text{O}$	427

Abb. 8.91	Löslichkeitskurve des Systems Al-Mg-SO ₄ -H ₂ O unter Standardbedingungen	428
Abb. 8.92	Löslichkeitskurve des Systems Al ³⁺ -Ca ²⁺ -SO ₄ ²⁻ -H ₂ O unter Standardbedingungen	430
Abb. 8.93	Löslichkeitskurve des Systems Al-Ca-SO ₄ -H ₂ O unter Standardbedingungen	431
Abb. 8.94	Löslichkeit von Gibbsit und Aluminiumspeziation in Abhängigkeit vom pH unter Standardbedingungen	449
Abb. 8.95	Gibbsitlöslichkeit in NaOH in Abhängigkeit vom pH	485
Abb. 8.96	Löslichkeit von SiO ₂ als Funktion der Kaliumsulfatkonzentration.....	511
Abb. 8.97	Abhängigkeit des pH-Wertes von dem Natriumoxid-Gehalt bei verschiedenen Verhältnissen r(SiO ₂ /Na ₂ O) bei 20 °C [WEL/LAN1969].....	514
Abb. 8.98	Entwicklung der ²⁹ Si-Spektren bei unterschiedlichem Verhältnis n = NaOH/SiO ₂ , [ENG/ZEI1975] (δ* = chemische Verschiebung relativ zu Monosilikat).....	517
Abb. 8.99	Abhängigkeit des log(K)-Wertes von der mittleren Elektronegativität ΔEN nach dem Partialteilladungsmodell von [REY2005].....	532
Abb. 8.100	Modellierung von SiO ₂ in neutralem und alkalischem Milieu	535
Abb. 8.101	Experimentelle und berechnete osmotische Koeffizienten im System Na ₃ AsO ₄ -H ₂ O bei 25 °C	541
Abb. 8.102	Experimentelle und berechnete osmotische Koeffizienten im System Na ₂ HAsO ₄ -H ₂ O bei 25 °C.....	542
Abb. 8.103	Experimentelle und berechnete osmotische Koeffizienten im System NaH ₂ AsO ₄ -H ₂ O bei 25 °C.....	543
Abb. 8.104	Experimentelle und berechnete osmotische Koeffizienten im System K ₃ AsO ₄ -H ₂ O bei 25 °C	546
Abb. 8.105	Experimentelle und berechnete osmotische Koeffizienten im System K ₂ HAsO ₄ -H ₂ O bei 25 °C.....	546
Abb. 8.106	Experimentelle und berechnete osmotische Koeffizienten im System KH ₂ AsO ₄ -H ₂ O bei 25 °C.....	547
Abb. 8.107	Phasengleichgewicht im System Na ₃ AsO ₄ -NaCl-H ₂ O bei 25 °C.....	552

Abb. 8.108 Isoaktivitätslinie im System $\text{Na}_2\text{HAsO}_4\text{-NaCl-H}_2\text{O}$ bei 25 °C	553
Abb. 8.109 Isoaktivitätslinien im System $\text{NaH}_2\text{AsO}_4\text{-NaCl-H}_2\text{O}$ bei 25 °C	553
Abb. 8.110 Phasengleichgewicht im System $\text{Na}_3\text{AsO}_4\text{-Na}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ bei 25 °C	554
Abb. 8.111 Isoaktivitätslinie im System $\text{Na}_2\text{HAsO}_4\text{-Na}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ bei 25 °C	555
Abb. 8.112 Isoaktivitätslinie im System $\text{NaH}_2\text{AsO}_4\text{-Na}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ bei 25 °C	556
Abb. 8.113 Isoaktivitätslinie im System $\text{K}_3\text{AsO}_4\text{-KCl-H}_2\text{O}$ bei 25 °C	557
Abb. 8.114 Isoaktivitätslinien im System $\text{K}_2\text{HAsO}_4\text{-KCl-H}_2\text{O}$ bei 25 °C.....	558
Abb. 8.115 Isoaktivitätslinie im System $\text{KH}_2\text{AsO}_4\text{-KCl-H}_2\text{O}$ bei 25 °C.....	558
Abb. 8.116 Zusammensetzung von Zement mit und ohne Zuschlagsstoffen.....	581
Abb. 8.117 Vergleich zwischen experimentellen Daten (Symbole) und Modellergebnissen (Linien) für die Beziehung unterschiedlicher Kennwerte im System $\text{CaO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ nach [BER1990].....	586
Abb. 8.118 Phasendiagramm des Systems $\text{CaO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ nach [TAY1964].....	592
Abb. 8.119 Variation des Ca/Si-Verhältnisses in der C-S-H-Phase mit dem Ca- Gehalt der Lösung; aus [LOC2000]	594
Abb. 8.120 Variation der Si-Konzentration in Abhängigkeit von der Ca- Konzentration in Lösung	595
Abb. 8.121 Vereinfachtes Schema der C-S-H-Phasen, welche sich in Abhängigkeit des initialen Mischungsverhältnisse von CaO zu SiO_2 und der Temperatur bilden; aus [MEI/ONO1994].....	596
Abb. 8.122 Mischkristallbeziehung und Nomenklatur der Hydrogranate nach [PER2003]	604
Abb. 8.123 Diagramm der chemischen Zusammensetzungen von Deweylit (⊙), Kerolit (X), kristallinem Talk (T) und Serpentin (S) nach [BIS/BRI1978].....	608
Abb. 8.124 Abhängigkeit des IAP vom Verhältnis Ca/Si in der C-S-H-Phase.....	616
Abb. 8.125 Abhängigkeit des IAP vom Verhältnis Ca/Si in der C-S-H-Phase.....	617
Abb. 8.126 Abhängigkeit der Löslichkeitskonstante (dargestellt als $\log K_L$) von C_2AH_8 vom pH-Wert der Lösung	618
Abb. 8.127 Abhängigkeit der Löslichkeitskonstante (dargestellt als $\log K_L$) von C_4AH_{13} vom pH-Wert der Lösung.....	620

Abb. 8.128	Abhängigkeit der Löslichkeitskonstante (dargestellt als $\log K_L$) von Monosulfat vom pH-Wert der Lösung.....	621
Abb. 8.129	Abhängigkeit der Löslichkeitskonstante (dargestellt als $\log K_L$) von Monocarbonat vom pH-Wert der Lösung	623
Abb. 8.130	Abhängigkeit der Löslichkeitskonstante (dargestellt als $\log K_L$) von Hemisulfat vom pH-Wert der Lösung	625
Abb. 8.131	Abhängigkeit der Löslichkeitskonstante (dargestellt als $\log K_L$) von Friedelschem Salz vom pH-Wert der Lösung	627
Abb. 8.132	Abhängigkeit der Löslichkeitskonstante (dargestellt als $\log K_L$) von Kuzelschem Salz vom pH-Wert der Lösung	628
Abb. 8.133	Abhängigkeit der Löslichkeitskonstante (dargestellt als $\log K_L$) von Strätlingit vom pH-Wert der Lösung	630
Abb. 8.134	Abhängigkeit der Löslichkeitskonstante (dargestellt als $\log K_L$) von Ettringit vom pH-Wert der Lösung	632
Abb. 8.135	Abhängigkeit der Löslichkeitskonstante von Ettringit (dargestellt als $\log K_L$) von der Cl-Konzentration in der Lösung	632
Abb. 8.136	Abhängigkeit der Löslichkeitskonstante (dargestellt als $\log K_L$) von Tricarbonat vom pH-Wert der Lösung	635
Abb. 8.137	Abhängigkeit der Löslichkeitskonstante (dargestellt als $\log K_L$) von Hydrogranat vom pH-Wert der Lösung	636
Abb. 8.138	Abhängigkeit der Löslichkeitskonstante (dargestellt als $\log K_L$) von Si-haltigem Hydrogranat vom pH-Wert der Lösung	639
Abb. 8.139	Abhängigkeit der Löslichkeitskonstante von Hydrotalcit, M_4AH_{10} , vom pH-Wert der Lösung	641
Abb. 8.140	Abhängigkeit der Löslichkeitskonstante (dargestellt als $\log K_L$) von Sepiolith vom pH-Wert der Lösung	642
Abb. 8.141	Abhängigkeit der Löslichkeitskonstante (dargestellt als $\log K_L$) von Kerolit vom pH-Wert der Lösung	643
Abb. 8.142	Endglieder, intermediäre Zusammensetzungen und Mischkristalle innerhalb der AFm-Gruppe nach [REV/ADE1997]	647
Abb. 8.143	Spurenaktivitätskoeffizienten von Th^{4+} , berechnet als Funktion der NaCl-Konzentration	667

**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

AF-Colenco AG
Täferstrasse 26
5405 Baden, Schweiz

**Helmholtz-Zentrum Dresden-Rossen-
dorf (HZDR) Institut für Radiochemie (IRC)**
Bautzner Landstraße 400
01328 Dresden

Karlsruher Institut für Technologie (KIT)
Institut für Nukleare Entsorgung (INE)
Postfach 3640
76021 Karlsruhe

TU Bergakademie Freiberg (TU-BAF)
Institut für Anorganische Chemie
Leipziger Straße 29
09596 Freiberg