

Charakterisierung von binären und ternären Elektrolytsystemen
mit Anionen organischer Säuren
– Wasseraktivitätsmessungen und thermodynamische Modellierung –

Dissertation

Zur Erlangung des Doktorgrades
des Fachbereiches Chemie
der Universität Hamburg

vorgelegt von

Roland Beyer
aus Hamburg

Hamburg 2001

1. Gutachter: Prof. Dr. W. Dannecker

2. Gutachter: Prof. Dr. K. Nagorny

Tag der letzten mündlichen Prüfung: 20. Juli 2001

Die vorliegende Arbeit wurde im Zeitraum von August 1996 bis Mai 2001 im Arbeitskreis von Prof. Dr. W. Dannecker am Institut für Anorganische und Angewandte Chemie der Universität Hamburg angefertigt.

Herrn Prof. Dr. W. Dannecker danke ich nochmals für die Aufnahme in den Arbeitskreis und für stetes Interesse am Fortgang der Arbeit.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Dr. Michael Steiger für die Überlassung des Themas, stete Diskussionsbereitschaft und nützliche Anregungen.

Der Service-Analytik, besonders Frau Helga Effinger, sei für die durchgeführten titrimetrischen Untersuchungen gedankt.

Vielen Dank auch an Frau Dr. Anke Zeunert für die produktive Zusammenarbeit im Labor 12 und an Herrn Joachim Dorn für ständige Bereitschaft zur Diskussion.

Dem gesamten Arbeitskreis möchte ich für die gute Zusammenarbeit danken.

Der Europäischen Kommission (EC) sei für die finanzielle Förderung der Arbeit gedankt.

Bei meinen Eltern möchte ich mich sehr herzlich für die Förderung und Unterstützung während meiner gesamten Studienzzeit bedanken.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	7
2	Die Thermodynamik von Elektrolytlösungen	12
2.1	Grundlegende thermodynamische Größen	12
2.1.1	Reale und ideale Lösungen, Aktivität	12
2.1.2	Die Wasseraktivität	13
2.1.3	Der osmotische Koeffizient	15
2.2	Weiterführende thermodynamische Größen	15
2.2.1	Partielle molare Größen	15
2.2.2	Die relative Enthalpie	17
2.2.3	Scheinbare molare Größen	17
2.2.4	Die relative scheinbare molare Enthalpie	19
2.2.5	Die scheinbare molare Wärmekapazität	19
2.3	Bestimmung von scheinbaren molaren Größen	20
3	Das Ionenwechselwirkungsmodell nach Pitzer	22
3.1	Einleitung	22
3.2	Grundlegender Aufbau des Ionenwechselwirkungsmodells	23
3.3	Herleitung der Gleichungen	24
3.4	Die Gleichungen des Pitzer-Modells	26
3.4.1	Allgemeine Gleichungen und binäre Parameter	26
3.4.2	Ternäre Parameter	28
3.4.3	Gleichungen für binäre Elektrolytsysteme	30
3.5	Temperaturabhängigkeit der Ionenwechselwirkungsparameter	30
3.6	Parameterisierung des Modells	33
3.6.1	Bestimmung der binären Wechselwirkungsparameter	33
3.6.2	Bestimmung der ternären Wechselwirkungsparameter	35

4	Das Messverfahren.....	37
4.1	Aufbau der Messapparatur	37
4.2	Funktionsweise des Drucksensors.....	39
4.3	Messprozedur	40
4.3.1	Verwendete Materialien und Trocknung.....	40
4.3.2	Einwaage	42
4.3.3	Entgasung	43
4.3.4	Messung.....	44
4.4	Kalibrierung.....	44
4.5	Fehlerabschätzung	47
4.5.1	Sensorgenauigkeit.....	47
4.5.2	Temperaturgenauigkeit.....	49
4.5.3	Konzentrationsgenauigkeit	49
4.5.4	Fehlerfortpflanzung	50
5	Binäre Elektrolytssysteme.....	52
5.1	Einleitung	52
5.2	Natriumacetat-H ₂ O.....	52
5.2.1	Eigene Messungen.....	52
5.2.2	Vergleich mit anderen Daten.....	55
5.2.3	Vorbereitungen und Anpassung der Daten.....	58
5.3	Kaliumacetat-H ₂ O	61
5.4	Calciumacetat-H ₂ O.....	67
5.5	Natriumformiat-H ₂ O	73
5.6	Kaliumformiat-H ₂ O.....	79
5.7	Calciumformiat-H ₂ O	84

6	Ternäre Elektrolytsysteme	90
6.1	Einleitung	90
6.2	Kalium-Formiat-Acetat-H ₂ O.....	90
6.3	Natrium-Formiat-Acetat-H ₂ O	94
6.4	Natrium-Kalium-Formiat-H ₂ O.....	98
6.5	Natrium-Kalium-Acetat-H ₂ O	102
7	Diskussion	105
8	Zusammenfassung.....	108
9	Literatur	115
10	Anhang	123

1 Einleitung

Lösliche Salze tragen wesentlich zur Verwitterung von porösen Materialien, wie z.B. Baustoffen bei, und die sog. Salzverwitterung ist ein seit längerer Zeit bekanntes Schadensphänomen (EVANS, 1970; ARNOLD und ZEHNDER, 1991; GOUDIE und VILES, 1997). Bei näherer Betrachtung lassen sich zwei grundsätzliche Schadensmechanismen unterscheiden: Bei der chemischen Verwitterung findet eine Auflösung und Umwandlung mineralischer Bestandteile aufgrund chemischer Reaktionen statt. Bei der physikalisch ausgelösten Verwitterung wird durch das Auskristallisieren von Salzen im Inneren des porösen Materials ein mechanischer Stress auf das Porengefüge ausgeübt, der zunächst den Zusammenhalt auf mikroskopischer Ebene schwächt und letztlich auch zu makroskopisch sichtbaren Rissen und Abplatzungen führen kann.

Obwohl der Zusammenhang zwischen Kristallisation und Schädigung unbestritten ist, ist noch sehr wenig über den zugrundeliegenden physikalisch-chemischen Schadensmechanismus bekannt. Es werden unterschiedliche Ursachen diskutiert, so vor allem die Kristallisation aus übersättigter Lösung oder die Hydratumwandlung fester Salze, wobei das Kristallwachstum immer im Poreninnenraum stattfinden muss, um eine Schädigung zu bewirken. Wie hierdurch die hohen internen Drücke zustande kommen, und wie durch das Kristallwachstum der schädigende Einfluss genau ausgeübt wird, ist jedoch noch nicht völlig verstanden (DUTTLINGER und KNÖFEL, 1993; STEIGER, 2001). Kristallisationsdrücke als Funktion der Übersättigung wurden von CORRENS und STEINBORN (1939) berechnet, jedoch ohne Berücksichtigung von Aktivitäten. Legt man makroskopische Zugfestigkeiten von verschiedenen Gesteinen zugrunde, so müssten nach ihrer Gleichung sehr hohe Übersättigungen auftreten, um einen hinreichend hohen Druck zu erzeugen. Es ist in diesem Zusammenhang allerdings überaus fraglich, ob makroskopische Zugfestigkeiten ein guter Indikator für die Widerstandsfähigkeit im Porengefüge sind, da schon vor dem Erreichen dieser Werte Veränderungen in der porösen Struktur auftreten. Die Berechnung des Hydratationsdruckes in Abhängigkeit von der relativen Feuchte wurde als erstes von MORTENSEN (1933) durchgeführt. Auch hier wären genügend hohe Drücke, ausgehend von Zugfestigkeiten, erst bei unrealistisch hohen relativen Feuchten erreichbar. Weiterhin unklar bleibt, ob eine Hydratumwandlung direkt über die feste Phase, oder besser durch eine Kristallisation aus übersättigter Lösung nach einem Auflösungs-

Kristallisations-Mechanismus beschrieben werden kann (STEIGER, 2001; ZEUNERT, 2000).

Abgesehen von dem natürlichen Gehalt können Salze auf unterschiedlichen Wegen in den porösen Baustoff eingetragen werden. Neben eindringendem Regenwasser oder aufsteigender Grundfeuchte ist auch die trockene Deposition von gasförmigen und partikulären Schadstoffen zu nennen. Auch mittels biologischer Aktivität kann es durch eine Metabolisierung vorhandener Ionen zu Anreicherungen schädigender Salze kommen (MANSCH und BOCK, 1998). Zusätzlich können bei der Anwendung von Bau- oder Reinigungsmitteln durch chemische Reaktionen schädigende Salze im Baustoff entstehen. Bei alkalischen Baustoffen, z.B. bei Mörtel oder Putz, werden dabei vor allem Natrium-, Kalium- und Carbonat-Ionen eingetragen. Reinigungsmittel sind dagegen häufig sauer und können zum einen durch die eingetragene Säure, andererseits durch das konjugierte Anion zu Schäden führen. So berichten ZEHNDER und ARNOLD (1984) von Formiaten an Bauwerken, die offensichtlich durch eine frühere Behandlung mit Ameisensäure entstanden sind.

Salze von Anionen organischer Säuren spielen auch bei Salzschädigungen von Exponaten in hölzernen Gefäßen oder Schaukästen eine wesentliche Rolle, da die verwendeten Hölzer oft Ameisen- und Essigsäuredämpfe emittieren, die dann zu einer Anreicherung von Formiaten und Acetaten in den porösen Materialien führen. FITZHUGH und GETTENS (1971) berichten von Calclacit-Ausblühungen ($\text{CaCl}_2 \cdot \text{Ca}(\text{OAc})_2 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$) auf Steinen und Tongefäßen, TENNENT und BAIRD (1985) konnten Ausblühungen auf Schnecken- und Muschelschalen als unterschiedliche Hydrate von Calciumacetat und Calciumacetatformiat identifizieren. Auch Metallmünzen können in Mitleidenschaft gezogen werden, wie das Auftreten von Bleiformiat- und Bleiacetat-Ausblühungen zeigt (FITZHUGH und GETTENS, 1971; TENNENT *et al.*, 1993). Durch Laboruntersuchungen konnte gezeigt werden, dass bei ansteigender relativer Feuchte durch verbesserte Deposition der sauren Dämpfe auf dem Material eine deutliche Verstärkung des schädigenden Einflusses auftritt (BROKERHOF und VAN BOMMEL, 1996; TÉTREAUULT *et al.*, 1998).

Ganz allgemein, ob es sich nun um ein Bauwerk oder ein Ausstellungsstück handelt, kommt es in porösen Systemen zu einer Zirkulation der Ionen in wässriger Lösung. Verdunstet über die Oberflächen mehr Wasser als aus dem Inneren nachgeliefert werden kann, tritt zunächst eine Konzentration und schließlich eine Kristallisation von bestimmten

Salzphasen auf. Bei aufsteigender Grundfeuchte kann es dabei an Bauwerken zur fraktionierten Kristallisation kommen, wie bei ARNOLD und ZEHNDER (1991) beschrieben. Allgemein wird zwischen mobilen Salzen, wie z.B. NaCl, die fast immer vollständig gelöst vorliegen, und immobilen Salzen, wie CaSO₄, welche durch ihre geringe Löslichkeit zum größten Teil in kristalliner Form vorliegen, unterschieden. Während in einem geschlossenen System die Gasphase üblicherweise durch das Verhalten der flüssigen Phase bestimmt wird, liegt am Bauwerk oder auch einem Ausstellungsstück eine gegensätzliche Situation vor. In diesen offenen Systemen steht die Salzlösung im Porenraum über die Luft ständig mit einer großen Menge Wasserdampf in Kontakt. Verändert sich der Feuchtegehalt in der Umgebung, kann das Verhalten der Salze dadurch stark beeinflusst werden. Zusätzlich können auch durch Temperaturschwankungen Veränderungen in den Kristallisationseigenschaften ausgelöst werden. Bei einem Ansteigen der relativen Feuchte oberhalb der für jedes reine Salz charakteristischen Deliqueszenzfeuchte, zerfließt das feste Salz und bildet eine gesättigte Lösung, die sich bei einem weiteren Ansteigen der relativen Feuchte verdünnt. Genauso kommt es bei einem Absinken der relativen Feuchte unter diesen Wert zur Kristallisation des Salzes, wobei sämtliches Wasser abgegeben wird. Schwankt nun die relative Feuchte in der Umgebung um diesen Wert, so können Schadenszyklen mit sich wiederholenden Phasenänderungen entstehen, wie in Abbildung 1-1 gezeigt ist. Jede erneute Kristallisation belastet dabei das Porengefüge und führt zu einer fortschreitenden Schädigung.

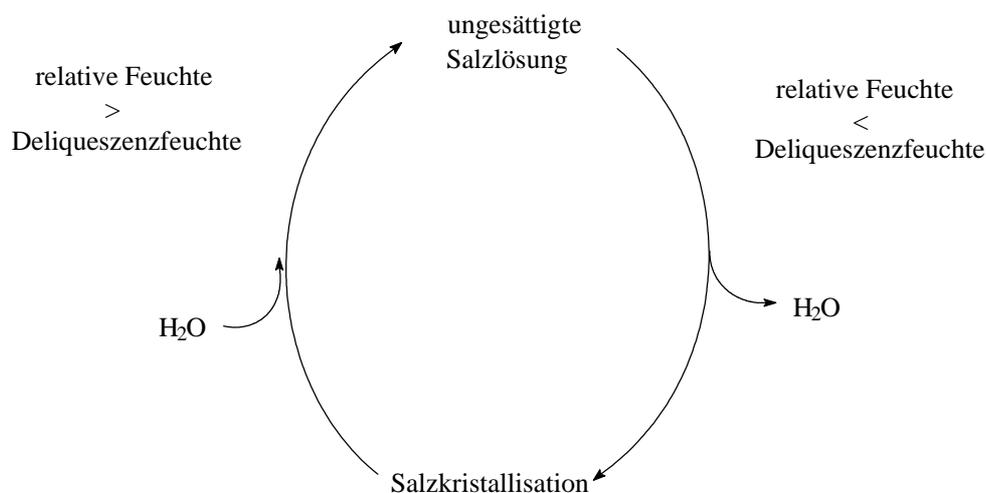


Abb. 1-1: Kristallisationszyklus bei einem reinen Salz.

In einem Gebäude liegen normalerweise komplexe Systeme mit vielen verschiedenen Ionen vor. Am häufigsten sind dabei Elektrolytsysteme anzutreffen, die aus den Kationen Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} und den Anionen Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , HCO_3^- , CO_3^{2-} zusammengesetzt sind. Während bei einem reinen Salz durch umfangreiches Datenmaterial (GREENSPAN, 1977) häufig das Verhalten vorhergesagt werden kann, ist bei Multikomponentensystemen die Vorhersage schwierig, da aus den Eigenschaften der reinen Salze nicht automatisch auf das Verhalten der Mischung geschlossen werden kann (STEIGER und DANNECKER, 1995). Auch finden hier Deliqueszenzvorgänge nicht wie bei einem reinen Salz bei einer bestimmten relativen Feuchte statt, sondern in einem Feuchtebereich. Durch die große Anzahl der Ionen und durch mögliche Bildung von Doppelsalzen und verschiedener Hydrate, können sehr viele unterschiedliche Salze gebildet werden. Insgesamt können mindestens 50–60 verschiedene Salzphasen im Temperaturbereich zwischen -30 °C und 40 °C auftreten, wobei nach ARNOLD und ZEHNDER (1991) mehr als 30 auch schon tatsächlich nachgewiesen worden sind.

Eine Möglichkeit weitere Schädigungen poröser Materialien zu vermeiden, besteht in der Steuerung der klimatischen Bedingungen in Innenräumen, auch wenn dieses mitunter einen hohen technischen Aufwand erfordert und im Widerspruch zu einer angestrebten Nutzung stehen kann. Für die Auswahl des passenden Feuchte- und Temperaturbereiches, muss aber das Verhalten des möglicherweise sehr komplexen Elektrolytsystems bekannt sein. Um nicht bei jedem beobachteten Elektrolytsystem die Kristallisationseigenschaften in Abhängigkeit der relativen Feuchte und der Temperatur neu bestimmen zu müssen, wäre es sehr wünschenswert, diese berechnen zu können. Gute Erfolge konnten mit dem Ionenwechselwirkungsmodell von PITZER (1973) erzielt werden, welches bisher vor allem in der Geochemie Eingang gefunden hat, wo mit seiner Hilfe die Entstehung von Salzlagerstätten nachvollzogen werden konnte (HARVIE und WEARE, 1980; HARVIE *et al.*, 1980). Da das Modell semiempirisch ist, muss es jedoch vor der erfolgreichen Benutzung mit Daten von reinen und Mischlösungen angepasst werden. Eine solche umfassende Parameterisierung des Pitzer-Modells für die am häufigsten in porösen Systemen anzutreffenden Ionen ist im Abschlußbericht des durch die EU geförderten Projektes „ECOS“ zu finden (PRICE, 2000). Das Modell stößt allerdings immer dort an Grenzen, wo keine, oder zu wenige Daten über die zugrundeliegenden Salze vorhanden sind. Besonders bei den Elektrolytsystemen mit Anionen von organischen Säuren, wie Formiat und Acetat,

sind in der Literatur nur wenig Daten, und dann auch häufig nur in einem sehr eingeschränkten Temperaturbereich verfügbar. Für unterschiedliche konservatorische Maßnahmen ist es jedoch unbedingt notwendig, auch diese Systeme mit Hilfe des Pitzer-Modells berechnen zu können. Besonders die mit Formiaten und Acetaten belasteten Ausstellungsstücke in Museen könnten davon profitieren, wenn optimale Lagerbedingungen hinsichtlich der relativen Feuchte und der Temperatur bekannt sind, bei denen weitere Kristallisationen vermieden werden.

Somit sollte im Rahmen dieser Arbeit zunächst eine Datenbasis für die Anionen Formiat und Acetat im Zusammenhang mit den Kationen Natrium, Kalium und Calcium erstellt werden. Wichtig ist dabei die Verwendung einer hochpräzisen Messmethode, da die benötigten Daten zur Weiterbearbeitung in einer sehr hohen Genauigkeit vorliegen müssen. Eine Methode, die sehr genaue Messungen der Eigenschaften von Elektrolytlösungen bei vertretbarem apparativen Aufwand erlaubt, ist die in dieser Arbeit angewendete statische Dampfdruckmessung. Dafür sollte zunächst eine Messapparatur aufgebaut und optimiert werden. Durch Messung von Dampfdrücken und anschließende Umrechnung in weiterführende thermodynamische Größen sollte die neu gewonnene Datenbasis schließlich zur Anpassung des Pitzer-Modells für die untersuchten Elektrolytsysteme benutzt werden. Dieses sollte in einem ersten Schritt für die reinen Salzsysteeme und darauf aufbauend anschließend auch für gemischte Systeme erfolgen. Nach der Parameterisierung aller reinen und der weiterführenden Mischsysteme ist es letztendlich das Ziel, umfassende thermodynamische Eigenschaften der untersuchten Systeme vorhersagen zu können.

2 Die Thermodynamik von Elektrolytlösungen

2.1 Grundlegende thermodynamische Größen

2.1.1 Reale und ideale Lösungen, Aktivität

In der Thermodynamik von Elektrolytlösungen wird zwischen realen und idealen Lösungen unterschieden. Ideale Lösungen zeichnen sich dadurch aus, dass zwischen den gelösten Spezies keine Wechselwirkungen bestehen; sie befolgen das Raoult'sche Gesetz über den gesamten Mischungsbereich:

$$p_A = x_A p_A^\circ \quad (2-1)$$

Dabei ist p_A der Partialdruck des Stoffes A über der Lösung, p_A° der Dampfdruck des reinen Stoffes A und x_A das Stoffmengenverhältnis von A in der Lösung. Der Partialdruck des betrachteten Stoffes ist also direkt proportional zur Menge dieses Stoffes in einer Lösung. Elektrolytlösungen befolgen jedoch nur bei sehr geringen Konzentrationen der gelösten Stoffe das Raoult'sche Gesetz. In der Praxis sind daher nahezu alle betrachteten Lösungen realer Natur. Bei realen Lösungen sind zwischen den gelösten Spezies gegenseitige Wechselwirkungen vorhanden, die nicht vernachlässigt werden können. Sie gehen daher auch nur im Grenzfall der unendlichen Verdünnung in eine ideale Lösung über. Während bei idealen Lösungen die Konzentration eines Stoffes direkt zur quantitativen Beschreibung benutzt werden kann, muss bei realen Lösungen die Aktivität a benutzt werden. Diese ist definiert als:

$$a_i = \gamma_i m_i / m^\circ \quad (2-2)$$

mit der Konzentration m_i , dem Aktivitätskoeffizienten γ_i und der Standardkonzentration m° . Die Standardkonzentration einer realen Lösung bezieht sich auf einen hypothetischen Zustand mit $m = 1 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$, in dem alle Wechselwirkungen, die zu Abweichungen vom idealen Verhalten führen, ausgeschlossen sind, also die Umgebung jedes gelösten Teilchens die gleiche wie bei unendlicher Verdünnung ist. Somit sind jetzt alle Abweichungen vom idealen Verhalten in dem Aktivitätskoeffizienten enthalten. Geht die Konzentration

gegen Null, nähert sich die Aktivität dieser an. Im Grenzfall der unendlichen Verdünnung ist $a_i = m_i/m^\circ$ und aus Gleichung (2-2) folgt, dass $\gamma_i = 1$ wird.

2.1.2 Die Wasseraktivität

Neben den einzelnen Aktivitäten a_i für die gelösten Spezies i gibt es auch eine Aktivität für das Lösungsmittel, üblicherweise Wasser. Die Wasseraktivität a_w ist definiert als der Quotient der Fugazität von Wasser über der Lösung f_w unter dem Sättigungsdruck p_w° zu der Fugazität über reinem Wasser f_w° :

$$a_w = \frac{f_w}{f_w^\circ} \quad (2-3)$$

Bei idealem Verhalten der gasförmigen Phasen geht Gleichung (2-3) über in:

$$a_w \approx \frac{p_w}{p_w^\circ} = r.F. \quad (2-4)$$

mit dem Partialdruck von Wasser über der Lösung p_w und dem Sättigungsdruck von reinem Wasser p_w° und der relativen Feuchte $r.F.$ Die Wasseraktivität ist bei idealem Verhalten gleich der relativen Feuchte über der Lösung und hat somit eine anschauliche Bedeutung.

Zur Berechnung der Wasseraktivität aus dem experimentell bestimmten Partialdruck von Wasser p_w müssen bei geforderter hoher Genauigkeit zwei Korrekturterme eingeführt werden: Der erste Korrekturterm korrigiert das nichtideale Verhalten von Wasser, der zweite die Abhängigkeit der Wasseraktivität vom Druck über der Lösung. Eine genaue Herleitung findet sich bei RARD und PLATFORD (1991).

$$\ln a_w = \ln \frac{p_w}{p_w^\circ} + B_2(T) \frac{(p_w - p_w^\circ)}{RT} + V_{w,l}^\circ \frac{(p_w^\circ - p_w)}{RT} \quad (2-5)$$

$B_2(T)$ ist der zweite Virialkoeffizient von Wasser, R die allgemeine Gaskonstante ($8.31451 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$), T die absolute Temperatur in K und p_w° der Sättigungsdampfdruck für reines Wasser. $V_{w,l}^\circ$ ist das Molvolumen von flüssigem Wasser bei der jeweiligen

Temperatur und unter dem zugehörigen Partialdruck von Wasser und wird nach KELL (1977) bestimmt. Besonders der zweite Korrekturterm von Gleichung (2-5) ist sehr klein und liegt in der Größenordnung des experimentellen Fehlers. Aus Gründen der Konsistenz wird er trotzdem einbezogen. Für $B_2(T)$ wird nach LE FEVRE *et al.* (1975) folgende Beziehung verwendet, in der $B_2(T)$ in $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ angegeben wird:

$$B_2(T) = \frac{27.02}{(1+10^{-4}T)} - \frac{13193}{T} - 16.9704(1 - e^{-1500/T})^{5/2} \cdot e^{1500/T} \cdot \left(\frac{T}{1500}\right)^{1/2} \quad (2-6)$$

In Tabelle 2-1 sind einige Werte für $B_2(T)$ und $V_{w,1}^\circ$ nach RARD und PLATFORD (1991) angegeben.

Tab. 2-1: Ausgewählte Werte für den zweiten Virialkoeffizienten $B_2(T)$ und das Molvolumen $V_{w,1}^\circ$ von Wasser.

T/K	$B_2(T)/\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	$V_{w,1}^\circ/\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$
273.15	-1761	18.019
278.15	-1609	18.017
283.15	-1475	18.022
288.15	-1357	18.032
293.15	-1252	18.049
298.15	-1157	18.069
303.15	-1073	18.095
308.15	- 998	18.124
313.15	- 930	18.157
318.15	- 868	18.194
323.15	- 812	18.234

Der Sättigungsdampfdruck für reines Wasser p_w° wird mit Gleichung (2-7) nach SAUL und WAGNER (1987) berechnet.

$$\ln \frac{p_w^\circ}{p_c} = \frac{T_c}{T} \left[-a \left(1 - \frac{T}{T_c}\right) + b \left(1 - \frac{T}{T_c}\right)^2 - c \left(1 - \frac{T}{T_c}\right)^3 + d \left(1 - \frac{T}{T_c}\right)^7 - e \left(1 - \frac{T}{T_c}\right)^4 + f \left(1 - \frac{T}{T_c}\right)^{15} \right] \quad (2-7)$$

Die Konstanten haben die Werte $a = 7.85823$, $b = 1.83991$, $c = 11.7811$, $d = 22.6705$, $e = 15.9393$ und $f = 1.77516$. Die kritische Temperatur und der kritische Druck für Wasser betragen $T_c = 647.14$ K und $p_c = 22064$ kPa.

2.1.3 Der osmotische Koeffizient

Die Wasseraktivität a_w kann auch in Form des sog. osmotischen Koeffizienten ϕ ausgedrückt werden:

$$\phi = -\frac{1000}{M_w \sum_i \nu_i m_i} \ln a_w \quad (2-8)$$

M_w ist die molare Masse von Wasser (18.01528 g·mol⁻¹), m_i die Molalität des Ions i und ν_i die Anzahl der Ionen, die bei kompletter Dissoziation von einer Formeleinheit des Elektrolyten entstehen. Durch den logarithmischen Zusammenhang zwischen Wasseraktivität und osmotischem Koeffizienten können auch kleine Abweichungen vom idealen Verhalten gut sichtbar gemacht werden. Das bedingt jedoch eine sehr genaue Bestimmung der Wasseraktivität.

2.2 Weiterführende thermodynamische Größen

In diesem Abschnitt sollen einige weiterführende thermodynamische Größen behandelt werden, die für die Charakterisierung von Elektrolytlösungen wichtig sind. Insbesondere für die Benutzung des in Kapitel 3 vorgestellten Ionenwechselwirkungsmodells ist es wichtig, deren Definition und Verfügbarkeit aus messbaren Größen zu kennen.

2.2.1 Partielle molare Größen

Eine partielle molare Größe von einem Stoff i ist allgemein definiert als die erste Ableitung dieser Größe nach der Stoffmenge n_i , wobei alle anderen Größen wie Druck, Temperatur und die Stoffmengen von anderen Komponenten konstant gehalten werden. Besonders

anschaulich kann dieser Sachverhalt am Beispiel des partiellen Molvolumens $V_{m,i}$ erläutert werden:

$$V_{m,i} = \left(\frac{\partial V}{\partial n_i} \right)_{p,T,n_j,n_k,\dots} \quad (2-9)$$

Das partielle Molvolumen gibt an, wie sich das Volumen des Stoffes i in einer Mischung ändert, wenn z.B. die Menge von i erhöht wird. Es ist also das effektive Volumen von i in einer Mischung und unterscheidet sich vom Molvolumen des reinen Stoffes. Das Gesamtvolumen V einer Mischung errechnet sich unter Verwendung der partiellen Molvolumina zu:

$$V = V_{m,i} \cdot n_i + V_{m,j} \cdot n_j + \dots \quad (2-10)$$

Dabei sind $V_{m,i}$ und $V_{m,j}$ jeweils die partiellen Molvolumina der Stoffe i und j ; n_i und n_j sind die zugehörigen Stoffmengen. Eine weitere partielle Größe ist die partielle molare freie Enthalpie, die analog zu Gleichung (2-9) definiert ist:

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{p,T,n_j,n_k,\dots} \quad (2-11)$$

Die partielle molare freie Enthalpie wird auch als chemisches Potential bezeichnet. Sie gibt an, wie sich die freie Enthalpie in Abhängigkeit von der Stoffmenge ändert. Die gesamte freie Enthalpie G einer Mischung errechnet sich analog zu Gleichung (2-10) nach:

$$G = \mu_i \cdot n_i + \mu_j \cdot n_j + \dots \quad (2-12)$$

Für einen gelösten Stoff sind die partielle molare freie Enthalpie (das chemische Potential) μ_i , die Aktivität a_i und der Aktivitätskoeffizient γ_i nach den Gleichungen (2-13) und (2-14) miteinander verbunden:

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln a_i \quad (2-13)$$

$$a_i = \gamma_i m_i / m^\circ \quad (2-14)$$

Hierbei ist μ_i° das chemische Potential des gelösten Stoffes im hypothetischen Standardzustand mit $m = 1 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$. Eine analoge Beziehung zu Gleichung (2-13) lässt sich auch für das Lösungsmittel Wasser aufstellen:

$$\mu_w = \mu_w^\circ + RT \ln a_w \quad (2-15)$$

wobei μ_w° das chemische Potential von reinem Wasser ist.

2.2.2 Die relative Enthalpie

Möchte man in der Thermodynamik Prozesse behandeln, in denen Wärme verbraucht oder frei wird, tritt das Problem auf, dass Enthalpien oder partielle molare Enthalpien nicht absolut messbar sind. Daher ist es notwendig, alle gemessenen Enthalpien relativ zu einem Standardzustand anzugeben. Als Standardzustand wird bei Elektrolytlösungen die unendlich verdünnte Lösung und beim Lösungsmittel die reine Phase definiert. Die relative partielle molare Enthalpie $L_{m,i}$ für eine Komponente i ist definiert als:

$$L_{m,i} = H_{m,i} - H_{m,i}^\circ \quad (2-16)$$

Dabei ist $H_{m,i}$ die partielle molare Enthalpie der Komponente i , und $H_{m,i}^\circ$ die partielle molare Enthalpie der Komponente i im Standardzustand. Im Standardzustand der unendlichen Verdünnung liegt aber per definitionem eine ideale Lösung vor, so dass die relative Enthalpie direkt ein Maß für den Unterschied zwischen realer und idealer Lösung ist. Folgerichtig geht die relative Enthalpie bei unendlicher Verdünnung gegen Null.

$$L_{m,i}(n_i \rightarrow 0) \rightarrow 0 \quad (2-17)$$

2.2.3 Scheinbare molare Größen

Bei einer Mischung ist es in der Praxis häufig unmöglich zu sagen, welcher Anteil einer gemessenen Größe vom Lösungsmittel und welcher vom gelösten Stoff kommt. Daher wird diese Größe willkürlich in zwei Teile aufgeteilt. Der eine Teil wird dem reinen Lösungsmittel zugeordnet, der andere Teil ist der scheinbare Beitrag des gelösten Stoffes.

Üblicherweise wird hierbei nur ein Stoff und ein Lösungsmittel betrachtet. Das Lösungsmittel wird dann mit dem Index 1, der gelöste Stoff mit dem Index 2 versehen. Da die Größen für das reine Lösungsmittel normalerweise gut bekannt sind, werden scheinbare molare Größen in der Regel nur für den gelösten Stoff benötigt. Auch diese Größe soll am Beispiel des scheinbaren Molvolumens erläutert werden.

Das Gesamtvolumen V wird in das Volumen V° des reinen Lösungsmittels und in das scheinbare Volumen des gelösten Stoffes, z.B. eines Elektrolyten, $V-V^\circ$ zerlegt. Es wird also so getan, als ob der gelöste Stoff das Volumen $V-V^\circ$ zum gesamten Volumen beiträgt. Dieser scheinbare Betrag wird noch durch die Stoffmenge des gelösten Stoffes n_2 geteilt, um auf das scheinbare Molvolumen ${}^\phi V_2$ zu kommen.

$${}^\phi V_2 = \frac{V - V^\circ}{n_2} \quad (2-18)$$

Da sich bei Mischungen das Gesamtvolumen durch Zugabe eines Stoffes durchaus verringern kann, können das scheinbare Volumen und auch andere scheinbare molare Größen ebenso negative Werte annehmen. Allgemein ist eine scheinbare molare Größe ${}^\phi J_2$ nach folgender Gleichung definiert:

$${}^\phi J_2 = \frac{J - J^\circ}{n_2} = \frac{J - n_1 J_{m,1}^\circ}{n_2} \quad (2-19)$$

Dabei ist J die gemessene Größe, J° der Beitrag des reinen Lösungsmittels, n_1 und n_2 jeweils die Stoffmenge des Lösungsmittels und des gelösten Stoffes sowie $J_{m,1}^\circ$ die partielle molare Größe des reinen Lösungsmittels.

Abbildung 2-1 verdeutlicht die Definition einer scheinbaren molaren Größe und zeigt den Zusammenhang zur partiellen molaren Größe auf. Anhand der Grafik ist gut nachzuvollziehen, dass bei unendlicher Verdünnung die scheinbare molare Größe ${}^\phi J_2$, dargestellt durch die Steigung $(J-J^\circ)/n_2$ gleich der partiellen molaren Größe $J_{m,2}$ ist.

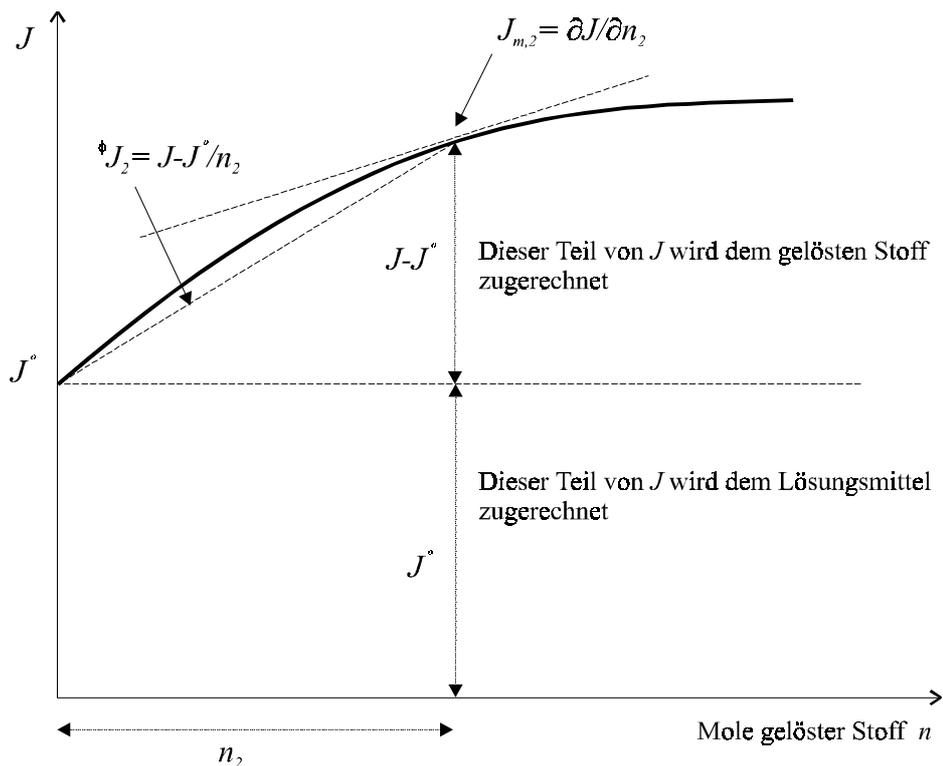


Abb. 2-1.: Definition einer scheinbaren molaren Größe ϕJ .

2.2.4 Die relative scheinbare molare Enthalpie

Die relative scheinbare molare Enthalpie kann in Übereinstimmung mit Gleichung (2-19) definiert werden. Da sie schon aufgrund ihrer Definition nach Gleichung (2-16) auf den Standardzustand bezogen ist, hat die relative Enthalpie des reinen Lösungsmittels L° den Wert Null. Somit besteht eine einfache Beziehung zwischen der relativen scheinbaren molare Enthalpie ϕL_2 und der relativen Enthalpie L :

$$\phi L_2 = \frac{L - L^\circ}{n_2} = \frac{L}{n_2} \quad (2-20)$$

2.2.5 Die scheinbare molare Wärmekapazität

Eine weitere wichtige Größe für die Benutzung des Ionenwechselwirkungsmodells ist die scheinbare molare Wärmekapazität ϕC_p . Auch sie kann ausgehend von der allgemeinen Gleichung (2-19) definiert werden:

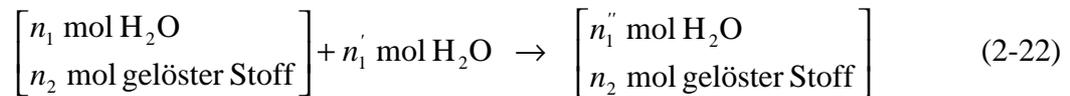
$$\phi C_p = \frac{C_p - C_p^\circ}{n_2} = \frac{C_p - n_1 C_{p,m}^\circ}{n_2} \quad (2-21)$$

Hierbei sind C_p die Wärmekapazität der Lösung, C_p° die Wärmekapazität des Lösungsmittels und $C_{p,m}^\circ$ die partielle molare Wärmekapazität des Lösungsmittels. Die Stoffmengen n_1 und n_2 beziehen sich jeweils auf das Lösungsmittel und den gelösten Stoff.

2.3 Bestimmung von scheinbaren molaren Größen

Scheinbare molare Größen können nicht direkt gemessen, sondern sie müssen aus den zugrunde liegenden Größen nach Gleichung (2-19) berechnet werden. Für die scheinbare molare Wärmekapazität bedeutet das, dass nach Gleichung (2-21) die Wärmekapazität C_p der Mischung und die partielle molare Wärmekapazität des Lösungsmittels $C_{p,m}^\circ$ benötigt werden. Für Wasser ist die Wärmekapazität mit guter Genauigkeit bekannt und kann über einen weiten Temperaturbereich nach KELL (1975) bestimmt werden, so dass bei Kenntnis der Wärmekapazität von wässrigen Lösungen die scheinbare molare Wärmekapazität leicht zugänglich ist.

Zur Bestimmung der relativen scheinbaren molaren Enthalpie ${}^\phi L_2$ gibt es mehrere Möglichkeiten. Üblich sind Bestimmungen aus integralen Verdünnungsenthalpien oder integralen Lösungswärmen. Für die Bestimmung von ${}^\phi L_2$ soll folgender Verdünnungsprozess betrachtet werden:



wobei $n_1'' = n_1 + n_1'$.

Die integrale Verdünnungsenthalpie dieses Prozesses beträgt:

$$\Delta H(\text{dil}) = H_{\text{Ende}} - H_{\text{Anfang}} = n_1'' H_{m,1}'' + n_2 H_{m,2}'' - (n_1' H_{m,1}^\circ + n_1 H_{m,1} + n_2 H_{m,2}) \quad (2-23)$$

Hierbei sind $H''_{m,1}$ und $H''_{m,2}$ die partiellen molaren Enthalpien von Wasser und dem gelösten Stoff in der verdünnten Lösung, $H_{m,1}$ und $H_{m,2}$ die jeweiligen partiellen molaren Enthalpien in der Ausgangslösung. $H^{\circ}_{m,1}$ ist die partielle molare Enthalpie von reinem Wasser, n_i sind die jeweiligen Stoffmengen der beiden Komponenten. Nach KLOTZ und ROSENBERG (1994) kann gezeigt werden, dass

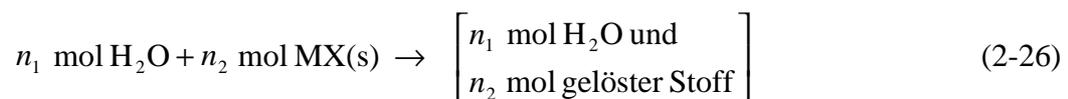
$$\Delta H(dil) = L'' - L \quad (2-24)$$

wobei L'' die relative Enthalpie der verdünnten Lösung und L die relative Enthalpie der Ausgangslösung ist. Unter Benutzung von Gleichung (2-20) und Verwendung von $n_2 = 1$, kann obiger Ausdruck umgewandelt werden zu:

$$\Delta H(dil)_m = {}^{\phi}L''_2 - {}^{\phi}L_2 \quad (2-25)$$

Hierbei ist $\Delta H(dil)_m$ die molare Verdünnungsenthalpie, ${}^{\phi}L''_2$ und ${}^{\phi}L_2$ sind jeweils die relativen scheinbaren molaren Enthalpien des gelösten Stoffes in der verdünnten und in der Ausgangslösung. Bei unendlicher Verdünnung ist ${}^{\phi}L''_2 = 0$, so dass die molare Verdünnungsenthalpie dann gleich der negativen relativen scheinbaren molaren Enthalpie $-{}^{\phi}L_2$ ist.

Auch integrale Lösungswärmen können zur Berechnung der relativen scheinbaren molaren Enthalpie herangezogen werden. Um integrale Lösungsvorgänge handelt es sich, wenn ein reiner Stoff, z.B. ein kristallines Salz MX, direkt in einem Lösungsmittel gelöst wird.



Hierbei kann nach KLOTZ und ROSENBERG (1994) gezeigt werden, dass:

$$\Delta H(sol)_m = {}^{\phi}L_2 + \Delta H(sol)_m^{\circ} \quad (2-27)$$

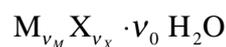
Es sind $\Delta H(sol)_m$ die molare Lösungsenthalpie und $\Delta H(sol)_m^{\circ}$ die molare Lösungsenthalpie bei unendlicher Verdünnung. Ist $\Delta H(sol)_m^{\circ}$ bekannt, so können durch Messungen von $\Delta H(sol)_m$ nach Gleichung (2-27) die gesuchten Werte für ${}^{\phi}L_2$ erhalten werden. Bei der Parameterisierung des Ionenwechselwirkungsmodells wird $\Delta H(sol)_m^{\circ}$ als veränderlicher Parameter behandelt und parallel mit angepasst.

3 Das Ionenwechselwirkungsmodell nach Pitzer

3.1 Einleitung

Um die Eigenschaften von Elektrolytlösungen vorhersagen zu können, benötigt man zum einen die Löslichkeiten jeder einzelnen Salzphase. Entscheidend ist zusätzlich die relative Feuchte, bei der die Lösung hinsichtlich einer bestimmten Salzphase gesättigt ist, also die äußeren Bedingungen, wann dieser Sättigungszustand erreicht ist. Nach Gleichung (2-4) ist die relative Feuchte näherungsweise gleich der Wasseraktivität in der Lösung, somit kontrolliert die Luftfeuchte die Wasseraktivität in der Lösung und umgekehrt.

Zur theoretischen Behandlung soll ein Salz der allgemeinen Formel



betrachtet werden, welches aus v_M Kationen M, v_X Anionen X und aus v_0 Molekülen H_2O besteht. Für die Gleichgewichtskonstante K der Lösungsreaktion dieses Salzes in Wasser gilt:

$$\ln K = v_M \ln m_M + v_X \ln m_X + v_M \ln \gamma_M + v_X \ln \gamma_X + v_0 \ln a_w \quad (3-1)$$

Es sind m_M und m_X die Molalitäten der Ionen M und X, γ_M und γ_X die zugehörigen Aktivitätskoeffizienten und a_w die Wasseraktivität. Zur Berechnung des Löslichkeitsgleichgewichtes benötigt man somit laut Gleichung (3-1) für jede betrachtete Temperatur die Wasseraktivität und die Aktivitätskoeffizienten aller gelösten Ionen als Funktion ihrer Konzentration. Ein gutes thermodynamisches Modell zur Berechnung dieser Größen in konzentrierten Elektrolytlösungen ist das Ionenwechselwirkungsmodell nach Pitzer (1973, 1991), welches in den folgenden Abschnitten vorgestellt werden soll.

3.2 Grundlegender Aufbau des Ionenwechselwirkungsmodells

Das Ionenwechselwirkungsmodell nach Pitzer hat zum Ziel, die Eigenschaften von Elektrolytlösungen mit Hilfe von möglichst einfachen Gleichungen zu beschreiben, die aber mit den grundlegenden Prinzipien der Thermodynamik und der statistischen Mechanik übereinstimmen sollen. Es soll darüber hinaus auch Eigenschaften von Systemen vorhersagen, die nicht direkt gemessen worden sind. Bei Kenntnis der Eigenschaften aller reinen Komponenten kann schon eine beachtliche Genauigkeit bei den vorhergesagten Eigenschaften erzielt werden. Noch bessere Übereinstimmungen können jedoch erreicht werden, wenn zusätzlich auch Eigenschaften von einfachen Mischungen der gelösten Stoffe bekannt sind.

In der Praxis bedeutet das, dass für das Modell zunächst Informationen über sog. binäre Elektrolytsysteme, also Systeme mit einem reinen Salz und Wasser, benötigt werden. Darüber hinaus sind zur genaueren Vorhersage lediglich zusätzliche Informationen über sog. ternäre Systeme notwendig. Letztere enthalten zwei Salze mit einem gemeinsamen Ion und Wasser und stellen somit den einfachsten Fall eines gemischten Elektrolytsystems dar. Bei der Aufstellung der Gleichungen werden aus praktischen Erwägungen die Wechselwirkungen der elektrischen Ladungen im Lösungsmittel, die über eine relativ lange Entfernung wirksam sind, und die abstoßenden Nahfeld-Wechselwirkungen unterschiedlich behandelt. Erstere werden auf Grundlage der Debye-Hückelschen Theorie bestimmt, während die zweiten empirisch beschrieben werden. Die Entwicklung und die Aufstellung der Gleichungen der Debye-Hückelschen Theorie sind in gängigen Lehrbüchern der Physikalischen Chemie beschrieben, so z.B. in ATKINS (1999). Die elektrostatischen Wechselwirkungen sind im Wesentlichen nur von der Ionenstärke der Lösung und von den Ladungen der einzelnen Ionen, nicht aber von weiteren individuellen Eigenschaften der gelösten Stoffe abhängig. Im Gegensatz dazu müssen die abstoßenden Nahfeldwechselwirkungen für jeden gelösten Stoff individuell bestimmt werden.

Für die Herleitung des Ionenwechselwirkungsmodells wird in einem ersten Schritt ein thermodynamisches Gleichungssystem entwickelt. Anschließend werden Parameter, die durch die Theorie nicht erhalten werden können, empirisch durch Messungen der entsprechenden Systeme bestimmt. Insgesamt handelt es sich beim Ionenwechselwirkungsmodell nach Pitzer daher um ein semiempirisches Modell.

3.3 Herleitung der Gleichungen

Die mathematischen Gleichungen im Ionenwechselwirkungsmodell sind nach einem Virialgleichungsansatz aufgebaut, d.h. jede Gleichung besitzt theoretisch eine unbegrenzte Zahl von Summanden, welche jeweils einen Koeffizienten, den entsprechenden Virialkoeffizienten, besitzen. Die einzelnen Wechselwirkungen werden nun durch die unterschiedlichen Virialkoeffizienten beschrieben. Wechselwirkungen, die zwischen zwei Teilchen entstehen, durch den zweiten Virialkoeffizienten; Wechselwirkungen, die durch das Zusammenspiel von drei Teilchen entstehen, durch den dritten Virialkoeffizienten usw. Üblicherweise reicht es bei der Beschreibung von Elektrolytlösungen aus, nur den zweiten und dritten Virialkoeffizienten zu bestimmen. Höhere Wechselwirkungen können auf Grund ihres kleinen Beitrages üblicherweise vernachlässigt werden. Für die Konzentration wird die Größe Molalität verwendet. Sie gibt die gelösten Mole eines Stoffes pro kg Lösungsmittel an. Die Molalität hat den Vorteil, dass sie im Gegensatz zur sonst üblichen Molarität (mol pro Liter Lösungsmittel) unabhängig vom Druck und vor allem unabhängig von der Temperatur ist.

Die allgemeine Virialgleichung für die freie Überschussenthalpie G^{ex} , einer Größe, die mit der Wasseraktivität und den Aktivitätskoeffizienten verknüpft ist, lautet:

$$G^{ex} / (w_w RT) = f(I) + \sum_i \sum_j m_i m_j \lambda_{ij}(I) + \sum_i \sum_j \sum_k m_i m_j m_k \mu_{ijk} \quad (3-2)$$

w_w ist die Menge von Wasser in Kilogramm; m_i, m_j etc. sind die Molalitäten der einzelnen gelösten Spezies in $\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$. Die Ionenstärke I ist definiert nach:

$$I = \frac{1}{2} \sum_i m_i z_i^2, \quad (3-3)$$

wobei z_i die Ladung der Spezies i ist.

Während der erste Term in Gleichung (3-2) die elektrostatischen Wechselwirkungen quantifiziert, beschreibt der zweite Virialkoeffizient λ_{ij} , auch binärer Wechselwirkungsparameter genannt, die Nahfeld-Wechselwirkungen zwischen zwei Spezies i und j . Er ist abhängig von den beiden Spezies, vom Druck und der Temperatur. Für Ionen besteht eine Abhängigkeit von der Ionenstärke, bei neutralen Teilchen entfällt diese.

Ganz analog verhält es sich beim dritten Virialkoeffizienten μ_{ijk} . Dieser beschreibt die Nahfeld-Wechselwirkungen zwischen drei Spezies i , j und k . Für Ionen ist er prinzipiell auch von der Ionenstärke abhängig; in den meisten Fällen ist eine solche Abhängigkeit jedoch nicht beobachtet worden. Darüber hinaus besteht auch hier wieder eine Abhängigkeit von den beteiligten Spezies, vom Druck und der Temperatur. Höhere Virialkoeffizienten werden nur bei sehr hohen Konzentrationen benötigt.

Für die weitere Ableitung der sog. Pitzer-Gleichungen wird von der freien Mischungsenthalpie ΔG_{mix} aus den Standardzuständen ausgegangen. Diese kann nach den Gleichungen (2-11) und (2-12) mit den chemischen Potentialen definiert werden als:

$$\Delta G_{mix} = n_w (\mu_w - \mu_w^\circ) + \sum_i n_i (\mu_i - \mu_i^\circ) \quad (3-4)$$

Hierbei sind n die jeweiligen Stoffmengen, und μ die chemischen Potentiale. Der Index w bezeichnet die Größen für Wasser, i steht für eine beliebige gelöste Spezies. Durch Einsetzen der Gleichungen (2-13) bis (2-15) und anschließendes Separieren in einen idealen und einen Korrekturterm für das reale Verhalten, wird eine Gleichung erhalten, welche die freie Überschussenthalpie G^{ex} mit dem osmotischen Koeffizienten und den Aktivitätskoeffizienten verknüpft. Eine detaillierte Ableitung findet sich in PITZER (1991).

$$G^{ex} / w_w = RT \sum_i m_i (1 - \phi + \ln \gamma_i) \quad (3-5)$$

Ableitungen von Gleichung (3-5) führen schließlich zu den gewünschten Gleichungen.

3.4 Die Gleichungen des Pitzer-Modells

3.4.1 Allgemeine Gleichungen und binäre Parameter

In der Formulierung nach PITZER (1991) lauten die allgemeinen Gleichungen für den osmotischen Koeffizienten, der nach Gleichung (2-8) mit der Wasseraktivität verknüpft ist, und für die Aktivitätskoeffizienten der gelösten Stoffe ausgehend von Gleichung (3-5):

$$(\phi - 1) = \frac{2}{\sum_i m_i} \left[\frac{-A_\phi I^{3/2}}{(1 + bI^{1/2})} + \sum_c \sum_a m_c m_a (B_{ca}^\phi + ZC_{ca}) + \right. \\ \left. + \sum_{c < c'} \sum m_c m_{c'} (\Phi_{cc'}^\phi + \sum_a m_a \psi_{cc'a}) + \sum_{a < a'} \sum m_a m_{a'} (\Phi_{aa'}^\phi + \sum_c m_c \psi_{caa'}) \right] \quad (3-6)$$

$$\ln \gamma_M = z_M^2 F + \sum_a m_a (2B_{Ma} + ZC_{Ma}) + \sum_c m_c (2\Phi_{Mc} + \sum_a m_a \psi_{Mca}) + \\ + \sum_{a < a'} \sum m_a m_{a'} \psi_{Maa'} + z_M \sum_c \sum_a m_c m_a C_{ca} \quad (3-7)$$

$$\ln \gamma_X = z_X^2 F + \sum_c m_c (2B_{cX} + ZC_{cX}) + \sum_a m_a (2\Phi_{Xa} + \sum_c m_c \psi_{cXa}) + \\ + \sum_{c < c'} \sum m_c m_{c'} \psi_{cc'X} + |z_X| \sum_c \sum_a m_c m_a C_{ca} \quad (3-8)$$

mit der Funktion F definiert als:

$$F = -A_\phi \left[\frac{I^{1/2}}{(1 + bI^{1/2})} + \frac{2}{b} \ln(1 + bI^{1/2}) \right] + \sum_c \sum_a m_c m_a B'_{ca} + \\ + \sum_{c < c'} \sum m_c m_{c'} \Phi'_{cc'} + \sum_{a < a'} \sum m_a m_{a'} \Phi'_{aa'} \quad (3-9)$$

In den Gleichungen (3-6) bis (3-9) stehen die Indizes M und X für ein bestimmtes Kation oder Anion. Die Indizes c , a und i beziehen sich allgemein auf ein Kation, ein Anion und ein Ion beliebiger Ladung. Für die Gleichungen (3-7) und (3-8) gilt weiterhin, dass $c \neq M$ und $a \neq X$ ist. Die Summationsindizes $c < c'$ und $a < a'$ beziehen sich auf unterscheidbare Paare von Kationen und Anionen.

In den ursprünglichen Gleichungen finden sich weitere Terme für neutrale Spezies. Diese werden aus Gründen der Übersichtlichkeit hier nicht weiter behandelt. Details hierzu finden sich ebenfalls in PITZER (1991). A_ϕ ist der Debye-Hückel-Koeffizient für die Werte des osmotischen Koeffizienten; er wird nach ARCHER und WANG (1990) bestimmt. Der numerische Wert b wird konstant mit $1.2 \text{ kg}^{1/2} \cdot \text{mol}^{-1/2}$ angesetzt. Die Ionenstärke I ist nach Gleichung (3-3) definiert.

Die Funktion Z ist gegeben als:

$$Z = \sum_i m_i |z_i| \quad (3-10)$$

In Analogie zu Gleichung (3-2) und den dort gemachten Anmerkungen beschreiben der erste Term bei Gleichung (3-6) und die ersten beiden Terme in F bei den Gleichungen (3-7) und (3-8) die elektrostatischen Wechselwirkungen in der Elektrolytlösung auf Basis des Debye-Hückelschen Gesetzes. Der zweite Virialkoeffizient B_{MX} beschreibt die abstoßenden Nahfeld-Wechselwirkungen zwischen zwei Teilchen. Bei dem Vorhandensein von zwei Teilchen M und X treten dabei die Wechselwirkungen MM, MX und XX auf. Wie schon ausgeführt wurde, ist der zweite Virialkoeffizient von der Ionenstärke abhängig. Nach PITZER (1991) ist die Abhängigkeit beschrieben als:

$$B_{MX}^\phi = \beta_{MX}^{(0)} + \beta_{MX}^{(1)} \exp(-\alpha_{MX}^{(1)} I^{1/2}) + \beta_{MX}^{(2)} \exp(-\alpha_{MX}^{(2)} I^{1/2}) \quad (3-11)$$

$$B_{MX} = \beta_{MX}^{(0)} + \beta_{MX}^{(1)} g(\alpha_{MX}^{(1)} I^{1/2}) + \beta_{MX}^{(2)} g(\alpha_{MX}^{(2)} I^{1/2}) \quad (3-12)$$

$$B_{MX}' = \frac{1}{I} [\beta_{MX}^{(1)} g'(\alpha_{MX}^{(1)} I^{1/2}) + \beta_{MX}^{(2)} g'(\alpha_{MX}^{(2)} I^{1/2})] \quad (3-13)$$

welche durch die Beziehung $B_{MX}^\phi = B_{MX} + IB_{MX}'$ verbunden sind.

Die Funktionen g und g' sind definiert als:

$$g(x) = 2/x^2 [1 - (1+x) \exp(-x)] \quad (3-14)$$

$$g'(x) = -2/x^2 [1 - (1+x+x^2/2) \exp(-x)] \quad (3-15)$$

mit $x = \alpha I^{1/2}$. Hierbei ist B'_{MX} die Ableitung von B_{MX} nach I , und $g'(x)$ die Ableitung von $g(x)$ nach I multipliziert mit I . B_{MX}^ϕ , B_{MX} und alle $\beta_{MX}^{(i)}$ haben die Einheit $\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$. Die numerischen Konstanten $\alpha_{MX}^{(1)}$ und $\alpha_{MX}^{(2)}$ werden für jedes binäre System empirisch so festgelegt, dass eine bestmögliche Wiedergabe der Daten erfolgt.

Der dritte Virialkoeffizient C_{MX} beschreibt die abstoßenden Nahfeld-Wechselwirkungen zwischen drei Teilchen. Dabei treten die Wechselwirkungen MMM, MMX, MXX und XXX auf. Wegen ihres kleinen Beitrages können die Wechselwirkungen MMM und XXX, bei denen sich drei Teilchen mit gleicher Ladung stark annähern müssen, vernachlässigt werden. Wie ebenfalls schon im vorigen Abschnitt erwähnt, ist auch der dritte Virialkoeffizient prinzipiell von der Ionenstärke abhängig. Diese Abhängigkeit wird jedoch normalerweise nicht beobachtet und wird daher hier ebenfalls vernachlässigt. Üblicherweise wird der dritte Virialkoeffizient als C_{MX}^ϕ tabelliert, einer Größe, die mit C_{MX} , wie in Gleichung (3-16) gezeigt, verbunden ist. Beide Größen haben die Einheit $\text{kg}^2\cdot\text{mol}^{-2}$.

$$C_{MX} = \frac{C_{MX}^\phi}{2|z_M z_X|^{1/2}} \quad (3-16)$$

Es sind z_M und z_X jeweils die Ladungen des Kations und Anions.

$\beta_{MX}^{(0)}$, $\beta_{MX}^{(1)}$, $\beta_{MX}^{(2)}$ und C_{MX}^ϕ sind die binären Wechselwirkungsparameter, die von der Temperatur und dem Druck anhängig sind und für jedes binäre System aus experimentellen Daten bestimmt werden müssen.

3.4.2 Ternäre Parameter

Geht man von binären Lösungen mit nur einem Salz zu Mischungen über, so kommen die ternären Wechselwirkungsparameter Φ_{ij} und ψ_{ijk} hinzu, welche bei binären Systemen sonst wegfallen.

Die Parameter Φ_{ij} beschreiben die Wechselwirkungen zwischen zwei verschiedenen Ionen i und j mit gleichem Vorzeichen. Je nach Art der Mischung sind unterschiedlich viele von ihnen zu berücksichtigen. Bei einer ternären Mischung aus zwei verschiedenen Kationen M und N sowie einem gemeinsamen Anion X muss nur Φ_{MN} einbezogen werden. Ist noch ein

weiteres Anion Y vorhanden, kommt noch Φ_{XY} hinzu. Je mehr weitere Ionen in das System hinzugefügt werden, desto mehr Parameter müssen folglich berechnet werden.

Die Parameter Φ_{ij} bestehen aus mehreren Termen:

$$\Phi_{ij} = \theta_{ij} + {}^E\theta_{ij}(I) \quad (3-17)$$

$$\Phi'_{ij} = {}^E\theta'_{ij}(I) \quad (3-18)$$

$$\Phi_{ij}^{\phi} = \Phi_{ij} + I \Phi'_{ij} = \theta_{ij} + {}^E\theta_{ij}(I) + I {}^E\theta'_{ij}(I) \quad (3-19)$$

${}^E\theta_{ij}(I)$ und die Ableitung ${}^E\theta'_{ij}(I)$ sind die unsymmetrischen, elektrostatischen Mischungsterme. Sie sind nur abhängig von den Ladungen der Ionen i und j , der Ionenstärke I , der Temperatur und dem Druck. Beide treten nur bei unsymmetrischen Mischungen auf, bei denen die Ladungen von c und c' oder a und a' unterschiedlich sind. Bei symmetrischen Mischungen heben sie sich auf und die Gleichungen (3-17) bis (3-19) vereinfachen sich zu:

$$\Phi_{ij} = \Phi_{ij}^{\phi} = \theta_{ij} \quad (3-20)$$

Der verbleibende Term θ_{ij} ist für jedes spezielle Ionenpaar c , c' oder a , a' nur von der Temperatur und dem Druck abhängig. Die Abhängigkeit von der Ionenstärke ist klein und wird vernachlässigt. Details zur Theorie der unsymmetrischen Mischung und zur Berechnung der Mischungsterme finden sich in PITZER (1975).

Die Parameter ψ_{ijk} beschreiben die Wechselwirkungen von drei verschiedenen Teilchen i , j und k , wobei es sich immer um zwei unterschiedliche Kationen und ein Anion, oder um ein Kation und zwei unterschiedliche Anionen handelt. Wechselwirkungen zwischen drei Ionen mit gleichem Vorzeichen werden ebenso wie bei den binären Parametern vernachlässigt. Auch die Parameter ψ_{ijk} werden als unabhängig von der Ionenstärke angesehen; es ist somit nur eine grundsätzliche Abhängigkeit von Temperatur und Druck vorhanden.

3.4.3 Gleichungen für binäre Elektrolytsysteme

Die Gleichungen (3-6) bis (3-8) stellen eine allgemeine Formulierung mit einer unbegrenzten Zahl von Anionen und Kationen dar. Betrachtet man jedoch ein binäres Elektrolytsystem mit nur einem Salz und Wasser, so können diese Gleichungen stark vereinfacht werden. Insbesondere verschwinden alle Terme mit den ternären Wechselwirkungsparametern Φ und ψ . Die Formulierung von Gleichung (3-6) für den osmotischen Koeffizienten einer binären Mischung lautet dann:

$$(\phi - 1) = |z_M z_X| \frac{-A_\phi I^{3/2}}{(1 + bI^{1/2})} + m (2\nu_M \nu_X / \nu) B_{MX}^\phi + m^2 [2(\nu_M \nu_X)^{3/2} / \nu] C_{MX}^\phi \quad (3-21)$$

hierbei sind ν_M und ν_X die stöchiometrischen Koeffizienten des Kations und Anions, ν ist die Gesamtzahl der gebildeten Ionen, z_M und z_X sind die Ladungen von Kation und Anion. Die drei Terme beschreiben jeweils die Coulomb-Wechselwirkungen nach dem Debye-Hückelschen Gesetz, die binären und ternären Wechselwirkungen. Bei einem 1:1-Elektrolyten werden alle Ausdrücke mit z_i und ν_i eins, so dass sich die Gleichung weiter vereinfacht.

3.5 Temperaturabhängigkeit der Ionenwechselwirkungsparameter

Bisher wurde bei der Vorstellung der Gleichungen für das Ionenwechselwirkungsmodell vor allem auf die Konzentrationsabhängigkeit der einzelnen Koeffizienten eingegangen. Eine wichtige Erweiterung des Modells besteht darin, diese Koeffizienten auch bei unterschiedlichen Temperaturen berechnen zu können. Dieses kann durch experimentelle Daten des osmotischen Koeffizienten oder der Aktivitätskoeffizienten bei mehreren Temperaturen erfolgen, oder auch zusätzlich durch thermochemischen Daten, wie Enthalpien und Wärmekapazitäten. Um die hierfür notwendigen Gleichungen aufzustellen, geht man von der schon bekannten Gleichung (3-5) für die freie Überschussenthalpie G^{ex} aus. Gleichung (3-22) verknüpft diese Größe mit der relativen Enthalpie L (siehe Kapitel 2.2.2).

$$G^{ex} / w_w = RT \sum_i m_i (1 - \phi + \ln \gamma_i) \quad (3-5)$$

$$L = -T^2 \left(\frac{\partial(G^{ex} / T)}{\partial T} \right)_{p,m} \quad (3-22)$$

Unter Einbeziehung von Gleichung (2-20) und den Ableitungen der Gleichungen (3-6) bis (3-8) ergibt sich für die relative scheinbare molare Enthalpie ${}^\phi L$ für ein binäres Elektrolyt-system:

$${}^\phi L = \nu |z_M z_X| \frac{A_L}{2b} \ln(1 + bI^{1/2}) - 2\nu_M \nu_X RT^2 [m B_{MX}^L + m^2 (\nu_M z_M) C_{MX}^L] \quad (3-23)$$

mit den Größen:

$$B_{MX}^L = \left(\frac{\partial B_{MX}}{\partial T} \right)_{p,I} = \beta_{MX}^{(0)L} + \beta_{MX}^{(1)L} g(\alpha_{MX}^{(1)} I^{1/2}) + \beta_{MX}^{(2)L} g(\alpha_{MX}^{(2)} I^{1/2}) \quad (3-24)$$

$$\beta_{MX}^{(i)L} = \left(\frac{\partial \beta_{MX}^{(i)}}{\partial T} \right)_p, \quad i = 0, 1, 2, \dots \quad (3-25)$$

$$C_{MX}^L = \left(\frac{\partial C_{MX}}{\partial T} \right)_p \quad (3-26)$$

Der Debye-Hückel-Koeffizient für die Enthalpie A_L ist definiert nach:

$$A_L = 4RT^2 \left(\frac{\partial A_\phi}{\partial T} \right)_p \quad (3-27)$$

Die Koeffizienten B_{MX}^L und C_{MX}^L sind die ersten Ableitungen nach der Temperatur von B_{MX} und C_{MX} . Sie geben daher die Abhängigkeit der binären Wechselwirkungsparameter $\beta_{MX}^{(0)}$, $\beta_{MX}^{(1)}$, $\beta_{MX}^{(2)}$ und C_{MX}^ϕ von der Temperatur an. Nach Gleichung (3-23) wird zu ihrer Bestimmung die relative scheinbare molare Enthalpie ${}^\phi L$ benötigt, die nach den beiden Gleichungen (2-25) und (2-27) aus Verdünnungs- und Lösungsenthalpien berechnet werden kann (siehe Kapitel 2.3).

Auch Wärmekapazitäten lassen sich zur Bestimmung des Temperaturverhaltens nutzen, da sie Informationen über die Temperaturabhängigkeit der Enthalpien enthalten. Die Wärmekapazität C_p ist allgemein definiert als die Ableitung der Enthalpie nach der Temperatur. Diese Definition lässt sich unter Verwendung der relativen Enthalpie L umformen:

$$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_{p,m} = C_p^\circ + \left(\frac{\partial L}{\partial T} \right)_{p,m} \quad (3-28)$$

Hierbei ist C_p° die Wärmekapazität bei unendlicher Verdünnung. Unter Verwendung der Definition für die relative scheinbare molare Enthalpie ${}^\phi L$ und der scheinbaren molaren Wärmekapazität ${}^\phi C_p$ (Gleichungen (2-20) und (2-21)) kann diese Gleichung umgeformt werden zu:

$${}^\phi C_p - \bar{C}_{p_2}^\circ = \left(\frac{\partial {}^\phi L}{\partial T} \right)_{p,m} \quad (3-29)$$

$\bar{C}_{p_2}^\circ$ ist die partielle molare Wärmekapazität bei unendlicher Verdünnung. Die Ableitung von Gleichung (3-23) nach der Temperatur führt schließlich zur Gleichung für die scheinbare molare Wärmekapazität:

$${}^\phi C_p = \bar{C}_{p_2}^\circ + \nu |z_M z_X| \frac{A_J}{2b} \ln(1 + bI^{1/2}) - 2\nu_M \nu_X RT^2 [m B_{MX}^J + m^2 (\nu_M z_M) C_{MX}^J] \quad (3-30)$$

mit dem Debye-Hückel-Koeffizient für die Wärmekapazität

$$A_J = \left(\frac{\partial A_L}{\partial T} \right)_p \quad (3-31)$$

und den Virialkoeffizienten B_{MX}^J und C_{MX}^J . Diese sind verbunden mit der zweiten Ableitung der zu bestimmenden binären Wechselwirkungsparameter $\beta_{MX}^{(0)}, \beta_{MX}^{(1)}, \beta_{MX}^{(2)}, C_{MX}^\phi$ und geben daher Auskunft sowohl über das Temperaturverhalten von osmotischen und Aktivitätskoeffizienten als auch von Enthalpien.

$$B_{MX}^J = \left(\frac{\partial^2 B_{MX}}{\partial T^2} \right)_{p,I} + \frac{2}{T} \left(\frac{\partial B_{MX}}{\partial T} \right)_{p,I} \quad (3-32)$$

$$C_{MX}^J = \left(\frac{\partial^2 C_{MX}}{\partial T^2} \right)_p + \frac{2}{T} \left(\frac{\partial C_{MX}}{\partial T} \right)_p \quad (3-33)$$

Aus Wärmekapazitätsmessungen kann direkt die scheinbare molare Wärmekapazität ${}^\phi C_p$ bestimmt werden (siehe Kapitel 2.2.5 und 2.3). Diese Werte werden in Gleichung (3-30) eingesetzt, wobei $\bar{C}_{p_2}^\circ$ als veränderbarer Parameter behandelt wird. Letztere Größe ist auch mit der Lösungsenthalpie pro Mol Salz bei unendlicher Verdünnung ΔH_s° verbunden:

$$\bar{C}_{p_2}^\circ - C_{p_2}^\circ(s) = \left(\frac{\partial \Delta H_s^\circ}{\partial T} \right)_p \quad (3-34)$$

Hierbei ist $C_{p_2}^\circ(s)$ die molare Wärmekapazität des festen Salzes.

3.6 Parameterisierung des Modells

3.6.1 Bestimmung der binären Wechselwirkungsparameter

Um die Temperaturabhängigkeit der binären Wechselwirkungsparameter zu erhalten, werden alle ausgewählten thermodynamischen Daten in einen Fit integriert, wobei passende analytische Ausdrücke gefunden werden müssen. Da es keine theoretischen Richtlinien gibt, wurde der folgende Ausdruck für die Beschreibung der Temperaturabhängigkeit von $\beta_{MX}^{(0)}$, $\beta_{MX}^{(1)}$, $\beta_{MX}^{(2)}$ und C_{MX}^ϕ ausgewählt:

$$f(T) = q_1 + q_2 \left(\frac{T_0}{T} - \frac{T_0}{T_R} \right) + q_3 \ln \left(\frac{T}{T_R} \right) + q_4 \left(\frac{T - T_R}{T_0} \right) + q_5 \left(\frac{T^2 - T_R^2}{T_0^2} \right) + q_6 \ln \left(\frac{T - T_C}{T_0} \right) \quad (3-35)$$

wobei $T_R = 298.15$ K, $T_0 = 1$ K und T_C üblicherweise in einen Bereich zwischen 222 K und 228 K fällt. Letzter Wert wird empirisch bestimmt und dient dazu, bei niedrigen Temperaturen eine optimale Anpassung der Messwerte an den Fit zu erreichen.

Für jeden binären Wechselwirkungsparameter können nach Gleichung (3-35) somit maximal sechs Parameter bestimmt werden, die das Temperaturverhalten wiedergeben. Jeder Parameter q_i hat die gleiche Einheit wie der zugehörige Parameter B_{MX}^ϕ oder C_{MX}^ϕ . Nicht immer ist es jedoch für eine gute Wiedergabe der Messdaten notwendig, alle Temperaturparameter zu verwenden. Üblicherweise kann auch bei Verringerung der Termzahl eine Genauigkeit erreicht werden, die der des experimentellen Fehlers entspricht. Dieses ist umso eher der Fall, je konsistenter die eingebrachten Daten und je kleiner der Temperatur- und der Konzentrationsbereich sind, über den die Gleichungen angepasst werden.

Nach Gleichung (3-30) wird die partielle molare Wärmekapazität bei unendlicher Verdünnung $\bar{C}_{p_2}^\circ$ benötigt, die nach Gleichung (3-34) mit ΔH_s° und $C_{p_2}^\circ(s)$ verbunden ist. Die Temperaturabhängigkeit dieser drei Größen wird durch die folgenden Gleichungen beschrieben:

$$\Delta \bar{H}_s^\circ = p_1 + p_2(T/T_0) + p_3(T^2/T_0^2) + p_4 \ln(T/T_0) \quad (3-36)$$

$$C_{p_2}^\circ(s) = p_5 + p_6(T/T_0) + p_7(T^2/T_0^2) \quad (3-37)$$

daraus ergibt sich für die gesuchte Beziehung für $\bar{C}_{p_2}^\circ$:

$$\bar{C}_{p_2}^\circ = C_{p_2}^\circ(s) + (p_2/T_0) + (2p_3T/T_0^2) + p_4 \frac{1}{T} \quad (3-38)$$

Die Parameter p_1 bis p_4 besitzen die Einheit $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$, die Parameter für die Wärmekapazität $C_{p_2}^\circ(s)$ p_5 bis p_7 die Einheit $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$. Es sind somit weitere sieben Parameter vorhanden, die zur Beschreibung eines binären Systems notwendig sein können. Auch hier gilt, dass nicht alle Parameter zwingend benötigt werden. Wenn keine Lösungsenthalpien in den Fit einfließen, wurde $\bar{C}_{p_2}^\circ$ direkt durch eine Regression nach Gleichung (3-39) bestimmt. Wenn zusätzlich auch keine Wärmekapazitäten vorhanden sind, entfallen alle Parameter.

$$\bar{C}_{p_2}^\circ = p_1/T_0 + (p_2/T) + (p_3T/T_0^2) + p_4/(T - T_C) \quad (3-39)$$

3.6.2 Bestimmung der ternären Wechselwirkungsparameter

Nach Abschnitt 3.4.2 muss für den Parameter Φ_{ij} ein elektrostatischer Term ${}^E\theta_{ij}(I)$ berücksichtigt werden, welcher besonders bei 3-1 oder 4-1 Mischungen wichtig ist. Bei symmetrischen Mischungen fällt dieser jedoch weg, so dass nach Gleichungen (3-17) bis (3-19) $\Phi_{ij} = \theta_{ij}$ ist. Dadurch wird Φ_{ij} , genau wie ψ_{ijk} , nur abhängig von der Temperatur und dem Druck.

Zur Bestimmung der beiden ternären Parameter wird in diesem Fall die Differenz $\Delta\phi$ berechnet zwischen dem experimentellen osmotischen Koeffizienten einer ternären Lösung und dem berechneten Wert nach Gleichung (3-6), wenn in dieser $\Phi_{ij} = 0$ und $\psi_{ijk} = 0$ gesetzt werden. Bei dieser Differenzbildung bleiben laut Gleichung (3-6) nur die Terme mit den ternären Parametern übrig. Betrachtet man eine ternäre Lösung mit den beiden Kationen M und N und dem Anion X , so gilt:

$$\Delta\phi \left[\sum_i m_i / (2m_M m_N) \right] = \theta_{MN} + m_X \psi_{MNX} \quad (3-40)$$

Beim Auftragen gegen die Anionenkonzentration m_X wird daher im Idealfall eine Gerade erhalten, deren Steigung den Wert von ψ_{ijk} und deren Achsenabschnitt den Wert von θ_{ij} aufweist. Dieses ist beispielhaft in Abbildung 3-1 gezeigt. Sowohl Achsenabschnitt und Steigung können je nach untersuchtem System sowohl positiv als auch negativ sein. In der Realität kann es durch die sehr kleinen Werte von Φ_{ij} und ψ_{ijk} , die oft in der Größenordnung des experimentellen Fehlers liegen, jedoch zu einem mehr oder weniger starken Abweichen von der theoretisch zu erwarteten Geraden kommen.

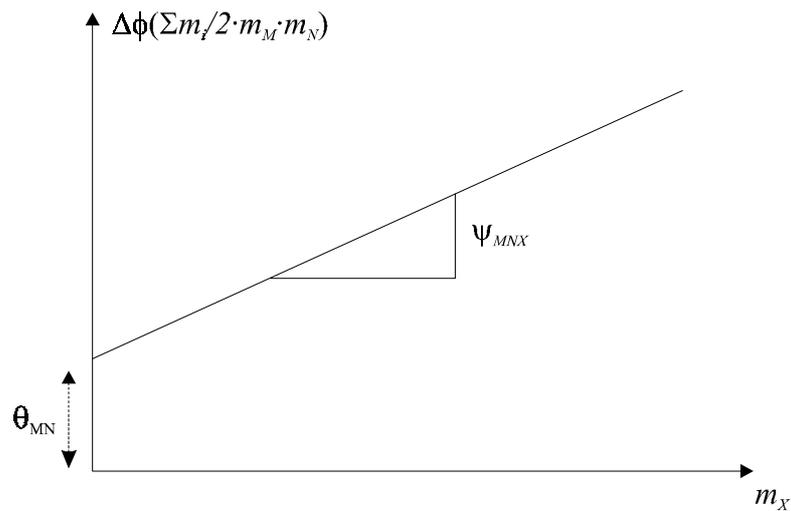


Abb. 3.1.: Bestimmung der ternären Wechselwirkungsparameter bei symmetrischen Mischungen.

Die Temperaturabhängigkeit der beiden ternären Parameter wird, angelehnt an den binären Ausdruck, durch folgende Abhängigkeit beschrieben:

$$f(T) = q_1 + q_2 \left(\frac{T_0}{T} - \frac{T_0}{T_R} \right) + q_3 \ln \left(\frac{T}{T_R} \right) + q_4 \left(\frac{T - T_R}{T_0} \right) \quad (3-41)$$

wobei $T_R = 298.15$ K und $T_0 = 1$ K sind. Auch hier gilt wie bei den binären Parametern, dass nicht notwendigerweise alle Parameter q_i für eine gute Wiedergabe der Daten erforderlich sein müssen.

4 Das Messverfahren

4.1 Aufbau der Messapparatur

Der Kern der Apparatur besteht aus dem kapazitiven Drucksensor MKS Baratron 220 (MKS Instruments Deutschland GmbH, München) mit einem oberen Endwert von 10 kPa. Dieser ist an einem Gestell befestigt, an dem er über Stativstangen nach oben und unten bewegt werden kann. Eine schematische Darstellung der Messapparatur zeigt Abbildung 4-1. Über einen Metallflansch und ein daran anschließendes Metall/Glas-Übergangsstück, ist der Sensor mit der Glasapparatur verbunden. Diese besteht aus einem Glasrohr mit seitlichem Ansatz, der mit einem Vakuumhahn endet, über den die Anlage evakuiert und belüftet werden kann. Nach Abschluss der Probenvorbereitung zur Entgasung der Messlösung bleibt dieser Hahn während der gesamten Dauer der Messung geschlossen. Zur Evakuierung der Apparatur wurde eine zweistufige Drehschieber-Vakuumpumpe (Modell RD-4, Vacuubrand GmbH & Co., Wertheim, Deutschland) verwendet, vor der zum Auskondensieren des Wassers eine mit flüssigem Stickstoff gefüllte Kühlfalle vorgeschaltet ist.

Um eine Kondensation des Wasserdampfes in der Apparatur auszuschließen, sind alle Metall- und Glasverbindungen auf 313.15 K (40 °C) thermostatisiert. Hierzu ist ein Heizband (Modell HS 1.0 m, 100 W, Horst Laborgeräte GmbH, Lorsch, Deutschland), welches an einen Regler (Modell RS 344-120) angeschlossen ist, um die Glaswandungen gewickelt. Die Heizleistung wird mittels eines Temperaturelementes angepasst. Zur Isolation ist das Heizband zunächst mit Alufolie, dann mit einer Schicht Quarzwolle und schließlich mit einer weiteren Lage Alufolie umwickelt.

Nach unten schließt die Apparatur über eine Schliffverbindung mit einem Glaskolben ab, in dem sich die zu vermessende Lösung befindet. Alle Schliffe sind mit LITHELEN Hochvacuum-Fett (Leybold Vakuum GmbH, Köln, Deutschland) gefettet, um ein Eindringen von atmosphärischen Gasen während des Messvorganges auszuschließen. Unterhalb des Gestells befindet sich ein thermostatisiertes Wasserbad, das über einen Zu- und Abflussschlauch mit einem Regelthermostaten (Modell MH-4, Julabo Labortechnik GmbH, Seelbach, Deutschland) und einem Durchlaufkühler (Modell DLK 10, Lauda Dr. R. Wobser GmbH & Co. KG, Lauda-Königshofen, Deutschland) verbunden ist.

Die Temperaturregelung erfolgt über einen eintauchenden Pt-100-Temperaturfühler, welcher an den Thermostaten angeschlossen ist und die Badtemperatur innerhalb ± 0.01 K konstant hält. Der Temperaturfühler wurde vor jeder Messung mit einem Quecksilber-Thermometer (Amarell, Kreuzwertheim, Deutschland) bei 283.15 K (20 °C) kalibriert. Das Quecksilber-Thermometer war vom Eichamt Hannover mit einer Messunsicherheit von 0.02 K geeicht worden und ist an die nationalen Normale der Bundesrepublik Deutschland bei der Physikalisch-Technischen-Bundesanstalt (PTB) in Braunschweig angeschlossen. Die Temperaturwerte sind auf die internationale Temperaturskala ITS-90 bezogen.

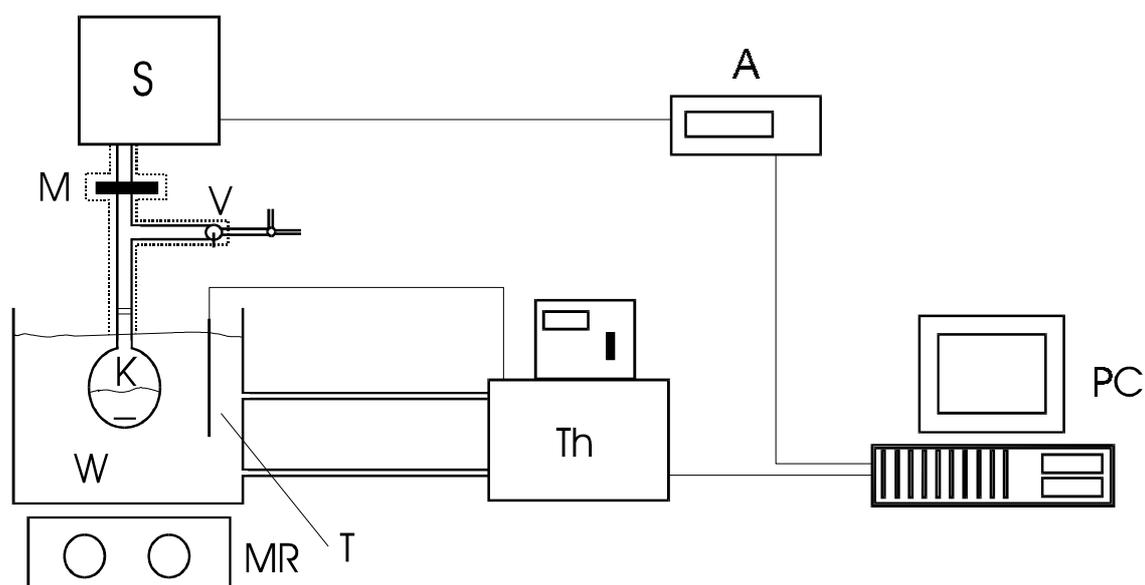


Abb. 4-1: Schematische Darstellung der Messapparatur. A: Anzeigegerät, K: Kolben mit der Messlösung, M: Metallflansch, MR: Magnetrührer, PC: Personal Computer, S: Sensor, T: externer Temperaturfühler, Th: Thermostat, V: Vakuumschlauch, W: Wasserbad.

Für eine Messung kann nun das Gestell soweit nach unten bewegt werden, dass der Kolben mit der Lösung ausreichend tief in das thermostatisierte Wasserbad eintaucht. Unter dem Wasserbad befindet sich ein Magnetrührer, der einen sich im Kolben befindenden Rührstab dreht. Dieses führt zu einer rascheren Gleichgewichtseinstellung und verhindert eventuelle Siedeverzüge bei der Evakuierung.

Der Drucksensor ist außerdem über eine Kabelverbindung mit einem Anzeigegerät verbunden, an dem der Absolutdruck auf einer digitalen Anzeige abgelesen werden kann.

Zusätzlich generiert dieses Gerät eine Gleichspannung zwischen 0 und 10 Volt, die direkt dem gemessenen Druck entspricht. Eine Spannung von 10 Volt entspricht in dieser Anordnung dem oberen Endwert des Sensors bei 10 kPa. Ein Personal-Computer mit 486 DX/33 MHz-Prozessor und 16 MB RAM ist über eine single-ended AD/DA-Wandlertarte mit 12 Bit Auflösung (Modell PCL-812PG, Advantech Co. Ltd., Deutschland) mit dem Anzeigegerät und über eine 9polige SUB-D-Steckverbindung mit dem Thermostaten verbunden. Mit Hilfe der grafisch orientierten Steuer- und Regelsoftware Genie V. 2.12 (Advantech Co. Ltd. Deutschland) und einer in dieser selbsterstellten Steuerungsroutine können nun Druck- und Temperaturmesswerte eingelesen und nach Beendigung der Messung abgespeichert werden. Auch kann der Thermostat über die Software angesprochen und die Temperatur manuell oder nach festgelegten Zeiten geändert werden.

4.2 Funktionsweise des Drucksensors

Der benutzte Sensor besteht aus einem Metallgehäuse, das durch eine verschweißte Metallmembran in zwei Kammern geteilt wird (Abbildung 4-2). Zum Schutz vor mechanischen Beschädigungen befindet sich auf der der Messapparatur zugewandten Seite ein Prallblech. Auf der anderen Seite der Membran sind auf einer Keramikscheibe zwei ringförmige Palladium-Elektroden aufgedampft, die sich in kurzem Abstand gegenüber der Metallmembran befinden. Hierdurch werden zwei Kondensatoren gebildet, die Teil einer Wechselspannungsbrücke sind. Diese Seite des Sensors ist auf einen Druck unter 10^{-8} kPa abgepumpt und verschlossen worden. Ein chemischer Getter schützt das dortige Vakuum vor einer Restausgasung. Bei einer Druckänderung wird die Membran verformt, so dass sich die Abstände zwischen der Membran und den beiden Elektroden ändern. Das führt zu Kapazitätsänderungen, wobei sich die Kapazität im Zentrum stärker ändert, als die äußere Kapazität. Diese druckabhängigen Änderungen der Kapazitätsverhältnisse können mit der elektrischen Brückenschaltung sehr genau gemessen und mittels einer geeigneten Elektronik in ein lineares Gleichspannungssignal umgewandelt werden.

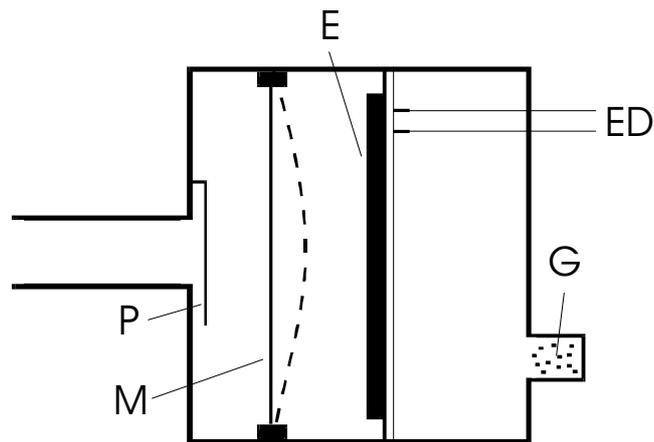


Abb. 4-2: Schematische Darstellung eines kapazitiven Drucksensors. E: Elektroden, ED: Elektrodendurchführungen, G: chemischer Getter, M: Membran, P: Prallblech. (Nach MKS, Druckmeßgeräte MKS Baratron Serie 100/200).

Zur Minimierung von störenden Temperatureinflüssen ist der gesamte Sensor in eine auf 318.15 K (45 °C) thermostatisierte Umgebung eingeschlossen. Diese Temperaturkonstanz hilft, Temperaturänderungen in der Umgebung abzufangen, und ist vor allem bei kleinen Drücken entscheidend für die Sensorgenauigkeit. Eine umfassende Fehlerbetrachtung der gemessenen Drücke und der anderen Messgrößen ist in Kapitel 4.5 zu finden. In einem Sensor der vorgestellten Bauart können noch Auslenkungen der Membran bis 10^{-10} m erfasst werden. Dieses würde einer Auflösung von 10^{-4} % vom oberen Endwert des Sensors entsprechen. In der Praxis ist durch eine begrenzte Nullpunktstabilität der nutzbare Messbereich häufig auf vier Dekaden eingeschränkt, welches beim verwendeten Sensor einem unteren Messbereich von 10^{-3} kPa entspricht.

4.3 Messprozedur

4.3.1 Verwendete Materialien und Trocknung

Alle verwendeten Salze wurden sämtlich in den Reinheitsgraden p.a. oder zur Analyse eingesetzt. Natriumacetat und Natriumformiat wurden von Merck, Calciumacetat-Monohydrat von Aldrich, Kaliumacetat von Riedel-deHaën und Kaliumformiat und Calciumformiat von Fluka bezogen.

Alle Salze außer Calciumacetat-Monohydrat wurden mehrere Tage bei 393.15 K (120 °C) im Trockenschrank bis zur Gewichtskonstanz getrocknet und ohne weitere Reinigung eingesetzt. Gehaltsbestimmungen der getrockneten Salze zeigten jedoch, dass durch diese Trocknungsprozedur nicht alle Salze restlos von anhaftender Feuchtigkeit befreit werden konnten. Die Bestimmungen wurden durch acidimetrische Titration mit Schwefelsäure $0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ durchgeführt; die Ergebnisse sind in Tabelle 4-1 zusammengefasst.

Es ist zu sehen, dass durchaus Abweichungen zum theoretischen Gehalt von einigen Prozent auftreten können. Für die Berechnung der Konzentrationen der Messlösungen wurden die titrimetrisch bestimmten Gehalte verwendet, außer in den Fällen, bei denen der bestimmte Gehalt im Rahmen des experimentellen Fehlers leicht über dem theoretischen Gehalt lag. Hier wurde dann der theoretische Gehalt beibehalten. Ein Sonderfall lag bei Calciumacetat vor. Dieses Salz wurde als Monohydrat erworben und nicht getrocknet. Die Analyse zeigte jedoch einen deutlich geringeren Wassergehalt, der rechnerisch bei $0.77 \text{ mol H}_2\text{O}$ pro Mol Calciumacetat lag.

Tab. 4-1: Vergleich von theoretischem Gehalt und praktisch bestimmtem Gehalt nach Trocknung verschiedener Feststoffe in $\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$ Feststoff.

	Gehalt theor. / $\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$	Gehalt prakt. / $\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$
Natriumformiat	14.70	14.44
Natriumacetat	12.19	12.20
Kaliumformiat	11.89	11.41
Kaliumacetat	10.19	10.21
Calciumformiat	7.69	7.62
Calciumacetat ^(a)	5.68	5.81

(a) nicht getrocknet; theor. Gehalt bezogen auf das Monohydrat.

Bei den zu vermessenden ternären Lösungen wurde zunächst für jede Mischung eine konzentrierte Stammlösung mit einem molaren Verhältnis von ungefähr 1:1 angesetzt. Deren Konzentration wurde durch Einwaage von Salz und bidestilliertem Wasser so eingestellt, dass die schwerlöslichere Komponente noch gerade vollständig in Lösung ging. Die Konzentration der Stammlösung wurde ebenso wie bei den Feststoffen acidimetrisch mit

Schwefelsäure bestimmt, wobei der Gesamtgehalt an Formiat und Acetat in der Lösung bestimmt wurde. Für die endgültigen Werte wurden die Analysen der jeweiligen Einzelstoffe und der Mischung kombiniert. Mit ersteren wurde das Stoffmengenverhältnis der beiden Stoffe festgelegt, der Gesamtgehalt wurde durch die Analyse der Stammlösung vorgegeben. Tabelle 4-2 zeigt die nach der Einwaage erwarteten und die nach den Titrationen gefundenen Konzentrationen der verschiedenen Stammlösungen. Auch hier sind, analog zu den Ergebnissen in Tabelle 4-1, Abweichungen von einigen Prozenten gegeben. Für die weiteren Berechnungen wurden ausschließlich die durch Titration bestimmten Konzentrationen verwendet.

Tab. 4-2: Konzentrationen der einzelnen Ionen in den angesetzten Stammlösungen. m_e : aus der Einwaage berechnete Konzentration; m_t : durch Titration bestimmte Konzentration, alle Konzentrationen in $\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$.

	NaOFo/NaOAc	KOFo/KOAc	NaOFo/KOFo
$m_e(\text{Na})$	8.308		8.418
$m_t(\text{Na})$	8.013		8.132
$m_e(\text{K})$		26.111	8.418
$m_t(\text{K})$		24.864	7.948
$m_e(\text{OFo})$	4.154	13.056	16.836
$m_t(\text{OFo})$	3.970	12.177	16.080
$m_e(\text{OAc})$	4.154	13.055	
$m_t(\text{OAc})$	4.043	12.687	

4.3.2 Einwaage

Zum Ansetzen der Salzlösungen wurde bei allen binären Lösungen eine bestimmte Menge Salz direkt in einen 100mL-Rundkolben eingewogen und mit bidestilliertem Wasser ungefähr bis zur gewünschten Konzentration aufgefüllt (Waage: Sartorius Analytic, Modell A 20 S). Die Auflösung der Waagenanzeige betrug 0.1 mg. Schließlich wurde mit NaOH-Lösung 1 % versetzt, bis ein pH-Wert von 9–10 erreicht war. Dadurch konnte sichergestellt werden, dass keine flüchtige, freie Säure vorlag, die die Druckmessung durch einen erhöhten Druck gestört hätte. Bei den Calciumlösungen konnte dieses Verfahren

jedoch nicht angewendet werden, da im basischen pH-Bereich sofort Calciumhydroxid ausfällt. Durch die anschließende Entgasung der Lösung wird immer eine gewisse Menge Wasser wieder abgezogen, so dass nach der Dampfdruckmessung eine erneute Wägung notwendig war. Aus der am Anfang bestimmten Masse des leeren Kolbens und der eingewogenen Salzmenge, die unverändert im Kolben verbleibt, kann aufgrund dieser Messung die Masse an Wasser in dem Kolben und somit die Molalität der Salzlösung berechnet werden.

Bei den zu vermessenden ternären Lösungen war der Verlauf analog zur Einwaage der festen Salze: Es wurde eine bestimmte Masse an Stammlösung eingewogen, mit bidestilliertem Wasser aufgefüllt und nach der Dampfdruckmessung der Kolben nochmals gewogen. Hierdurch konnte neben der schon bekannten Menge an Salz in der Probe auch die Masse an Wasser bestimmt werden.

4.3.3 Entgasung

Der vorgestellte Drucksensor misst gasartenunabhängig den Absolutdruck über der Lösung. Es ist daher unabdingbar, dass für die exakte Bestimmung der Wasseraktivität die Atmosphäre nur Wasserdampf enthält und keine anderen Gase mehr aufweist. Dieses Ziel wird durch eine sorgfältige Entgasung der Messlösung erreicht. Für die Entgasung wurde die angesetzte Lösung zunächst etwa 15 Minuten in einem Eisbad vorgekühlt, anschließend der Kolben an einen Rotationsverdampfer gehängt und vorsichtig mehrere Minuten evakuiert, um die Hauptmenge der gelösten Gase zu entfernen. Daran schlossen sich drei Tiefkühlzyklen an, bei denen die Lösung zunächst mit flüssigem Stickstoff unter Drehen eingefroren und jeweils etwa 10 Minuten evakuiert wurde. Anschließend wurde die Lösung vorsichtig wieder aufgetaut, welches unter vermindertem Druck mit gelegentlicher Evakuierung stattfand. Hierbei perlte verbliebenes Restgas aus. Nach dem dritten Einfrieren wurde der Kolben belüftet und an die Messapparatur gehängt, wo er sofort wieder evakuiert wurde. Diese letzte Evakuierung dauerte üblicherweise 60 Minuten. Nur wenn die Lösung sehr konzentriert war, wurde diese Zeit verkürzt, um Siedeverzüge der dann bereits aufgetauten Lösung zu vermeiden.

Häufig war nach 60 Minuten die Lösung immer noch gefroren. In diesem Fall wurde die Evakuierung unterbrochen, die Lösung vorsichtig unter vermindertem Druck aufgetaut und

dabei gelegentlich kurz evakuiert, bis die Lösung wieder flüssig und sämtliches Salz gelöst war. Letzterer Punkt konnte sich bei sehr konzentrierten Lösungen als schwierig erweisen. Manchmal gelang es erst nach längerem Rühren, Salzreste wieder vollständig in Lösung zu bekommen.

4.3.4 Messung

Nach den Entgasungszyklen wurde der Vakuumhahn endgültig für die Dauer der Messung geschlossen und die Messwertaufnahme gestartet. Ausgehend von der Starttemperatur bei 278.15 K (5 °C) wurde die Temperatur in 5-K-Schritten angehoben, wenn der Gleichgewichtszustand erreicht war und der Dampfdruck konstant blieb. Dieses war üblicherweise nach 30 bis 45 Minuten der Fall. Da oberhalb von 6 kPa mit der vorliegenden Messanordnung wahrscheinlich durch Kondensation in der Apparatur und Adsorption an der Sensormembran keine stabilen Messwerte mehr erreicht werden konnten, wurde die Endtemperatur für verdünntere Lösungen auf 308.15 K (35 °C) festgelegt. Bei konzentrierten Lösungen nimmt der Wasserdampfdruck gegenüber reinem Wasser jedoch stark ab, so dass in diesen Fällen die obere Messtemperatur bis auf maximal 323.15 K (50 °C) angehoben werden konnte. Start- und Endtemperatur, Schrittweite und die Zeitdauer bis zum nächsten Temperatursprung konnten in der eigenen Steueroutine am PC eingestellt werden. Es wurde nun jede Sekunde ein Messwert über die AD/DA-Wandlerkarte eingelesen und ein Durchschnitt über die letzten 100 Werte gebildet, um das Rauschen der Karte zu eliminieren. Diese Mittelwerte wurden dann angezeigt und einmal pro Minute abgespeichert. Nach Beendigung der Messung wurde für jede Temperatur aus den abgespeicherten Werten, die nach Einstellung des Gleichgewichtes aufgenommen wurden, ein Mittelwert errechnet, der die Basis für alle weiteren Berechnungen bildete.

4.4 Kalibrierung

Eine Kalibrierung ist neben der Eliminierung von apparatespezifischen Fehlerquellen vor allem deshalb notwendig, weil kapazitive Drucksensoren zwar eine sehr gute Genauigkeit aufweisen (bis hinab zu 0.05 %), aber zusätzlich Langzeitschwankungen zu berücksichtigen sind.

sichtigen sind, welche nach JITSCHIN (1999a) bis zu 0.4 % für ein Jahr betragen können. Für die Kalibrierung der Apparatur wurde daher in unterschiedlichen Abständen, vor allem nach längeren Standzeiten der Apparatur, reines bidestilliertes Wasser vermessen. Reines Wasser hat für die Dampfdruckmessung zum einen den Vorteil, dass es hinsichtlich seiner Dampfdrücke sehr genau charakterisiert ist. Hierzu wurde als Referenz die Gleichung von SAUL und WAGNER (1987) benutzt. Zum anderen hat es den Vorzug, dass keine weiteren Fehler auftreten, die evtl. durch die Reinheit oder die Einwaage eines Salzes zustande kommen können. Die Schritte der Entgasung und der Messung sind dabei völlig analog der in den letzten Punkten beschriebenen Prozeduren für Salzlösungen.

Tabelle 4-3 zeigt für einen Temperaturbereich von 278.15–308.15 K (5–35 °C) die nach SAUL und WAGNER (1987) berechneten Referenzdrücke p_r und die gemessenen Drücke p_e . Letztere sind Mittelwerte aus sechs unterschiedlichen Messungen. Angegeben sind auch die zugehörigen Standardabweichungen σ_e . Mit den Drücken p_{e1} wurde die Apparatur während der Messung der binären Elektrolytsysteme kalibriert. Sie wurden während der Messungen mehrfach bestätigt. Die Druckwerte p_{e2} dienten im weiteren Verlauf der Arbeit zu Kalibrierung bei Messung der ternären Systeme. Auch diese Werte wurden im Verlauf der Messungen bestätigt.

Tab. 4-3: Kalibrierung der Messapparatur mit reinem Wasser. p_r : Referenzdruck nach der Gleichung von SAUL und WAGNER (1987). p_e : experimentell bestimmter Druck. σ_e : Standardabweichung.

T/K	p_r/kPa	p_{e1}/kPa	σ_{e1}/kPa	p_{e2}/kPa	σ_{e2}/kPa
278.15	0.872	0.883	± 0.0003	0.886	± 0.0003
283.15	1.228	1.241	± 0.0002	1.245	± 0.0010
288.15	1.705	1.721	± 0.0005	1.726	± 0.0013
293.15	2.338	2.358	± 0.0008	2.364	± 0.0018
298.15	3.169	3.195	± 0.0014	3.202	± 0.0025
303.15	4.245	4.280	± 0.0019	4.290	± 0.0034
308.15	5.626	5.678	± 0.0039	5.688	± 0.0048

Bei der ersten Kalibrierung lagen die gemessenen Werte 0.8–1.2 % über den berechneten Werten aus der Saul und Wagner-Gleichung. Bei der zweiten Kalibrierung betrugen die Abweichungen 1.0–1.6 %. Die absoluten Abweichungen Δp beider Kalibrierungen, aufgetragen gegen den angezeigten Druck p_e in kPa, zeigt Abbildung 4-3. Für die Kalibrierung wurde angenommen, dass der absolute Fehler nur vom Wasserdampfdruck abhängt, wobei als eine mögliche Ursache die Adsorption von Wassermolekülen an die Sensormembran zu nennen ist. Die Temperatur der Messlösung sollte durch die konstante Thermostatisierung des Sensors und der Zuleitungen keine Rolle spielen. Nur bei Drücken kleiner 0.1 kPa, die hier nicht erreicht wurden, tritt durch die Temperaturdifferenzen in der Apparatur das Phänomen der thermischen Transpiration auf (JITSCHIN (1999b)).

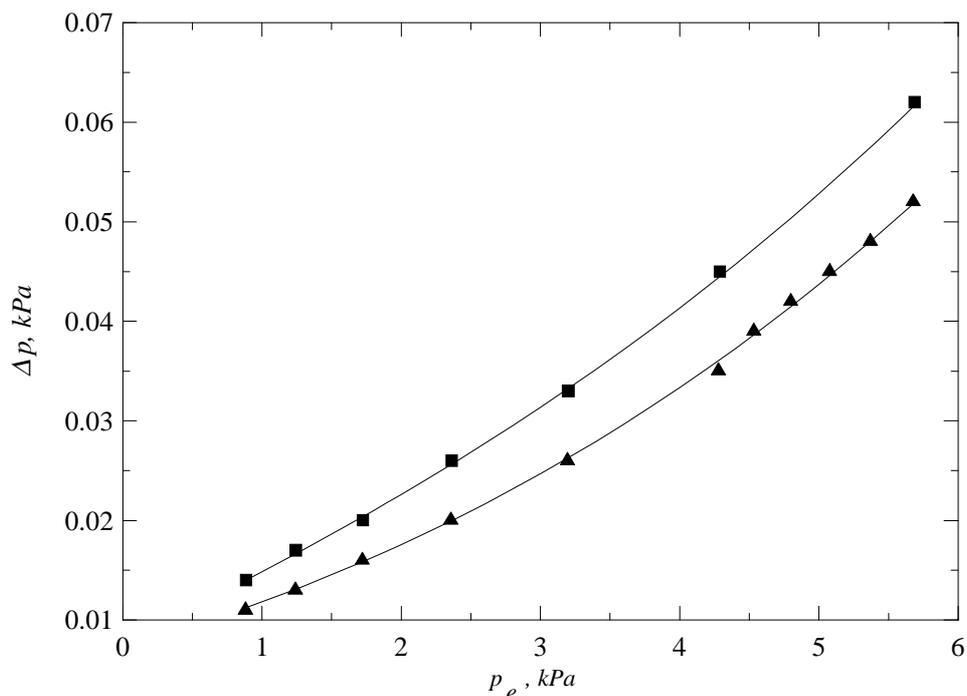


Abb. 4-3: Absolute Abweichungen Δp bei Messung von reinem Wasser, aufgetragen gegen den gemessenen Druck p_e . Messwerte mit angepassten Kalibrierkurven: ■ benutzt bei ternären Systemen. ▲ benutzt bei binären Systemen.

Die bestimmten absoluten Druckabweichungen wurden dann als kubische Funktion vom angezeigten Druck p_e angepasst. Gleichung (4-1) wurde in dieser Arbeit für die binären Systeme, Gleichung (4-2) für die ternären Systeme bestimmt.

$$\Delta p = 7.299 \cdot 10^{-3} + 3.992 \cdot 10^{-3} \cdot p_e + 5.138 \cdot 10^{-4} \cdot p_e^2 + 2.880 \cdot 10^{-5} \cdot p_e^3 \quad (4-1)$$

Standardfehler: $6.576 \cdot 10^{-4}$, $r^2 = 0.999$

$$\Delta p = 7.864 \cdot 10^{-3} + 6.688 \cdot 10^{-3} \cdot p_e + 2.621 \cdot 10^{-4} \cdot p_e^2 + 3.955 \cdot 10^{-5} \cdot p_e^3 \quad (4-2)$$

Standardfehler: $1.668 \cdot 10^{-4}$, $r^2 = 0.9999$

Nach $p = p_e - \Delta p$ können nun alle nachfolgend gemessenen Druckwerte bei Elektrolytlösungen auf einfache Weise zum „wahren“ Druck p korrigiert werden. Sämtliche Messwerte in den folgenden Kapiteln sind bereits korrigiert und können somit direkt zur Berechnung der Wasseraktivitäten verwendet werden.

4.5 Fehlerabschätzung

In diesem Kapitel sollen die einzelnen Fehlerquellen der Messung näher beleuchtet werden. Diese sind die Druckaufnahme über den Sensor, die Temperaturmessung und die Konzentration der gemessenen Elektrolytlösung. Abschließend soll über eine Fehlerrechnung nach dem Fehlerfortpflanzungsgesetz ein Gesamtfehler abgeschätzt werden.

4.5.1 Sensorgenauigkeit

Die Genauigkeit des Messsensors beinhaltet im strengeren Sinne nur die Fehler, die durch Abweichung von der Linearität, der Hysterese und der Reproduzierbarkeit hervorgerufen werden. Bei dem in dieser Arbeit verwendeten Sensor MKS Baratron 220 ist sie vom Hersteller mit 0.15 % vom jeweiligen Messwert angegeben. Für die Berechnung der Gesamtungenauigkeit müssen zusätzlich auch Ungenauigkeiten, die von Temperaturänderungen herrühren, mit erfasst werden. Diese werden durch zwei verschiedene

Temperatur-Koeffizienten angegeben, die zum einen die Ungenauigkeit des Nullpunktes, zum anderen die Ungenauigkeit der Verstärkung bei Temperaturänderungen quantifizieren. Diese Temperatureinflüsse sind auf winzige geometrische Veränderungen im Sensor, hervorgerufen durch unterschiedliche Ausdehnungskoeffizienten der Sensormaterialien, zurückzuführen. Um sie möglichst klein zu halten, ist der gesamte Sensor in eine auf 318.15 K (45 °C) thermostatisierte Umgebung eingeschlossen, die die Temperaturänderungen minimiert und zu besseren Temperatur-Koeffizienten führt. Eine genaue Berechnung aller Fehler bei dem benutzten Sensor über den gesamten Messbereich zeigt Tabelle 4-4. Bei der Berechnung des Temperatureinflusses wird von einer Temperaturschwankung im Sensorgehäuse von 1 K ausgegangen. Wie aus der Tabelle ersichtlich, hängt die gesamte Messunsicherheit im oberen Druckbereich vor allem von der Genauigkeit des Messsensors selbst ab, während am unteren Ende die Temperatureffekte dominieren. Für die weiteren Rechnungen wird mit einem mittleren Fehler des Sensors von 0.24 % vom Messwert gerechnet. Dieser Fehler entspricht bei der Berechnung der Genauigkeit einem Druck von 0.7 kPa, einem Wert, der von der großen Mehrzahl der Messwerte überschritten wird. Nur bei sehr hohen Konzentrationen wurden Drücke bis hinunter zu 0.2 kPa gemessen. Hier wird aber, wie in der Fehlerfortpflanzung gezeigt werden kann, der Fehler im osmotischen Koeffizienten durch den hohen Zahlenwert der Konzentration minimiert.

Tab. 4-4: Messunsicherheit des Sensors im Abhängigkeit vom Druck.

Druck, kPa	10	1	$7 \cdot 10^{-1}$	$2 \cdot 10^{-1}$	10^{-1}	10^{-2}	10^{-3}
Quellen der Messunsicherheit	Messunsicherheit in kPa						
Messsensor (0.15 % vom Messwert)	$1.5 \cdot 10^{-2}$	$1.5 \cdot 10^{-3}$	$1.05 \cdot 10^{-3}$	$3 \cdot 10^{-4}$	$1.5 \cdot 10^{-4}$	$1.5 \cdot 10^{-5}$	$1.5 \cdot 10^{-6}$
Auflösung (0.0001 % vom Endwert)	$1 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-5}$
T-Koeffizient/Nullpunkt (0.005 % vom Endwert/K)	$5 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-4}$
T-Koeffizient/Verstärkung 0.02 % vom Messwert/K)	$2 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-4}$	$1.4 \cdot 10^{-4}$	$4 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-7}$
Gesamte Messunsicherheit	$1.75 \cdot 10^{-2}$	$2.21 \cdot 10^{-3}$	$1.7 \cdot 10^{-3}$	$8.5 \cdot 10^{-4}$	$6.8 \cdot 10^{-4}$	$5.27 \cdot 10^{-4}$	$5.12 \cdot 10^{-4}$
Gesamte Messunsicherheit in % vom Messwert	0.18	0.22	0.24	0.43	0.68	5.27	51.2

4.5.2 Temperaturgenauigkeit

Das geeichte Quecksilber-Thermometer, mit welchem der Thermostat kalibriert wurde, besaß eine Skala von 15–25 °C (288.15–298.15 K), die in Abständen von 0.02 K unterteilt war. Mit einer aufgesteckten Lupe konnten Unterschiede von 0.01 K zweifelsfrei beobachtet werden. Zusätzlich zu dieser Ungenauigkeit von ± 0.01 K ist noch die Ungenauigkeit der Temperaturregelung durch den Thermostaten zu berücksichtigen, die ebenfalls bei ± 0.01 K liegt. Im ungünstigen Fall addieren sich dieser Fehler zu einer Gesamtungenauigkeit bei der Temperatur von ± 0.02 K. Diese Ungenauigkeit führt im untersuchten Temperaturbereich zwischen 278.15–323.15 K zu Ungenauigkeiten von maximal 0.14 % bei der Berechnung des Dampfdruckes p° von reinem Wasser.

4.5.3 Konzentrationsgenauigkeit

Die Genauigkeit der Konzentrationsbestimmung durch Wägung ist sehr hoch und den meisten instrumentellen analytischen Verfahren überlegen. Da die Konzentrationen in dieser Arbeit letztlich aber durch Titrations der reinen Feststoffe und der ternären Stammlösungen festgelegt wurden, wird ein maximaler Fehler von 0.5 % für alle Konzentrationen angesetzt, welcher der Genauigkeit der titrimetrischen Bestimmungen entspricht.

Eine weitere Fehlerquelle ist die Verdampfung von Wasser aus der Lösung in den Gasraum, wodurch während der Messung eine geringe Aufkonzentration der Lösung stattfindet. Dieser Fehler sollte umso mehr ins Gewicht fallen, je größer der Gasraum der Apparatur im Verhältnis zur Gesamtmenge an Wasser im Messkolben ist. Das Volumen des Gasraums wurde mit 200 mL abgeschätzt, welches beim Sättigungsdampfdruck für reines Wasser bei 308.15 K (35 °C) und idealem Verhalten zu einer Wassermenge von 7.9 mg im Gasraum führt. Im Vergleich dazu betrug die Gesamtmenge an Wasser bei verdünnten Lösungen etwa 25–30 mL. Bei konzentrierteren Lösungen ist zwar die zur Verfügung stehende Wassermenge im Kolben geringer, durch den deutlich abgesenkten Wasserdampf-Partialdruck verringert sich aber gleichzeitig auch die Menge Wasser im Gasraum. Insgesamt ergeben sich nur geringe Abweichungen in der Konzentration in einer Größenordnung zwischen 0.03–0.05 %, die daher vernachlässigt werden.

4.5.4 Fehlerfortpflanzung

Bei den folgenden Rechnungen wird die Wasseraktivität nach der vereinfachten Definition als $a_w = p/p^\circ$ behandelt. Die Korrektur des nichtidealen Verhaltens wird somit für die Fehlerrechnung als konstant angesehen. Ausgehend von Gleichung (2-8) für den osmotischen Koeffizienten

$$\phi = -\frac{1000}{M_w \sum_i \nu_i m_i} \ln a_w \quad (4-3)$$

berechnet sich dessen Fehler F_ϕ zu:

$$F_\phi = \pm \sqrt{\left(F_p \cdot \frac{\partial \phi}{\partial p}\right)^2 + \left(F_{p^\circ} \cdot \frac{\partial \phi}{\partial p^\circ}\right)^2 + \left(F_m \cdot \frac{\partial \phi}{\partial m}\right)^2} \quad (4-4)$$

Bildung der ersten Ableitungen führt zu:

$$F_\phi = \pm \sqrt{\left(\frac{1000}{M_w \nu m} \frac{F_p}{p}\right)^2 + \left(\frac{1000}{M_w \nu m} \frac{F_{p^\circ}}{p^\circ}\right)^2 + \left(\frac{1000}{M_w \nu m} \ln a_w \frac{F_m}{m}\right)^2} \quad (4-5)$$

Der Quotient F_p/p wird entsprechend der oben diskutierten Fehler mit 0.0024, F_{p°/p° mit 0.0014 und F_m/m mit 0.005 angesetzt. Ausklammern und Einsetzen der Zahlenwerte ergibt:

$$F_\phi = \pm \sqrt{\left(\frac{1000}{M_w \nu m}\right)^2 \cdot (0.0024^2 + 0.0014^2 + (0.005 \cdot \ln a_w)^2)} \quad (4-6)$$

$$F_\phi = \pm \frac{55.508}{\nu m} \cdot \sqrt{0.0024^2 + 0.0014^2 + (0.005 \cdot \ln a_w)^2} \quad (4-7)$$

Tabelle 4-5 zeigt für verschiedene Konzentrationen m mit dazu typischen Wasseraktivitäten a_w die Fehler für den osmotischen Koeffizienten nach Gleichung (4-7). Wichtig ist, dass der Zusammenhang zwischen Konzentration und Wasseraktivität für jedes Salz etwas anders ist, es werden hier beispielhaft die für 293.15 K (20 °C) berechneten Werte für a_w und ϕ von Kaliumformiat benutzt, da dieses Salz bis Konzentrationen von $m = 39 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ vermessen wurde.

Tab. 4-5: Fehler des osmotischen Koeffizienten F_ϕ und prozentuale Abweichung in Abhängigkeit der Konzentration m und der Wasseraktivität a_w (Berechnung für Kaliumformiat bei 293.15 K).

$m, \text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$	a_w	ϕ	F_ϕ	Abw., %
1	0.9676	0.913	0.077	8.46
5	0.8044	1.208	0.017	1.37
10	0.6126	1.360	0.010	0.76
20	0.3737	1.366	0.008	0.57
30	0.2572	1.256	0.007	0.54
40	0.1976	1.125	0.006	0.53

Aus Tabelle 4-5 ist gut zu erkennen, dass bei verdünnteren Lösungen der Fehler im osmotischen Koeffizienten recht hoch ist. Aus diesem Grunde wurden üblicherweise auch keine Lösungen, die verdünnter als $1 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ waren, vermessen. Bis zu Konzentrationen von $10 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ fällt der abgeschätzte Fehler jedoch deutlich bis auf 0.010 in ϕ . In diesem Konzentrationsbereich ist der Fehler vor allem durch die Genauigkeit des Sensors, also durch den ersten Term in Gleichung (4-7), bestimmt und ist umgekehrt proportional zu m . Im weiteren Verlauf gewinnt die Genauigkeit der Konzentration für die Berechnung des Fehlers immer mehr an Bedeutung. Bei den am stärksten konzentrierten Lösungen ist der Fehler überwiegend von dieser Fehlerquelle bestimmt und ist damit abhängig von $\ln a_w$.

Insgesamt nähert sich bei sehr hohen Konzentrationen F_ϕ nahezu dem Zahlenwert von 0.005 an, der als Fehler bei hochpräzisen isopiestic Messungen angesetzt wurde. Dampfdruckmessungen sind daher besonders bei hohen Konzentrationen eine gute Methode für die Gewinnung von sehr präzisen Daten des osmotischen Koeffizienten. Eine ausführliche Beschreibung der isopiestic Messmethode findet sich bei RARD und PLATFORD (1991).

5 Binäre Elektrolytsysteme

5.1 Einleitung

In diesem Kapitel werden alle Messungen von binären Elektrolytsystemen vorgestellt. Dabei handelt es sich um die Acetate und Formiate der Kationen Natrium, Kalium und Calcium. Die aus den gemessenen Dampfdrücken berechneten Wasseraktivitäten und osmotischen Koeffizienten wurden, soweit dieses möglich ist, zu Literaturdaten in Beziehung gesetzt und einer ersten Bewertung unterzogen. Aus allen verfügbaren Literaturdaten wurden die mit der größten Genauigkeit und Konsistenz ausgewählt und zusammen mit eigenen Daten als Grundlage für die Parameterisierungen nach dem Pitzer-Formalismus benutzt. Bei der Auswahl der Literaturdaten wurden nur Originaldaten benutzt, geglättete und interpolierte Werte wurden ausgeschlossen. Von dieser Regel wurde lediglich bei zwei Literaturstellen abgewichen, bei denen kein Datensatz, sondern nur eine Gleichung angegeben war. Durch eine Regression wurden für jedes System die Koeffizienten der Pitzer-Gleichung berechnet, und für alle benutzten Daten die Abweichungen zur parameterisierten Gleichung bestimmt.

Als erstes wird in diesem Kapitel beispielhaft das System Natriumacetat-H₂O behandelt. Dabei werden auch Hinweise und Angaben zur Durchführung des Fits gegeben, die für alle untersuchten Elektrolytsysteme gelten, aber nicht jedes Mal wieder aufgeführt sind. Die Dampfdruck-Messwerte und die daraus berechneten Wasseraktivitäten und osmotischen Koeffizienten sind für alle gemessenen Systeme als Zahlenwerte im Anhang A in den Tabellen A-1 bis A-9 aufgeführt.

5.2 Natriumacetat-H₂O

5.2.1 Eigene Messungen

Natriumacetat besitzt bei 298.15 K (25 °C) eine Löslichkeit von $(6.214 \pm 0.040) \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ (DORN, 2000), ist also im Sinne der im letzten Kapitel durchgeführten Fehlerbetrachtung noch gut genug löslich, um befriedigende Genauigkeiten im osmotischen Koeffizienten zu erhalten. Als Bodenkörper bekannt sind das Trihydrat und das wasserfreie Salz, letzteres

ist aber erst oberhalb von 331.15 K (58 °C) der thermodynamisch stabile Bodenkörper (MILLER, 1908; GREEN, 1908; DUNNINGHAM, 1912).

Durchgeführt wurden insgesamt 13 Messreihen im Konzentrationsbereich zwischen 0.65–6.47 mol·kg⁻¹ und im Temperaturbereich zwischen 278.15–313.15 K (5–40 °C). Bei den höher konzentrierten Lösungen konnten die Dampfdruckmessungen bei den niedrigeren Temperaturen teilweise nicht mehr durchgeführt werden, da die Lösungen gesättigt waren und die Bodenkörper eine korrekte Messung verhinderten. Bei zunehmender Temperatur lösten sich diese jedoch üblicherweise auf, so dass dann problemlos gemessen werden konnte. Dieses Problem trat bei der Mehrzahl der untersuchten Elektrolytsysteme auf, so dass im Folgenden darauf nicht mehr explizit eingegangen wird. In Abbildung 5-1 sind gemessene Wasseraktivitäten gegen die Temperatur aufgetragen; einige Datenreihen sind zur besseren Übersichtlichkeit weggelassen. Man sieht, dass es nur bei den höheren Konzentrationen eine leichte Abhängigkeit gibt. Ansonsten ist die Wasseraktivität für eine bestimmte Konzentration über den untersuchten Temperaturbereich praktisch konstant und hängt nahezu ausschließlich von der Konzentration ab.

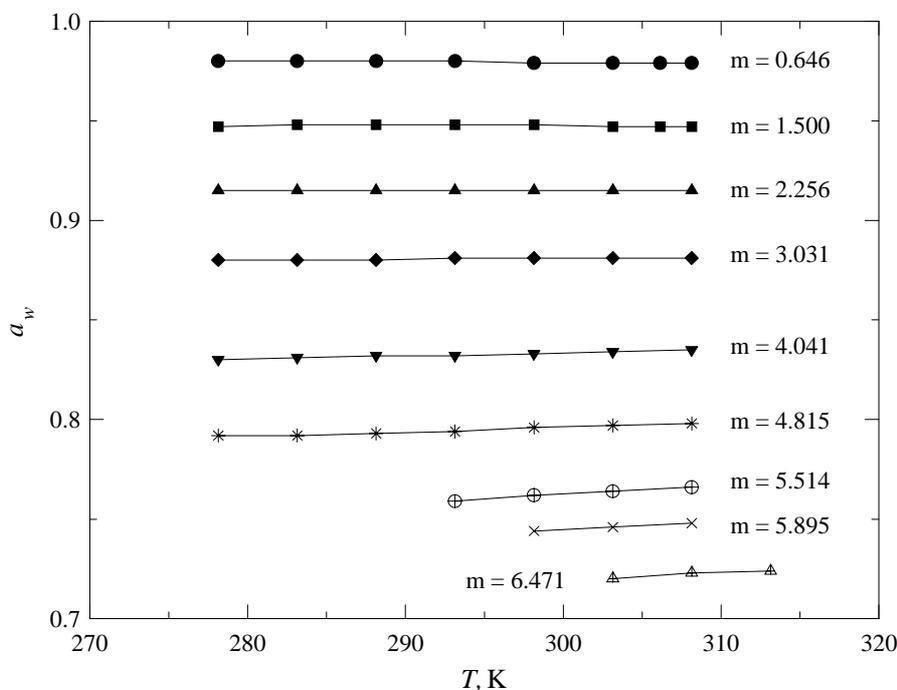


Abb. 5-1: Ausgewählte Wasseraktivitäten a_w von Natriumacetat-Lösungen in Abhängigkeit von der Temperatur bei verschiedenen Konzentrationen m , angegeben in mol·kg⁻¹.

In Tabelle A-1 sind alle gemessenen, korrigierten Drücke zusammen mit den daraus berechneten Wasseraktivitäten und osmotischen Koeffizienten aufgeführt. Letztere sind grafisch in Abbildung 5-2 wiedergegeben. Nicht zu sehen ist das Abfallen des osmotischen Koeffizienten ausgehend von eins bei unendlicher Verdünnung, da bereits bei einer Konzentration von etwa $0.6 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ das Minimum erreicht oder durchschritten ist. Im weiteren Konzentrationsverlauf steigt ϕ stetig an, mit zunehmender Konzentration flacht die Kurve jedoch ab. Besonders im unteren Konzentrationsbereich ist eine Streuung der Werte zu sehen, die anhand der gemessenen Wasseraktivitäten nicht ersichtlich ist. Sie ist ein Maß für die begrenzte Genauigkeit der osmotischen Koeffizienten aus Dampfdruckmessungen bei niedrigen Konzentrationen in Übereinstimmung mit der Fehlerrechnung in Kapitel 4.5.

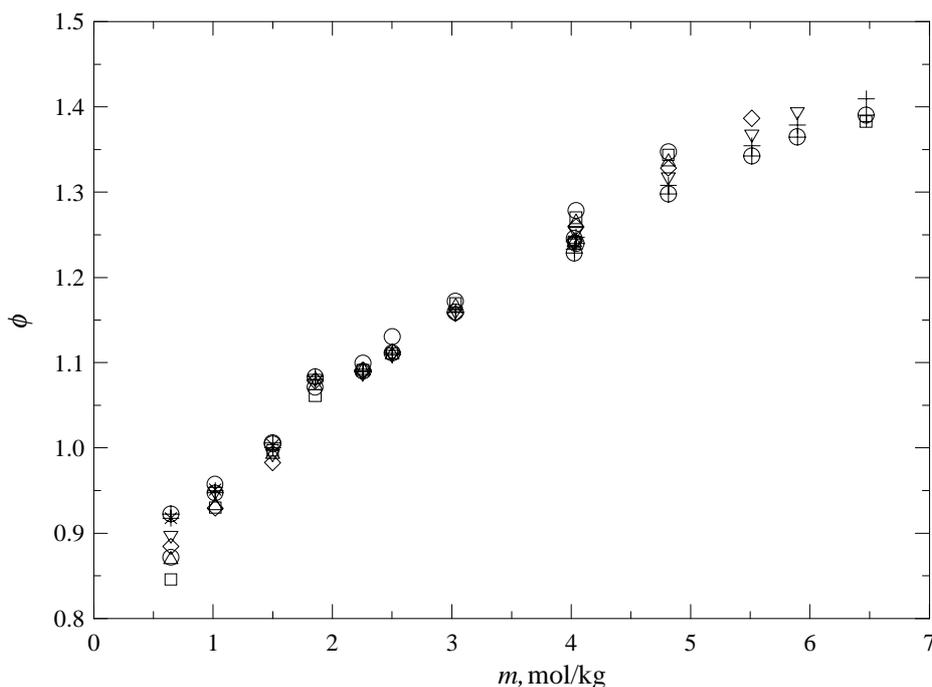


Abb. 5-2: Osmotische Koeffizienten von Natriumacetat-Lösungen.
 ○ 278.15 K; □ 283.15 K; △ 288.15 K; ◇ 293.15 K; ▽ 298.15 K; + 303.15 K;
 × 306.15 K; ⊕ 308.15 K; ⊞ 313.15 K.

5.2.2 Vergleich mit anderen Daten

Für Natriumacetat-Lösungen sind im untersuchten Temperatur- und Konzentrationsbereich nur wenig verlässliche Daten verfügbar, aus denen sich osmotische Koeffizienten berechnen lassen. Nur für 298.15 K gibt es mehrere Datenreihen von hochpräzisen isopiastischen Messungen, die sich zum direkten Vergleich eignen. Abbildung 5-3 zeigt ausgewählte Messpunkte dieser isopiastischen Daten und eigene Daten, die aus den gemessenen Dampfdrücken berechnet wurden.

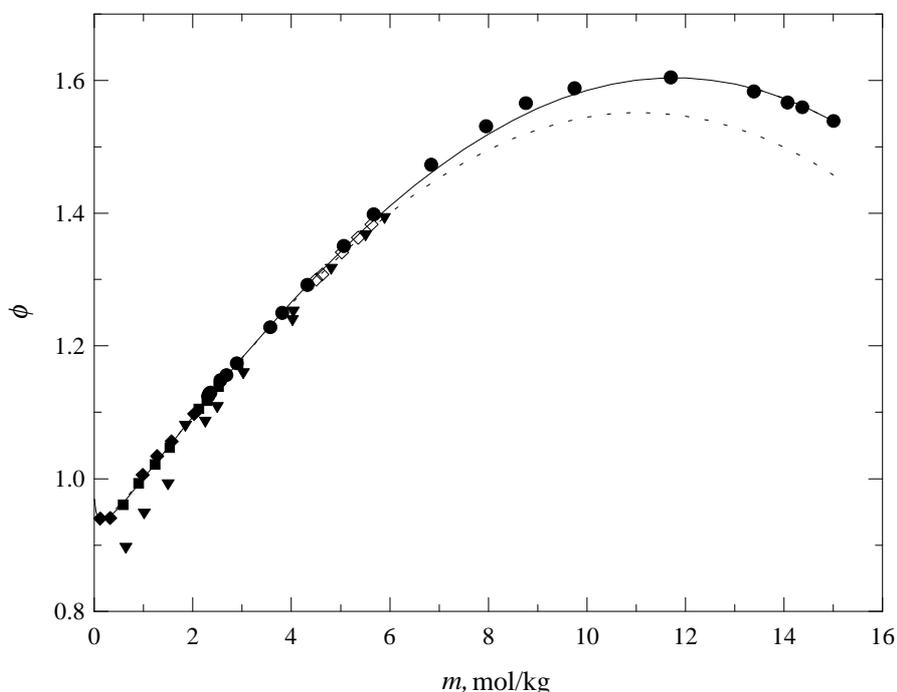


Abb. 5-3: Osmotische Koeffizienten von Natriumacetat-Lösungen (298.15 K).
 ● BONNER (1988); ■ SMITH und ROBINSON (1942); ◆ ROBINSON (1935);
 ◇ ROBINSON *et al.* (1971); ▼ eigene Daten; — berechnet (eigener Fit); - - -
 berechnet nach PITZER und MAYORGA (1973).

Bei höheren Konzentrationen besteht eine gute Übereinstimmung der Daten mit einer maximalen Abweichung im osmotischen Koeffizienten von 2.5 %. Nur die drei verdünntesten Lösungen mit Konzentrationen von 0.646, 1.018 und 1.500 mol·kg⁻¹ weichen mit 7.4, 5.3 und 5.2 % deutlich stärker von den Literaturwerten ab. Trotzdem liegen die ersten beiden Abweichungen innerhalb des Fehlerbereiches, der in Kapitel 4-5 abgeschätzt wurde

(siehe Tabelle 4-5). Die Abweichung bei $1.500 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ übersteigt nur geringfügig den abgeschätzten Fehler. Vergleicht man die gemessenen Wasseraktivitäten, so ergeben sich in den meisten Fällen Abweichungen von lediglich 0.2–0.3 %, die somit laut Tabelle 4-4 in der Größenordnung des Sensorfehlers liegen. Trotzdem fällt auf, dass bis auf eine Ausnahme alle Wasseraktivitäten systematisch leicht zu hoch und somit die osmotischen Koeffizienten zu tief liegen.

Auch wenn die Abweichungen der gemessenen Wasseraktivitäten nur klein sind, wurden die Daten der drei verdünntesten Lösungen und die Daten bei $m = 4.0274 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ wegen der stärkeren Abweichungen im osmotischen Koeffizienten nicht in den Fit einbezogen. Alle anderen Daten wurden zusammen mit thermodynamischen Daten aus der Literatur in den Fit eingebracht, um die Parameter der Gleichungen (3-35) bis (3-38) für die gesuchten binären Wechselwirkungsparameter $\beta_{MX}^{(0)}$, $\beta_{MX}^{(1)}$, $\beta_{MX}^{(2)}$ und C_{MX}^{ϕ} zu bestimmen (siehe Kapitel 3.6.1). Alle benutzten Daten für Natriumacetat-Lösungen sind mit den zugehörigen Temperatur- und Konzentrationsbereichen in Tabelle 5-1 zusammengefasst.

Tab. 5-1: Thermodynamische Daten für Natriumacetat-H₂O.

Größe ^(a)	<i>T</i> /K	<i>m</i> /mol·kg ⁻¹	N ^(b)	$\sigma_{ges.}$ ^(c)	σ_{fit} ^(d)	Lit.
$\phi(\text{iso})$	298	2.3–15.0	20 (20)	0.005	0.006	(f)
$\phi(\text{iso})$	298	0.6–3.0	26 (27)	0.005	0.003	(g)
$\phi(\text{iso})$	298	4.5–5.6	5 (5)	0.005	0.005	(h)
$\phi(\text{iso})$	298	0.1–3.8	35 (35)	0.005	0.004	(i)
$\phi(\text{iso})$	298	0.9–3.0	10 (10)	0.005	0.001	(j)
$\phi(\text{vp})$	278–313	1.9–6.4	52 (83)	0.01–0.04	0.020	eigene Daten
$\phi(\text{vp})$	373	0.9–9.5	13 (13)	0.02–0.07	0.030	(k)
$\phi(\text{vp})$	273–288	5.2–14.0	14 (14)	0.05	0.032	(l)
$\phi(\text{ft})$	268–273	0.0007–1.2	30 (30)	0.003–0.016	0.004	(m)
$\phi(\text{ft})$	265–272	0.2–2.0	6 (6)	0.003	0.004	(n)
$\phi(\text{ft})$	255–259	3.0–3.7	3 (6)	0.05	0.075	(o)
$\phi(\text{bt})$	377–398	3.7–25.5	22 (25)	0.02	0.046	(p)
$\phi(\text{bt})$	374–398	1.0–25.2	26 (26)	0.02	0.029	(q)
$\phi(\text{bt})$	373–375	0.1–1.9	6 (6)	0.05	0.032	(r)

Tab. 5-1 (Fortsetzung): Thermodynamische Daten für Natriumacetat-H₂O.

Größe ^(a)	T/K	m/mol·kg ⁻¹	N ^(b)	$\sigma_{ges.}$ ^(c)	σ_{fit} ^(d)	Lit.
$\phi(bt)$	373–375	0.4–1.5	6 (6)	0.05	0.024	(s)
$\phi(bt)$	374–375	0.5–1.9	4 (4)	0.05	0.042	(t)
$\phi L(\Delta H_D)$	289–293	0.03–2.2	12 (12)	1–48	19	(u)
$\phi L(\Delta H_D)$	293	0.3–14.9	6 (6)	25–90	246	(v)
$\phi L(\Delta H_D)$	298	0.02–2.5	2 (2)	100–250	167	(w)
$\phi L(\Delta H_S)$	276–298	0.28	82 (82)	100	58	(x)
$\phi L(\Delta H_S)$	298–308	0.002–0.006	8 (8)	150	87	(y)
$\phi L(\Delta H_S)$	291–298	0.005–18.5	52 (52)	200	379	(z)
ϕC_p	293–325	0.55–2.2	6 (6)	10–40	11.6	(A)
ϕC_p	289–293	2.2	3 (3)	3	4.1	(B)
ϕC_p	298	3.1–17.1	14 (14)	3	3.7	(C)
ϕC_p	298	0.2–2.8	14 ^(e)	3	2.3	(D)
ϕC_p	283–313	0.03–0.4	37 (37)	2	3.2	(E)
ϕC_p	298	0.2–0.8	4 ^(e)	2	1.1	(F)
ϕC_p	278–393	0.02–0.5	192 (192)	2–10	3.0	(G)
$C_{p_2}^{\circ}(s)$	218–348		22 (22)	0.1	0.1	(H)

(a) angepasste thermodynamische Größe und experimentell benutzte Methode (iso: isopiestic, vp: Dampfdruck, ft: Gefriertemperatur, bt: Siedetemperatur, ΔH_D : Verdünnungsenthalpie, ΔH_S : Lösungsenthalpie).

(b) Anzahl der experimentellen Daten, die im Fit benutzt wurden. Gesamtanzahl der Daten in Klammern.

(c) geschätzter Fehler der Daten, Einheiten sind J·mol⁻¹ für ϕL ; J·mol⁻¹·K⁻¹ für ϕC_p und $C_{p_2}^{\circ}(s)$.

(d) berechneter mittlerer Fehler der Daten zum Fit, Einheiten wie in (c).

(e) Werte wurden aus angegebenen Gleichungen berechnet, welche auf individuellen Messungen basieren.

Literatur:

(f) BONNER (1988); (g) SMITH und ROBINSON (1942); (h) ROBINSON *et al.* (1971); (i) ROBINSON (1935); (j) JONES und PRUE (1974); (k) TAMMANN (1888); (l) FRICKE und HAVESTADT (1927); (m) SCATCHARD und PRENTISS (1934); (n) McBAIN *et al.* (1919); (o) GUTHRIE (1876); (p) LEGRAND (1836); (q) GERLACH (1887); (r) BECKMANN (1890); (s) SCHLAMP (1894); (t) LANDSBERGER (1898); (u) RICHARDS und GÜCKER (1929); (v) FRICKE (1929); (w) SNELL und GREYSON (1970); (x) PICKERING (1887); (y) CHOUDHURY und AHLUWALIA (1982); (z) SAVCHENKO *et al.* (1970); (A) MARNIGNAC (1876a); (B) RICHARDS und GÜCKER (1925); (C) KAPUSTINSKII und STAKHANOVA (1958); (D) DESNOYERS *et al.* (1976); (E) ALLRED und WOOLLEY (1981); (F) RIEDL und JOLICOEUR (1984); (G) BALLERAT-BUSSEROLLES *et al.* (1999); (H) FRANZOSINI *et al.* (1983).

5.2.3 Vorbereitungen und Anpassung der Daten

Sämtliche isopiesticen Daten wurden ausgehend von den im Original angegebenen Molalitäten neu berechnet. Für NaCl-, KCl- oder LiCl-Referenzlösungen wurden jeweils die Gleichungen von ARCHER (1992), ARCHER (1999), oder HAMER und WU (1972) benutzt. Aus Gefrier- und Siedepunktmessungen wurden die osmotischen Koeffizienten nach den Gleichungen von KLOTZ und ROSENBERG (1972) und SMITH (1939) berechnet. Für die Berechnung der osmotischen Koeffizienten aus Dampfdrücken wurde wie in Kapitel 2 beschrieben mit den Gleichungen (2-5) bis (2-8) gearbeitet. Thermochemische Daten, die mit Kalorien angegeben waren, wurden mit $4.184 \text{ J}\cdot\text{cal}^{-1}$ umgerechnet. Scheinbare molare Wärmekapazitäten ${}^{\phi}C_p$ wurden aus gemessenen Wärmekapazitäten der Lösung und aus Daten von reinem Wasser berechnet. Letztere konnten mit der Gleichung von KELL (1975) bestimmt werden. Die Debye-Hückel-Parameter A_{ϕ} , A_L und A_I wurden nach ARCHER und WANG (1990) berechnet. Die hierfür notwendigen Sättigungsdampfdrücke und Dichten für reines Wasser wurden abweichend zur Originalarbeit nach SAUL und WAGNER (1987) und KELL (1977) erhalten. Da die Originalgleichung extrem komplex ist und nur ein Ausschnitt aus dem Temperatur- und vor allem dem Druckbereich benötigt wurde, können vereinfachte Polynome nach STEIGER (unveröffentlicht) verwendet werden. Diese sind im Anhang B aufgeführt.

Um die verschiedenen Daten entsprechend ihrer Güte und Genauigkeit gewichten zu können, wurden die in den Originalarbeiten angegebenen oder abgeschätzten Fehler $\sigma_{ges.}$ verwendet, die in Spalte 5 von Tabelle 5-1 aufgeführt sind. Bei einer Schätzung, die bei der Mehrzahl, vor allem bei älteren Datensätzen notwendig war, wurden diese anhand von angegebenen experimentellen Fehlern, Streuungen innerhalb eines Datensatzes sowie der Kompatibilität zu anderen Datensätzen bestimmt.

Bei der Anpassung der Gleichungen für Natriumacetat-Lösungen wurden zunächst die Parameter p_5 , p_6 und p_7 durch einen separaten Fit von Gleichung (3-37) an die experimentellen Wärmekapazitäten des reinen, wasserfreien Feststoffes von FRANZOSINI *et al.* (1983) festgelegt. Dabei wurden jedoch nur Daten im Temperaturbereich von 218–348 K berücksichtigt. Durch diesen Fit war $C_{p2}^{\circ}(s)$ in Gleichung (3-38) für die simultane Bestimmung der restlichen Parameter in den Gleichungen (3-35) und (3-36) bestimmt. Nicht alle Parameter dieser Gleichungen waren jedoch für eine gute Wiedergabe der Daten im Rahmen des experimentellen Fehlers notwendig. Die durch die Regression bestimmten

Parameter sind für das System Natriumacetat-H₂O in Tabelle 5-4 zusammen mit den anderen Acetat-Systemen aufgeführt. Die mittleren Abweichungen σ_{fit} eines jeden Datensatzes zum Fit stehen in Spalte 6 der Tabelle 5-1.

Frühere Berechnungen des Systems Natriumacetat-H₂O (PITZER und MAYORGA, 1973; HAMER und WU, 1972) basierten nur auf den experimentellen isopiesticen Daten von ROBINSON (1935) und SMITH und ROBINSON (1942). Daher waren die entsprechenden Fits auf die Standardtemperatur 298.15 K und auf eine maximale Konzentration von 3.5 mol·kg⁻¹ beschränkt. Dieser Sachverhalt ist in Abbildung 5-3 dargestellt, in der die durchgezogene Linie den eigenen Fit, die gestrichelte Linie die berechneten Werte nach der Gleichung von PITZER und MAYORGA (1973) zeigt. Letztere weist bei Konzentrationen unterhalb 3.5 mol·kg⁻¹ eine sehr gute Übereinstimmung mit den experimentellen isopiesticen Daten auf, während bei höheren Konzentrationen die experimentellen Daten durch die Gleichung erwartungsgemäß weniger gut wiedergegeben werden. Der eigene Fit kann hingegen durch die stark ausgeweitete Datenbasis die experimentellen Werte bis zu Konzentrationen von 15 mol·kg⁻¹ im Rahmen des experimentellen Fehlers sehr gut wiedergeben. Um einen Eindruck von der Güte des Fits über alle benutzten Temperaturen zu bekommen, zeigt Abbildung 5-4 die Differenzen zwischen den berechneten und den in den Fit eingegangenen experimentellen osmotischen Koeffizienten.

Es ist zu sehen, dass die angepasste Gleichung die experimentellen Daten im Rahmen ihrer jeweiligen experimentellen Unsicherheiten beschreibt. Die Abweichungen bei den isopiesticen Daten liegen in den meisten Fällen unterhalb ± 0.005 im osmotischen Koeffizienten. Gegenüber den aus den eigenen Dampfdruckmessungen bestimmten Werten sind die berechneten Werte systematisch um 0.01 bis 0.04 erhöht. Trotzdem überschreiten auch diese Abweichungen nicht den geschätzten experimentellen Fehler der Dampfdruckmessung. Höhere Abweichungen sind vor allem bei sehr alten und weniger genauen Siedepunkt- und Gefrierpunktmessungen vorhanden. Trotzdem ist es sinnvoll, auch diese zu integrieren, da sie für manche Temperatur- und Konzentrationsbereiche die einzig verfügbaren Daten sind. Auch die thermochemischen Daten werden mit dem eigenen Fit in der überwiegenden Anzahl im Rahmen des experimentellen Fehlers wiedergegeben. Ausnahmen sind hier vor allem solche Daten, die von vornherein als weniger genau eingestuft waren.

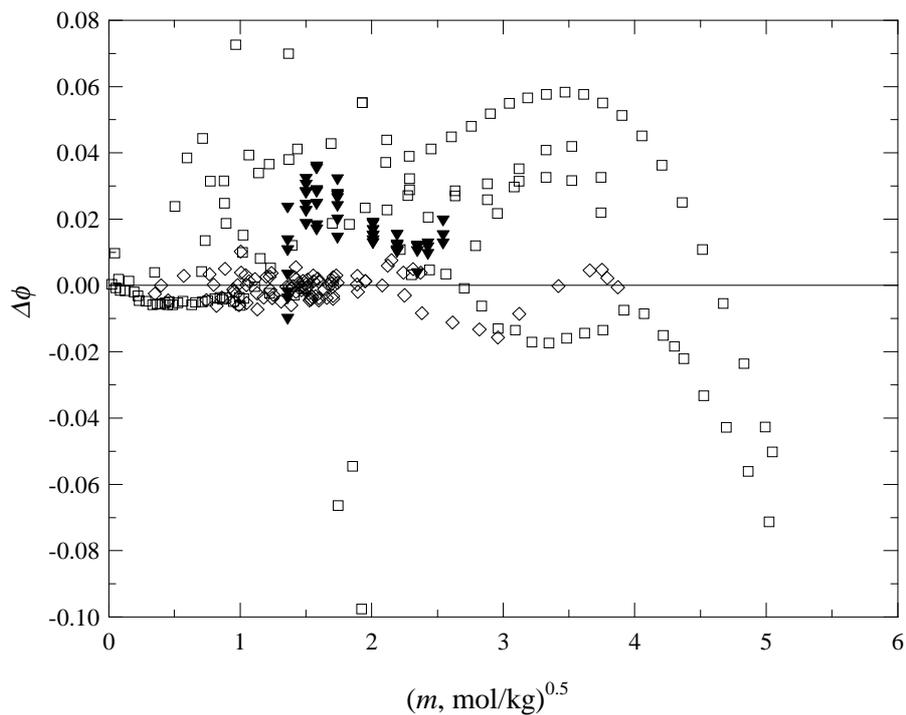


Abb. 5-4: Differenz $\Delta\phi$ zwischen berechneten und experimentellen osmotischen Koeffizienten von Natriumacetat-Lösungen bei unterschiedlichen Temperaturen. ▼ diese Arbeit; ◇ verschiedene isopiestiche Daten; □ Daten aus anderen Dampfdruck-, Gefrierpunkts- und Siedepunktsmessungen nach Tab. 5-1.

5.3 Kaliumacetat-H₂O

Kaliumacetat besitzt bei 298.15 K (25 °C) mit 27.45 mol·kg⁻¹ (STEVEN und STEVEN, 1963) eine deutlich höhere Löslichkeit als das Natriumsalz. Es ist daher sehr gut geeignet, um mit der Dampfdruckmessung untersucht zu werden. Es wurden 19 Konzentrationen in einem Bereich zwischen 1.13–24.12 mol·kg⁻¹ in einem Temperaturbereich von 278.15–308.15 K (5–35 °C) vermessen. Abbildung 5-5 zeigt die gemessene Wasseraktivität aufgetragen gegen die Temperatur. Auch hier sind einige Daten aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen; alle Werte sind in Tabelle A-2 im Anhang A aufgeführt. Ähnlich wie bei Natriumacetat ist bei kleinen Konzentrationen nur eine geringe Abhängigkeit vorhanden. Je größer jedoch die Konzentration wird, desto stärker steigt die Wasseraktivität bei gegebener Konzentration, wenn die Temperatur erhöht wird. Am oberen Konzentrations-Messbereich steigt sie innerhalb der untersuchten Temperaturspanne um etwa 0.03.

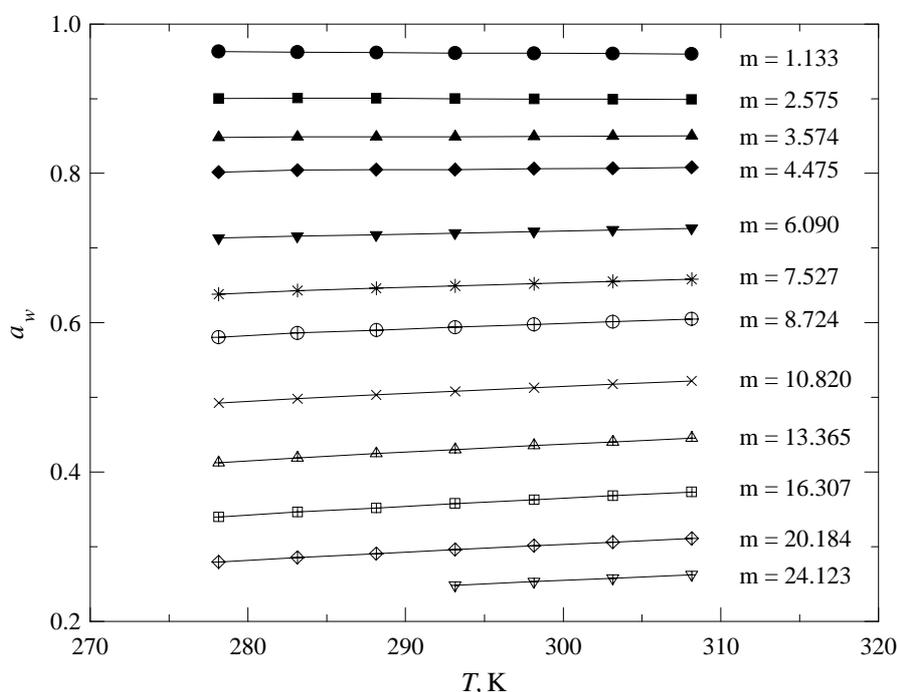


Abb. 5-5: Ausgewählte Wasseraktivitäten a_w von Kaliumacetat-Lösungen in Abhängigkeit von der Temperatur bei verschiedenen Konzentrationen m , angegeben in mol·kg⁻¹.

Die aus den gemessenen Dampfdrücken berechneten osmotischen Koeffizienten sind in Abbildung 5-6 gezeigt. Grundsätzlich ähnelt der Verlauf der Kurve sehr dem System Natriumacetat-H₂O. Durch die erhöhte Löslichkeit konnten die eigenen Messungen bis zu einer Konzentration von 24 mol·kg⁻¹ ausgedehnt werden, wodurch jetzt auch das Maximum und der anschließende Abfall von ϕ beschrieben werden konnte.

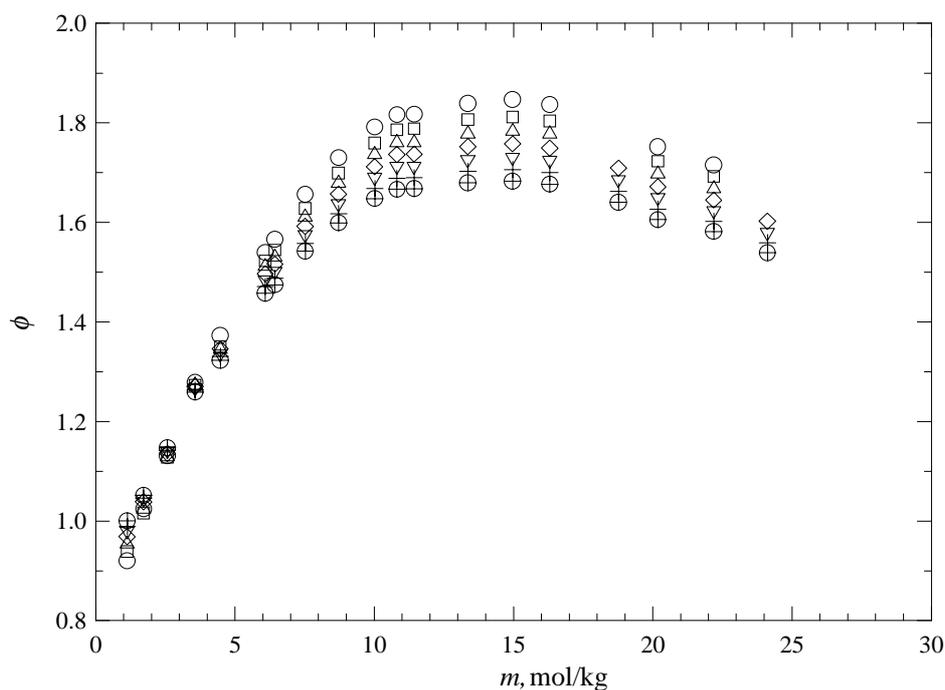


Abb. 5-6: Osmotische Koeffizienten von Kaliumacetat-Lösungen.

○ 278.15 K; □ 283.15 K; △ 288.15 K; ◇ 293.15 K; ▽ 298.15 K; + 303.15 K;
⊕ 308.15 K.

Gut zu sehen ist bei hohen Konzentrationen das Temperaturverhalten des osmotischen Koeffizienten, welcher mit steigender Temperatur kleiner wird. Geht man zu niedrigeren Konzentrationen, so verringert sich dieser Effekt immer mehr, bis er sich schließlich umkehrt. Für den direkten Vergleich gibt es beim vorliegenden System deutlich weniger verlässliche Daten als bei Natriumacetat-H₂O. Im gesamten untersuchten Bereich sind lediglich bei 298.15 K zwei isopiestic Datensätze vorhanden, die hierfür infrage kommen. In der folgenden Abbildung 5-7 sind diese zusammen mit eigenen Daten bei 298.15 K gezeigt.

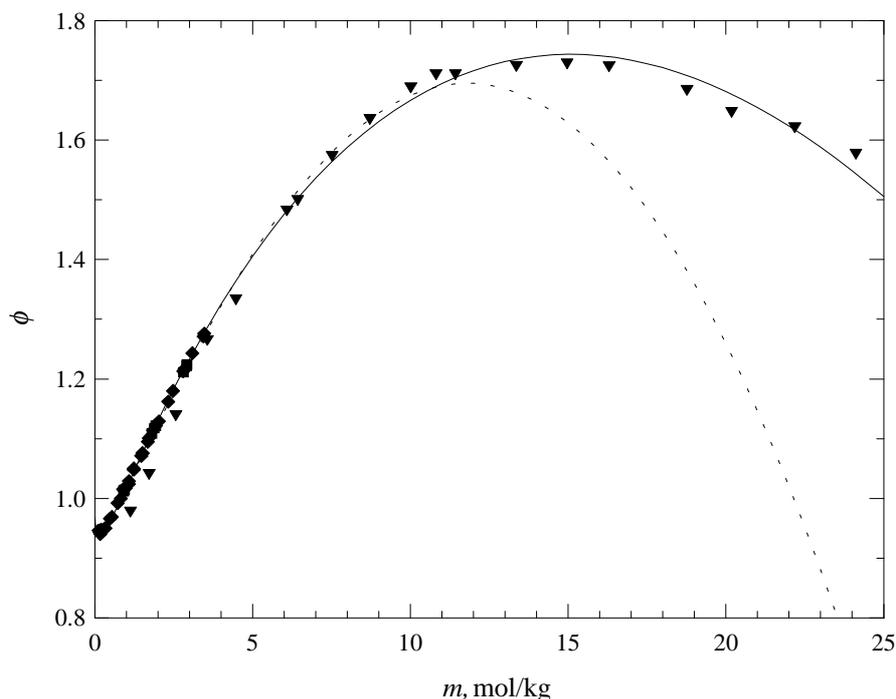


Abb. 5-7: Osmotische Koeffizienten von Kaliumacetat-Lösungen (298.15 K).
 ◆ ROBINSON (1935); ■ JONES und PRUE (1974); ▼ eigene Daten; — berechnet (eigener Fit); - - - berechnet nach PITZER und MAYORGA (1973).

Ähnlich wie bei Natriumacetat liegen auch hier die osmotischen Koeffizienten, die aus den eigenen Dampfdruckmessungen erhalten wurden, etwas niedriger als die aus den isopiesischen Messungen. Die Abweichungen bei den drei niedrigsten Konzentrationen liegen zwischen 4.2–5.2 %, welches Abweichungen in der gemessenen Wasseraktivität von lediglich 0.2–0.5 % bedeutet. Dieses liegt bei $1.133 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ noch innerhalb, bei 1.725 und $2.575 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ etwas außerhalb des abgeschätzten Fehlerbereiches. Aufgrund der eingeschränkten Genauigkeit im unteren Konzentrationsbereich wurden jedoch alle Daten der drei verdünntesten Lösungen nicht als Basis für den Fit verwendet.

Die gesamte Datenbasis für das System Kaliumacetat- H_2O ist in Tabelle 5-2 aufgeführt. Vor allem im Bereich der Enthalpien gibt es nur sehr wenig Daten, aber auch bei allen anderen Größen ist die Verfügbarkeit gegenüber dem Natriumacetat-System merklich eingeschränkt.

Tab. 5-2: Thermodynamische Daten für Kaliumacetat-H₂O.

Größe ^(a)	<i>T</i> /K	<i>m</i> /mol·kg ⁻¹	N ^(b)	$\sigma_{ges.}$ ^(c)	σ_{fit} ^(d)	Lit.
ϕ (iso)	298	0.1–3.5	30 (30)	0.005	0.003	(e)
ϕ (iso)	298	0.9–2.9	9 (9)	0.005	0.003	(f)
ϕ (vp)	278–308	3.6–24.1	106 (127)	0.005–0.02	0.020	eigene Daten
ϕ (vp)	373	0.8–28.3	11 (11)	0.02–0.07	0.024	(g)
ϕ (ft)	269–273	0.0006–1.2	33 (33)	0.003–0.02	0.007	(h)
ϕ (ft)	251–266	1.8–4.4	4 (6)	0.05	0.022	(i)
ϕ (ft)	265–272	0.4–1.9	4 (7)	0.05	0.028	(j)
ϕ (bt)	374–442	1.1–81.3	50 (50)	0.02	0.044	(k)
$\phi L(\Delta H_D)$	292	0.3–11.1	5 (5)	100	98	(l)
ϕC_p	309	0.6–11.1	5 (5)	3–38	3.6	(m)
ϕC_p	292	1.0–5.6	3 (3)	2–9	3.4	(n)
ϕC_p	283–313	1.0–2.4	14 (28)	4–9	3.0	(o)
ϕC_p	243–329	4.4–23.8	43 (59)	10–32	10.2	(p)

(a) angepasste thermodynamische Größe und experimentell benutzte Methode (iso: isopiestic, vp: Dampfdruck, ft: Gefriertemperatur, bt: Siedetemperatur, ΔH_D : Verdünnungsenthalpie).

(b) Anzahl der experimentellen Daten, die im Fit benutzt wurden. Gesamtanzahl der Daten in Klammern.

(c) geschätzter Fehler der Daten, Einheiten sind J·mol⁻¹ für ϕL ; J·mol⁻¹·K⁻¹ für ϕC_p .

(d) berechneter mittlerer Fehler der Daten zum Fit, Einheiten wie in (c).

Literatur:

(e) ROBINSON (1935); (f) JONES und PRUE (1974); (g) TAMMANN (1888); (h) SCATCHARD und PRENTISS (1934); (i) GUTHRIE (1876); (j) FRICKE und SCHÜTZDELLER (1924); (k) LEGRAND (1836); (l) THOMSEN (1905); (m) MARIIGNAC (1876a); (n) DRUCKER (1935); (o) URBAN (1932); (p) DOBROKHOTOVA *et al.* (1992).

Sämtliche Bedeutungen und Anmerkungen in obiger Tabelle sind mit denen für das entsprechende Natriumacetat-System identisch. Für die Behandlung und Umrechnung der Daten sei auf Kapitel 5.2.3 verwiesen. Da bei dem System Kaliumacetat-H₂O keine Lösungsenthalpien in die Datenbasis eingebracht werden können, entfällt hier die Berechnung der Parameter p_5 bis p_7 . Sämtliche bei der Regression erhaltenen Parameter sind in Tabelle 5-4 zusammengefasst.

Obwohl der ältere Fit von PITZER und MAYORGA (1973) nur auf den Daten von ROBINSON (1935) mit einer maximalen Konzentration von 3.5 mol·kg⁻¹ beruht, gibt er die eigenen Messwerte bis zu einer Konzentration von etwa 10 mol·kg⁻¹ erstaunlich gut

wieder. Oberhalb dieser Marke fällt der Fit jedoch deutlich zu schnell ab. Der eigene Fit läuft zunächst zum ersten synchron, kann aber oberhalb von $10 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ erwartungsgemäß die gemessenen osmotischen Koeffizienten deutlich besser wiedergeben. Trotzdem gelingt es dem Fit nicht völlig, die aus den Dampfdruckmessungen errechneten osmotischen Koeffizienten optimal abzubilden. Dieses äußert sich in einem Schwingen der Messpunkte um den Fit, wobei die Abweichungen häufig größer sind als es dem experimentellen Fehler entspricht. Die Residuen der osmotischen Koeffizienten sind für den Konzentrationsbereich bis $36 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ in Abbildung 5-8 gegen die Quadratwurzel der Molalität aufgetragen.

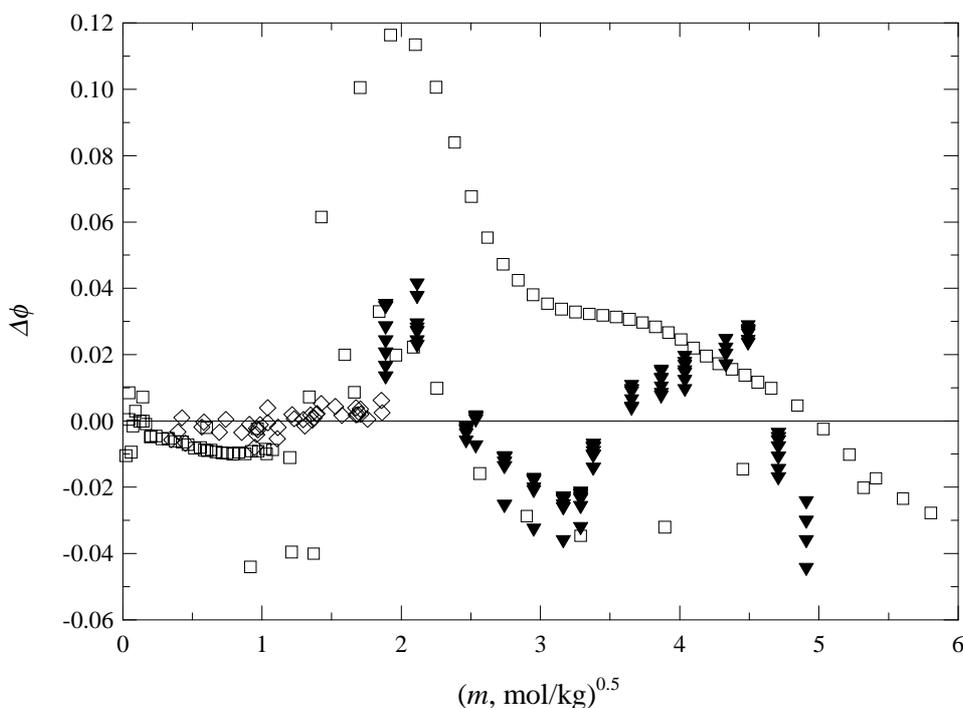


Abb. 5-8: Differenz $\Delta\phi$ zwischen berechneten und experimentellen osmotischen Koeffizienten von Kaliumacetat-Lösungen bei unterschiedlichen Temperaturen. ▼ diese Arbeit; ◊ verschiedene isopiestic Daten; □ Daten aus anderen Dampfdruck-, Gefrierpunkts- und Siedepunktsmessungen nach Tab. 5-2.

Die Abweichungen der isopiestic Daten liegen in der großen Mehrzahl der Fälle innerhalb $\pm 0,005$ und somit innerhalb des geschätzten Fehlers. Die eigenen Daten schwingen hingegen um bis zu $\pm 0,04$ um den Fit; dieses überschreitet vor allem bei den

höheren Konzentrationen den geschätzten experimentellen Fehler. Dieses Problem ist sicherlich mathematischer Natur und ein Ausdruck dafür, dass mit dem vorhandenen Gleichungssystem der Verlauf nicht völlig korrekt nachgebildet werden kann. Auch die anderen Dampfdruck- und Gefrierpunktmessungen weichen teilweise in dieser Größenordnung ab und liegen damit z.T. außerhalb des geschätzten Fehlerbereiches. Besonders die sehr präzisen Gefrierpunktmessungen von SCATCHARD und PRENTISS (1934) werden durch den Fit in der Mehrzahl außerhalb des geschätzten Fehlers wiedergegeben, wenn auch der mittlere absolute Fehler mit 0.007 sehr gering ist. Stärkere Abweichungen außerhalb des geschätzten Fehlers sind auch bei den sehr alten Siedepunktmessungen vorhanden, die im Konzentrationsbereich bis etwa $8 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ mit den anderen Daten weniger gut kompatibel sind und Abweichungen bis zu 0.11 zum Fit aufweisen. Im Bereich oberhalb $30 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ sind sie die einzigen Daten, die in den Fit eingeflossen sind. Ihre Wiedergabe sollte hier also vor allem durch die Anpassungsfähigkeit des Fits bestimmt sein. Die dort beobachteten Schwankungen von -0.03 bis 0.055 sind sicherlich hierauf zurückzuführen, denn mit den Siedepunktswerten von GERLACH (1887) stimmen sie im Konzentrationsbereich von $20\text{--}60 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ sehr gut überein. Letztere Daten wurden aber wegen eines unplausiblen Verlaufs bei kleineren Konzentrationen nicht als Basis für den Fit verwendet. Die thermochemischen Daten werden durch den Fit sämtlich innerhalb ihrer geschätzten Fehler beschrieben. Allerdings sind vor allem bei den Enthalpien nur sehr wenig Daten verfügbar.

5.4 Calciumacetat-H₂O

Beim System Calciumacetat-H₂O ist eine deutlich geringere Löslichkeit des Elektrolyten im Vergleich zu den anderen Acetat-Systemen vorhanden. Nach DORN (2000) beträgt diese bei 298.15 K lediglich $(2.152 \pm 0.014) \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ für das Monohydrat, welches im untersuchten Temperaturbereich der thermodynamisch stabile Bodenkörper ist. Es wurden sieben Konzentrationen im Bereich zwischen $0.60\text{--}2.02 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ im Temperaturbereich von $278.15\text{--}308.15 \text{ K}$ ($5\text{--}35 \text{ }^\circ\text{C}$) vermessen. Ein weiteres Ausdehnen des Messbereiches ließ die begrenzte Löslichkeit nicht zu, so dass die Genauigkeit der berechneten osmotischen Koeffizienten maximal 3 % erreichte. Bei der verdünntesten Lösung konnte dieser nur mit einer Genauigkeit von 10 % berechnet werden. Die gemessenen Wasseraktivitäten sind in Abbildung 5-9, die daraus berechneten osmotischen Koeffizienten in Abbildung 5-10 gezeigt. Alle Zahlenwerte sind in der Tabelle A-3 im Anhang A aufgeführt.

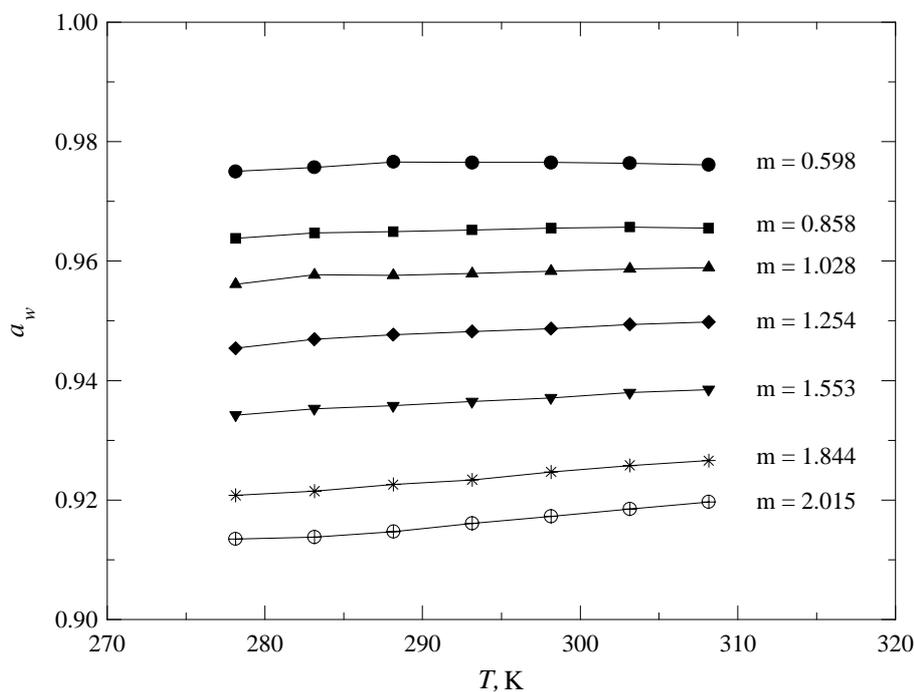


Abb. 5-9: Gemessene Wasseraktivitäten a_w von Calciumacetat-Lösungen in Abhängigkeit von der Temperatur bei verschiedenen Konzentrationen m , angegeben in $\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$.

Während bei den anderen beiden Acetat-Systemen die Wasseraktivität bei niedrigen Konzentrationen konstant blieb oder mit steigender Temperatur sogar etwas abfiel, ist bei Calciumacetat-H₂O von Anfang an mit steigender Temperatur in der Summe auch ein Ansteigen der Wasseraktivität verbunden. Allerdings weisen die Messreihen bei 0.598, 0.858 und 1.028 mol·kg⁻¹ Schwankungen im Rahmen des experimentellen Fehlers auf. Auch bei den aus den Wasseraktivitäten berechneten osmotischen Koeffizienten äußert sich die verringerte Genauigkeit in stärkeren Schwankungen beim Auftragen gegen die Konzentration. Diese liegen aber deutlich innerhalb der experimentellen Fehler.

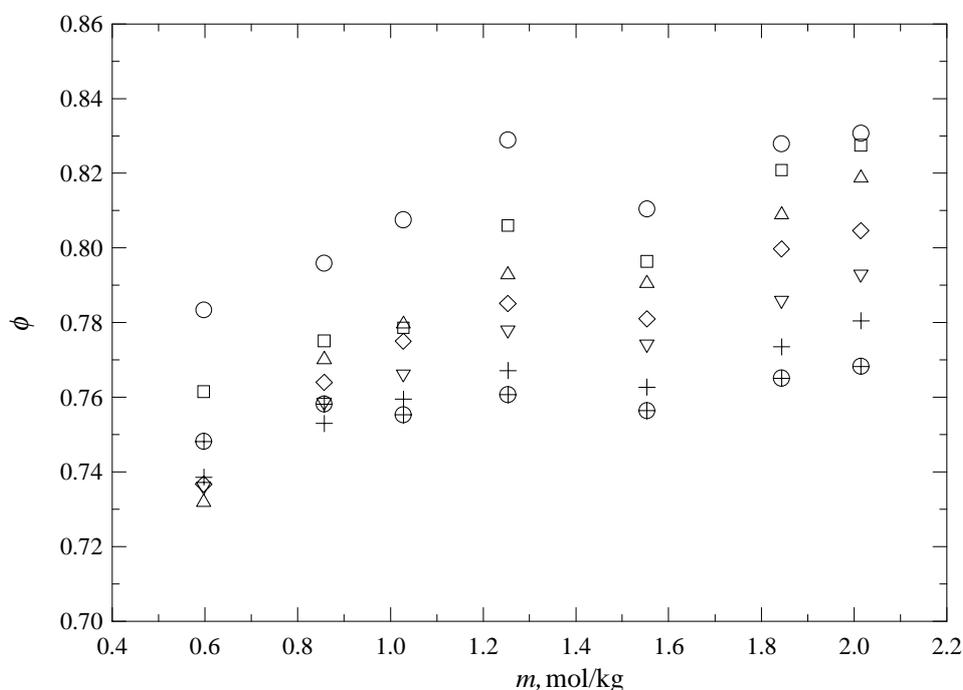


Abb. 5-10: Osmotische Koeffizienten von Calciumacetat-Lösungen.

○ 278.15 K; □ 283.15 K; △ 288.15 K; ◇ 293.15 K; ▽ 298.15 K; + 303.15 K; ⊕ 308.15 K.

In der Literatur sind nur wenig thermodynamische Daten für das System Calciumacetat-H₂O verfügbar. Ein direkter Vergleich der eigenen Messwerte mit Daten aus anderen Quellen ist nicht möglich. Insgesamt stehen für die Erweiterung der Datenbasis jeweils nur ein Datensatz mit Gefrier- und Siedetemperaturen, Enthalpien sowie Wärmekapazitäten zur Verfügung. Alle verwendeten Daten sind in Tabelle 5-3 in der üblichen Weise zusammengestellt.

Tab. 5-3: Thermodynamische Daten für Calciumacetat-H₂O.

Größe ^(a)	<i>T</i> /K	<i>m</i> /mol·kg ⁻¹	<i>N</i> ^(b)	$\sigma_{ges.}$ ^(c)	σ_{fit} ^(d)	Lit.
$\phi(vp)$	278–308	0.6–2.0	49 (77)	0.02–0.08	0.019	eigene Daten
$\phi(ft)$	271–273	0.06–0.5	4 (4)	0.01–0.03	0.024	(e)
$\phi(bt)$	373	0.001–0.2	8 (8)	0.01–0.11	0.018	(f)
$\phi L(\Delta H_D)$	273–294	0.0003–0.5	20 (20)	53–123	41	(g)
ϕC_p	293–325	0.3–1.1	5 (6)	20–76	4.4	(h)

(a) angepasste thermodynamische Größe und experimentell benutzte Methode (vp: Dampfdruck, ft: Gefrier-temperatur, bt: Siedetemperatur, ΔH_D : Verdünnungsenthalpie).

(b) Anzahl der experimentellen Daten, die im Fit benutzt wurden. Gesamtanzahl der Daten in Klammern.

(c) geschätzter Fehler der Daten, Einheiten sind J·mol⁻¹ für ϕL ; J·mol⁻¹·K⁻¹ für ϕC_p .

(d) berechneter mittlerer Fehler der Daten zum Fit, Einheiten wie in (c).

Literatur:

(e) CALAME (1898); (f) PLAKE (1935); (g) PLAKE (1932); (h) MARIGNAC (1876a).

Auch bei diesem System sind keine Daten zu Lösungsenthalpien vorhanden, so dass eine Bestimmung der Parameter p_5 bis p_7 entfällt. Aufgrund der wenigen Datenquellen sind zur Beschreibung der verfügbaren Daten nur eine verminderte Anzahl der Parameter q_i erforderlich. Auf die Verwendung von $\beta_{MX}^{(2)}$ wurde wegen des eingegrenzten Konzentrationsbereichs vollständig verzichtet. Die durch die Regression bestimmten Parameter sind in Tabelle 5-4 aufgeführt. In Abbildung 5-11 ist der Verlauf der angepassten Gleichung für den osmotischen Koeffizienten zusammen mit eigenen Datenpunkten bei 298.15 K zusammengefasst. Die Abweichungen zwischen der Gleichung und den eigenen Daten liegen innerhalb des geschätzten Fehlers. Die größte Abweichung besteht bei der niedrigsten Konzentration, dort beträgt sie 6.0 % im osmotischen Koeffizienten, aber nur 0.15 % in der gemessenen Wasseraktivität. Der Verlauf des Fits erscheint unterhalb 1 mol·kg⁻¹ aufgrund des sehr breiten Minimums fraglich, so dass die Abweichungen möglicherweise noch geringer als dargestellt ausfallen. Ohne weitere Daten kann jedoch keine abschließende Bewertung vorgenommen werden.

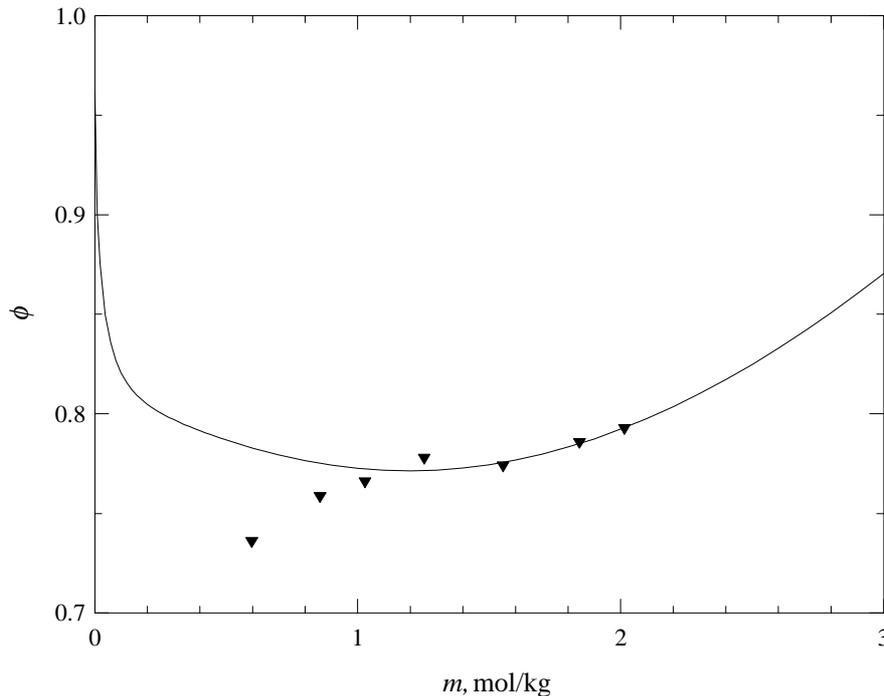


Abb. 5-11: Osmotische Koeffizienten von Calciumacetat-Lösungen (298.15 K).
 ▼ eigene Daten; — berechnet (eigener Fit).

Die Differenzen zwischen berechneten und experimentellen osmotischen Koeffizienten zeigt Abbildung 5-12. Auch hier ist zu sehen, dass bei niedrigeren Konzentrationen die Abweichungen bei den eigenen Daten zunehmen. Auch wenn der Fit fraglich ist, steht dieses doch zum einen im Einklang mit der durchgeführten Fehlerrechnung (Kapitel 4.5), zum anderen müssen im vorliegenden System bei kleineren Konzentrationen sowohl die eigenen Daten aus den Dampfdruckmessungen als auch die Daten aus Gefrier- und Siedepunktmessungen in Einklang gebracht werden. Die meisten eigenen Daten weichen nicht mehr als ± 0.02 ab, lediglich bei $0.598 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ ist die Abweichung mit bis zu 0.066 deutlich stärker. Auch die Daten aus Gefrier- und Siedepunktstemperaturen liegen mit einer einzigen Ausnahme innerhalb des experimentellen Fehlers. Hier fällt ebenfalls auf, dass die beobachteten Abweichungen bei sehr kleinen Konzentrationen, wahrscheinlich aufgrund der geringen zu messenden Temperaturdifferenzen, maximal werden. Auch die thermochemischen Daten werden von der angepassten Gleichung im Rahmen des experimentellen Fehlers wiedergegeben.

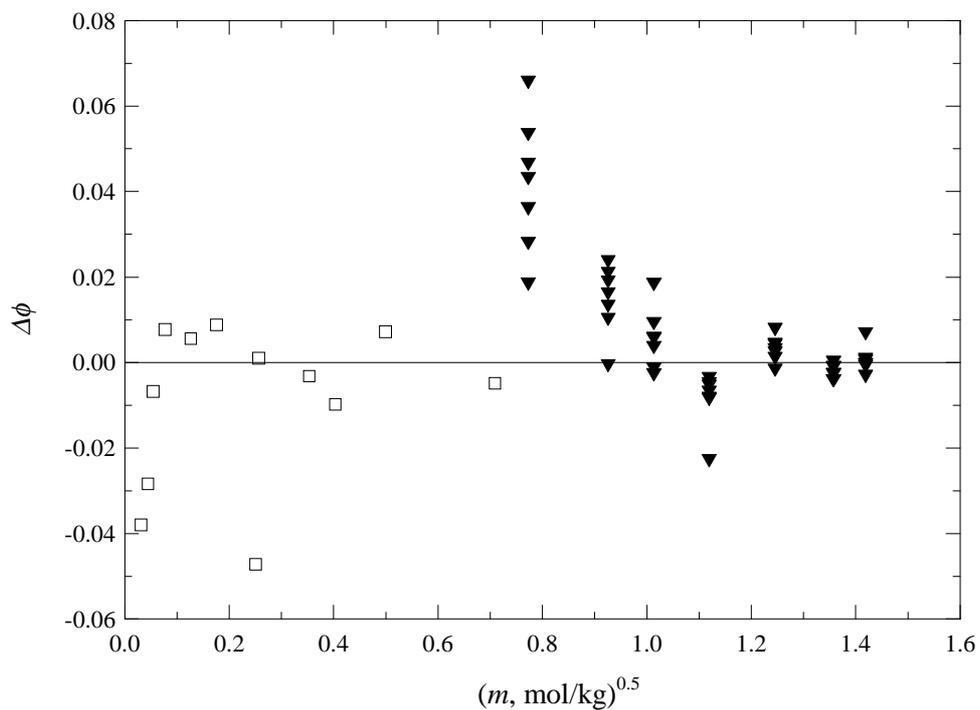


Abb. 5-12: Differenz $\Delta\phi$ zwischen berechneten und experimentellen osmotischen Koeffizienten von Calciumacetat-Lösungen bei unterschiedlichen Temperaturen. ▼ diese Arbeit; □ Daten aus anderen Gefrierpunkts- und Siedepunktmessungen nach Tab. 5-3.

Tab. 5-4: Parameter nach der Regression der thermodynamischen Daten für NaCH₃COO-H₂O, KCH₃COO-H₂O und Ca(CH₃COO)₂-H₂O.

		NaCH ₃ COO-H ₂ O	KCH ₃ COO-H ₂ O	Ca(CH ₃ COO) ₂ -H ₂ O
$\beta_{MX}^{(0)}$	q_1	1.7352E-01	7.1715E-02	4.3756E-02
	q_2			
	q_3	-5.7887E-01		
	q_4		-9.1512E-03	
	q_5		1.1885E-05	
	q_6		-2.9047E-02	
$\beta_{MX}^{(1)}$	q_1	1.0735E+01	1.0738E+01	-3.9248E-01
	q_2	-3.0148E+04	-1.1039E+06	
	q_3	-1.5962E+02	-1.0776E+04	-3.3904E+00
	q_4	2.2615E-01	3.5189E+01	
	q_5		-1.9176E-02	
	q_6	-2.4250E+00	-2.4462E+00	3.6739E-01
$\beta_{MX}^{(2)}$	q_1	-4.5876E+00		
	q_2			
	q_3	-4.9340E+01		
	q_4	2.6873E-01	1.0678E-02	
	q_5	-1.8975E-04	-1.4589E-05	
	q_6	1.0425E+00	6.7718E-02	
C_{MX}^{ϕ}	q_1	-6.9950E-03	-9.0286E-04	7.9559E-03
	q_2	7.4875E+00		
	q_3	4.4133E-02		-3.6402E-02
	q_4		2.1756E-04	
	q_5		-2.7625E-07	
	q_6			
$\Delta \bar{H}_s^{\circ}, \bar{C}_{p_2}^{\circ}$	p_1	2.3234E+06	9.1086E+04	4.2921E+02
	p_2	3.1633E+03	-1.4379E+07	-1.1594E+05
	p_3	-2.3337E+00	-1.4632E+02	
	p_4	-5.3999E+05	5.9128E+04	
$C_{p_2}^{\circ}(s)$	p_5	4.1858E+01		
	p_6	2.2074E-01		
	p_7	-7.6994E-05		
T_C		225 K	225 K	225 K
$\alpha_{MX}^{(1)}$		1.4	3	1.4
$\alpha_{MX}^{(2)}$		0.5	0.2	

5.5 Natriumformiat-H₂O

Beim System Natriumformiat-H₂O ist für 298.65 K (25.5 °C) ein Wert für die Löslichkeit von 15.02 mol·kg⁻¹ angegeben. Zusätzlich ist ein Wert von 13.25 mol·kg⁻¹ bei 297.15 K (24 °C) genannt (STEVEN und STEVEN, 1963). Das vorliegende System hat damit bei Raumtemperatur eine über doppelt so hohe Löslichkeit wie das entsprechende Acetat-System und ist somit für eine Dampfdruckmessung besser zugänglich. Es wurden insgesamt 16 Konzentrationen zwischen 0.54–12.91 mol·kg⁻¹ in einem Temperaturbereich von 278.15–313.15 K (5–40 °C) gemessen. In Abbildung 5-13 ist eine Auswahl der gemessenen Wasseraktivitäten gezeigt; alle Messwerte finden sich im Anhang A in Tabelle A-4.

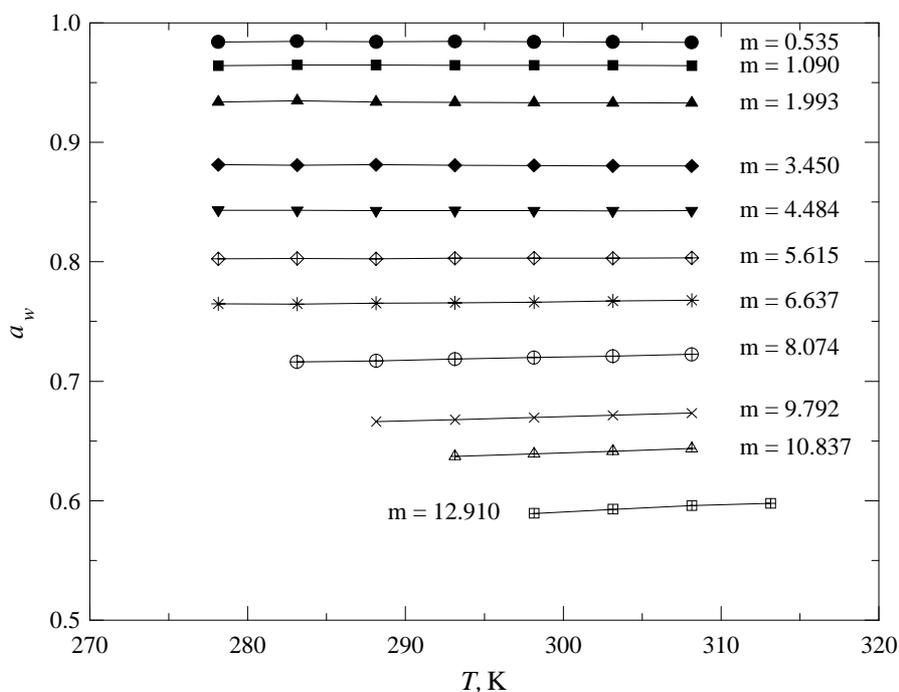


Abb. 5-13: Ausgewählte Wasseraktivitäten a_w von Natriumformiat-Lösungen in Abhängigkeit von der Temperatur bei verschiedenen Konzentrationen m , angegeben in mol·kg⁻¹.

Auch hier ist zu beobachten, dass bei niedrigeren Konzentrationen die Wasseraktivitäten im Rahmen des experimentellen Fehlers leicht schwanken und tendenziell mit steigender Temperatur leicht fallen. Geht man zu höheren Konzentrationen, so steigen mit höheren

Temperaturen auch die zugehörigen Wasseraktivitäten. Insgesamt bleibt aber festzuhalten, dass die Abhängigkeit im untersuchten Bereich nicht sehr ausgeprägt ist. Die aus den Wasseraktivitäten bestimmten osmotischen Koeffizienten sind grafisch in Abbildung 5-14 gezeigt.

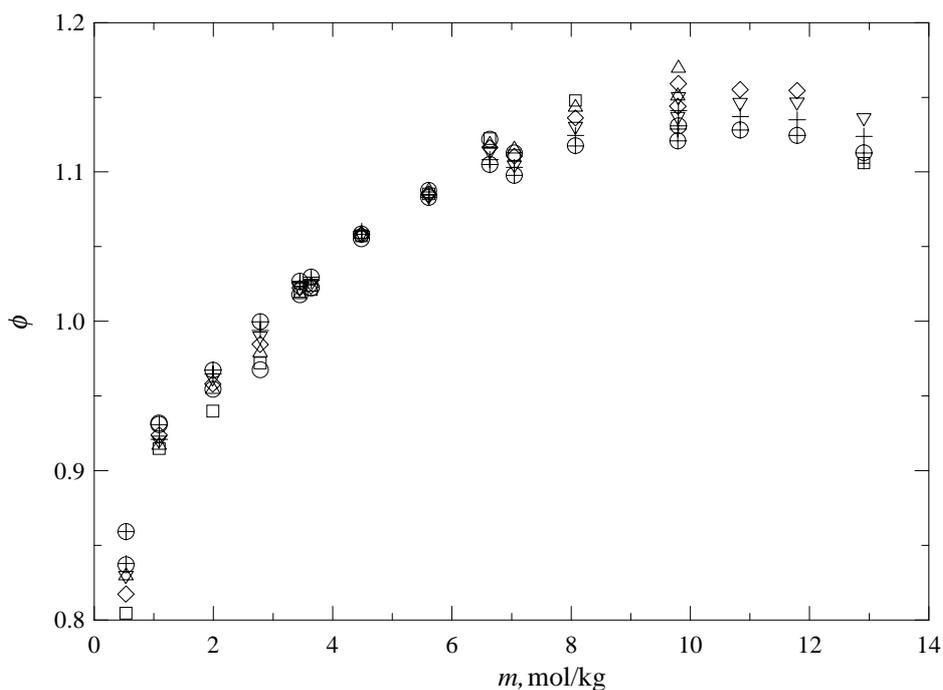


Abb. 5-14: Osmotische Koeffizienten von Natriumformiat-Lösungen.

○ 278.15 K; □ 283.15 K; △ 288.15 K; ◇ 293.15 K; ▽ 298.15 K; + 303.15 K;
⊕ 308.15 K; ⊞ 313.15 K.

Auch beim vorliegenden System ist das bei niedrigen Konzentrationen liegende Minimum im osmotischen Koeffizienten anhand der eigenen Daten nicht auszumachen. Der anschließende Anstieg, das Maximum und der folgende Abfall sind ähnlich wie bei schon beschriebenen Systemen, jedoch steigt der osmotische Koeffizient deutlich schwächer an als z.B. bei Natrium- oder Kaliumacetat. Eine ausgeprägte Temperaturabhängigkeit ist erst bei Konzentrationen oberhalb $6 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ vorhanden und verläuft dann in der gewohnten Richtung. Unterhalb dieser Marke ist entweder z.T. durch Streuung kein signifikanter Temperaturgang vorhanden, oder der osmotische Koeffizient steigt mit Erhöhung der Temperatur ebenfalls an, wie bei den Konzentrationen von 1.993 und $2.787 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ zu

sehen. Zum direkten Vergleich der eigenen Daten eignen sich beim System Natriumformiat-H₂O zwei isopiestiche Datensätze bei 298.15 K. Diese sind zusammen mit den aus eigenen Dampfdruckmessungen erhaltenen Daten in der folgenden Abbildung 5-15 gezeigt.

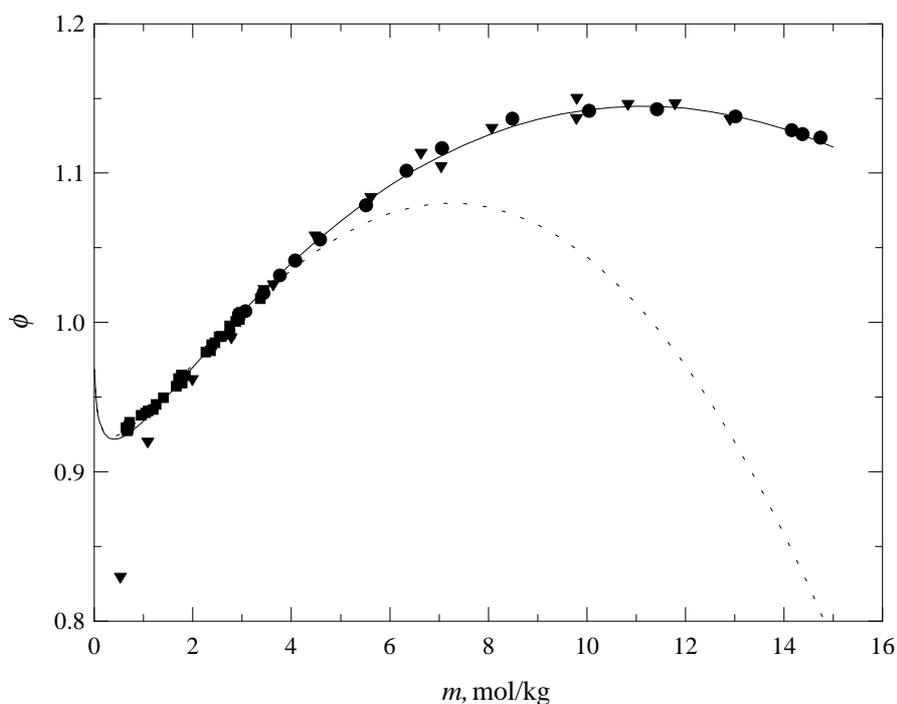


Abb. 5-15: Osmotische Koeffizienten von Natriumformiat-Lösungen (298.15 K).
 ● BONNER (1988); ■ SMITH und ROBINSON (1942); ▼ eigene Daten;
 — berechnet (eigener Fit); - - - berechnet nach PITZER und MAYORGA (1973).

Nahezu über den gesamten Messbereich liegt eine sehr gute Übereinstimmung der eigenen mit den isopiesticen Daten vor. Lediglich bei den zwei verdünntesten Lösungen weichen die berechneten osmotischen Koeffizienten deutlicher ab. Bei 0.535 mol·kg⁻¹ um 10.1 %, bei 1.090 mol·kg⁻¹ um 1.8 % vom eigenen Fit. Die Abweichungen der gemessenen Wasseraktivitäten betragen lediglich 0.18 und 0.07 % und liegen damit innerhalb des experimentellen Fehlers. Bei den anderen Werten betragen die Abweichungen 0.05–0.88 % im osmotischen Koeffizienten und 0.01–0.32 % bei der Wasseraktivität, welches sämtlich innerhalb des experimentellen Fehlers liegt. Die Daten bei 0.535 und 7.048 mol·kg⁻¹ wurden wegen der großen Abweichung bzw. wegen eines unplausiblen Verlaufs nicht in den Fit eingeschlossen. Die gesamte verwendete Datenbasis zeigt Tabelle 5-5.

Tab. 5-5: Thermodynamische Daten für Natriumformiat-H₂O.

Größe ^(a)	<i>T</i> /K	<i>m</i> /mol·kg ⁻¹	N ^(b)	$\sigma_{ges.}$ ^(c)	σ_{fit} ^(d)	Lit.
ϕ (iso)	298	2.9–14.7	16 (16)	0.005	0.002	(e)
ϕ (iso)	298	0.6–3.4	30 (30)	0.005	0.003	(f)
ϕ (vp)	278–313	1.1–12.9	84 (98)	0.006–0.07	0.008	eigene Daten
ϕ (vp)	373	1.6–22.1	10 (11)	0.02–0.03	0.009	(g)
ϕ (ft)	268–273	0.002–1.4	29 (29)	0.003–0.006	0.004	(h)
$\phi L(\Delta H_D)$	298	0.025–2.5	1 (1)	10	7	(i)
$\phi L(\Delta H_D)$	282	0.25–0.5	1 (1)	10	18	(j)
$\phi L(\Delta H_S)$	285	0.37	2 (2)	100	170	(k)
$\phi L(\Delta H_S)$	298	0.12–0.15	5 (5)	12	7	(l)
$\phi L(\Delta H_S)$	298	0.001	1 (2)	146	103	(m)
ϕC_p	294–325	0.7–5.3	4 (4)	4–31	34	(n)
ϕC_p	273–393	0.5–2.9	39 (39)	8–43	12	(o)
$C_{p_2}^{\circ}$ (s)	200–302		18 (18)	0.2	0.18	(p)
$C_{p_2}^{\circ}$ (s)	299–478		19 (19)	0.2	0.19	(q)

(a) angepasste thermodynamische Größe und experimentell benutzte Methode (iso: isopiestic, vp: Dampfdruck, ft: Gefriertemperatur, ΔH_D : Verdünnungsenthalpie, ΔH_S : Lösungsenthalpie).

(b) Anzahl der experimentellen Daten, die im Fit benutzt wurden. Gesamtanzahl der Daten in Klammern.

(c) geschätzter Fehler der Daten, Einheiten sind J·mol⁻¹ für ϕL ; J·mol⁻¹·K⁻¹ für ϕC_p und $C_{p_2}^{\circ}$ (s).

(d) berechneter mittlerer Fehler der Daten zum Fit, Einheiten wie in (c).

Literatur:

(e) BONNER (1988); (f) SMITH und ROBINSON (1942); (g) TAMMANN (1888); (h) SCATCHARD und PRENTISS (1934); (i) SNELL und GREYSON (1970); (j) BERTHELOT (1875b); (k) BERTHELOT (1875a); (l) SNELL und GREYSON (1970); (m) CHAWLA und AHLUWALIA (1975); (n) MARIIGNAC (1876b); (o) ACKERMANN und SCHREINER (1958); (p) WESTRUM *et al.* (1960); (q) FRANZOSINI *et al.* (1983).

Die Behandlung und Umrechnung von einzelnen Daten ist im Kapitel 5.2.3 erläutert. Da bei dem vorliegenden System auch Lösungsenthalpien vorlagen, wurden die Parameter p_5 bis p_7 aus Wärmekapazitätsdaten des wasserfreien Feststoffes von WESTRUM *et al.* (1960) und FRANZOSINI *et al.* (1983) bestimmt. Dabei wurden aus beiden Literaturstellen nur Werte aus dem Temperaturbereich 200–478 K (-73–205 °C) für die Regression verwendet. Alle bei der Regression bestimmten Parameter sind in Tabelle 5-8 angegeben.

Frühere Berechnungen des Systems Natriumformiat-H₂O von PITZER und MAYORGA (1973) beruhten auf einer sehr eingeschränkten Datenbasis (SMITH und ROBINSON, 1942) bei 298.15 K und einer maximalen Konzentration von 3.4 mol·kg⁻¹. Im Gegensatz zu anderen Systemen gelingt es mit deren Gleichung hier nicht, den Verlauf des osmotischen Koeffizienten zu höheren Konzentrationen hin realistisch zu extrapolieren. Lediglich bis etwa 4 mol·kg⁻¹ kann der Verlauf im Rahmen des experimentellen Fehlers wiedergegeben werden. Bei einem weiterem Ansteigen der Konzentration bleibt der Fit zunehmend deutlicher hinter den experimentellen Daten zurück. Wie in Abbildung 5-15 zu sehen ist, kann der eigene Fit hingegen die experimentellen osmotischen Koeffizienten bis 15 mol·kg⁻¹ sehr gut im Rahmen des experimentellen Fehlers wiedergeben. Die Differenzen zwischen den berechneten und den in den Fit eingegangenen experimentellen osmotischen Koeffizienten sind in der folgenden Abbildung 5-16 gezeigt.

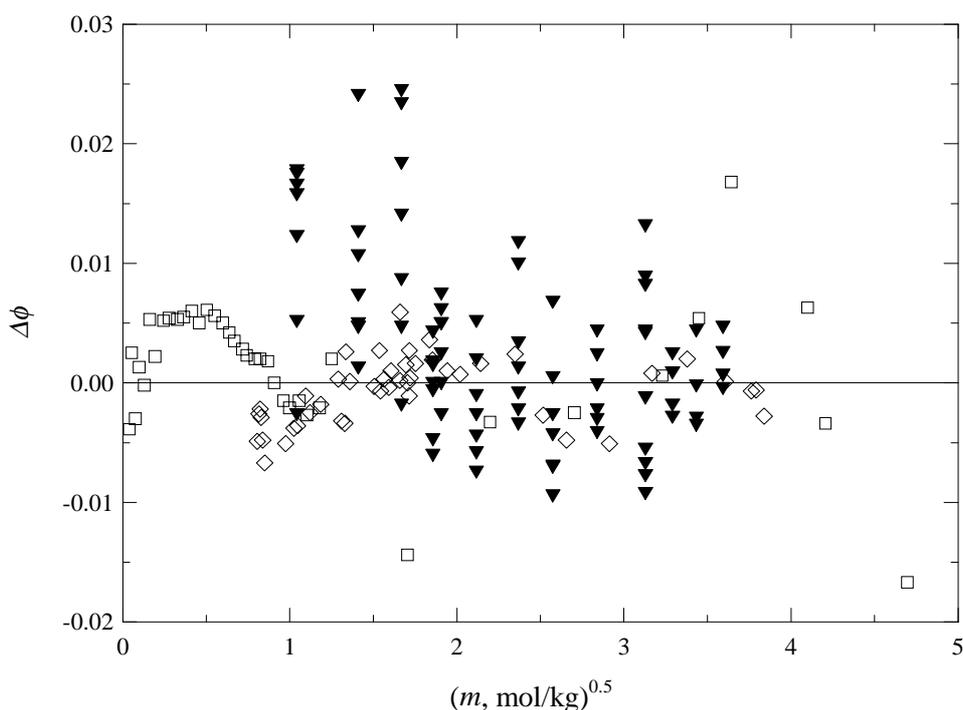


Abb. 5-16: Differenz $\Delta\phi$ zwischen berechneten und experimentellen osmotischen Koeffizienten von Natriumformiat-Lösungen bei unterschiedlichen Temperaturen. ▼ diese Arbeit; ◇ verschiedene isopiestiche Daten; □ Daten aus anderen Dampfdruck- und Gefrierpunktmessungen nach Tab. 5-5.

Die isopiesticen Daten werden auch beim vorliegenden System in der großen Mehrzahl der Fälle innerhalb des experimentellen Fehlers von ± 0.005 wiedergegeben. Gegenüber den eigenen Daten sind die berechneten Werte bis auf wenige Ausnahmen maximal um 0.02 erhöht oder um 0.01 erniedrigt und bewegen sich somit innerhalb der geschätzten experimentellen Fehler. Im Bereich zwischen 5 und 10 mol·kg⁻¹ stimmen bei 298.15 K isopiestiche und eigene Daten sehr gut überein, werden aber trotzdem durch den Fit durchschnittlich 0.005 zu niedrig wiedergegeben. Auch die älteren Dampfdruckdaten werden mit ± 0.02 dem geschätzten Fehler entsprechend abgebildet. Gleiches gilt mit Abweichungen bis maximal 0.006 bei den Gefrierpunktsdaten für die Mehrzahl der Werte.

Bei den thermochemischen Daten ist vor allem bei den Enthalpien durch die geringe Datenmenge eine Aussage schwierig. Bis auf die Einzelwerte von BERTHELOT (1875a, 1875b) werden die restlichen Enthalpien mit der angepassten Gleichung jedoch innerhalb der geschätzten Fehler wiedergegeben. Die zwei Datensätze mit Wärmekapazitäten sind im Rahmen des experimentellen Fehlers nicht deckungsgleich. Während der Datensatz von ACKERMANN und SCHREINER (1958) bis auf einen Wert gut durch den Fit wiedergegeben wird, liegen die Abweichungen der älteren Daten von MARIGNAC (1876) bei der Mehrzahl der Werte über dem geschätzten Fehler.

5.6 Kaliumformiat-H₂O

Über das Elektrolytsystem Kaliumformiat-H₂O sind so gut wie keine Daten in der Literatur verfügbar. Dieses ist insofern verwunderlich, da Kaliumformiat sehr gut in Wasser löslich ist; bei STEVEN und STEVEN (1963) ist ein Wert von 39.35 mol·kg⁻¹ bei 291.15 K (18 °C) angegeben. Da durch die hohe Löslichkeit von Kaliumformiat dieses System für die Dampfdruckmessung besonders gut zugänglich ist, können die eigenen Messungen hier einen besonders wichtigen Beitrag leisten, eine möglichst umfassende Datenbasis aufzubauen. Insgesamt wurden bei diesem System 30 Konzentrationen zwischen 1.03–38.76 mol·kg⁻¹ bei Temperaturen von 278.15–323.15 K (5–50 °C) vermessen. Die folgende Abbildung 5-17 zeigt eine Auswahl aus den gemessenen Wasseraktivitäten. Im Anhang A sind in der Tabelle A-5 alle Zahlenwerte dokumentiert.

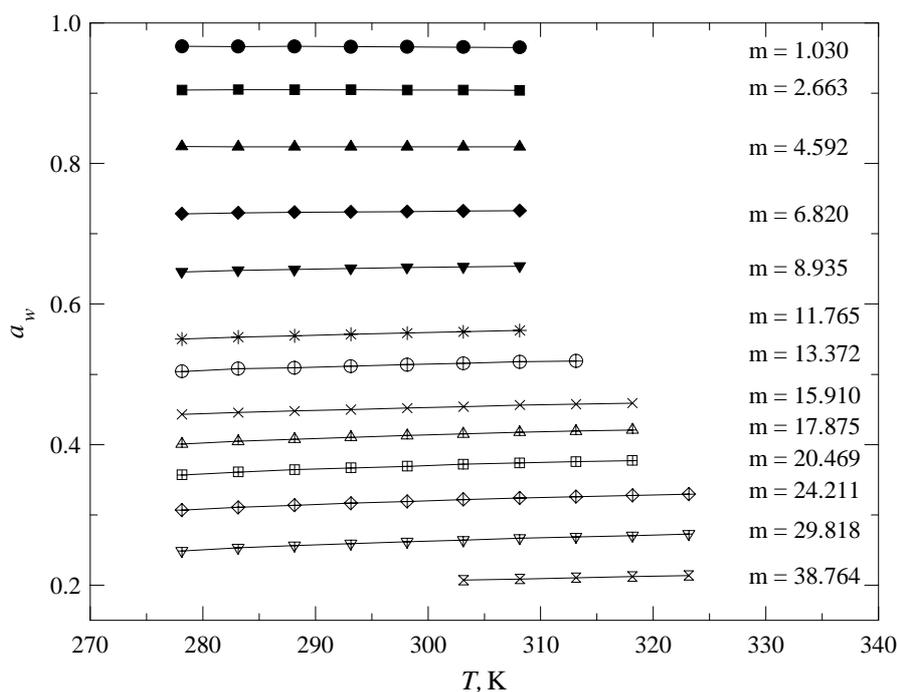


Abb. 5-17: Ausgewählte Wasseraktivitäten a_w von Kaliumformiat-Lösungen in Abhängigkeit von der Temperatur bei verschiedenen Konzentrationen m , angegeben in mol·kg⁻¹.

Bis zu der Messreihe bei $4.592 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ schwanken die Werte leicht und fallen im untersuchten Bereich mit steigender Temperatur etwas ab. Oberhalb dieser Marke steigt die Wasseraktivität mit steigender Temperatur zunächst leicht, bei höheren Konzentrationen zunehmend stärker an. Insgesamt ergibt sich somit ein vertrautes Bild, welches anderen untersuchten Systemen ähnelt. Am oberen Ende des untersuchten Konzentrationsbereiches sinkt die Wasseraktivität aufgrund der hohen Löslichkeit von Kaliumformiat fast bis auf 0.2 ab. Ein ähnlich starkes Absinken ist in dieser Arbeit nur beim System Kaliumacetat- H_2O beobachtet worden, dort wird diese niedrige Wasseraktivität jedoch schon bei Konzentrationen von etwa $24 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ erreicht. Die aus den eigenen Daten berechneten osmotischen Koeffizienten sind in Abbildung 5-18 für alle Konzentrationen gezeigt.

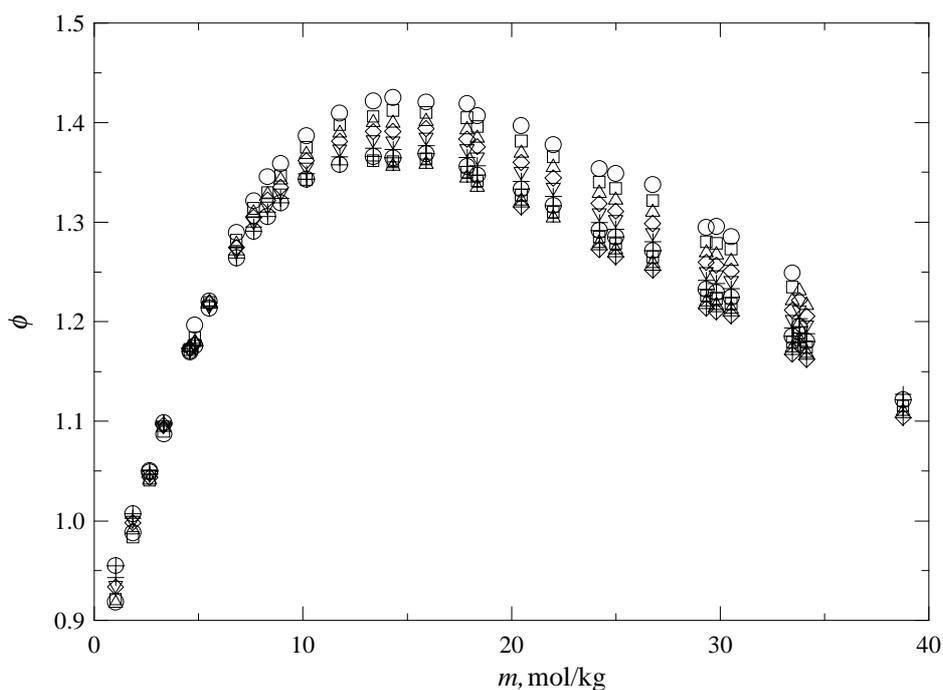


Abb. 5-18: Osmotische Koeffizienten von Kaliumformiat-Lösungen.

○ 278.15 K; □ 283.15 K; △ 288.15 K; ◇ 293.15 K; ▽ 298.15 K; + 303.15 K;
⊕ 308.15 K; ⊞ 313.15 K; ⊠ 318.15 K; ⊡ 323.15 K.

Das vorliegende System verhält sich hinsichtlich des osmotischen Koeffizienten sehr ähnlich wie Kaliumacetat- H_2O , nur dass der Anstieg weniger stark ist. Das Absinken ist

durch den großen Messbereich besonders gut bis zu einer Konzentration von fast $40 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ dokumentiert. Die Temperaturabhängigkeit des osmotischen Koeffizienten ist ebenfalls ähnlich zum entsprechenden Acetat-System. Bei hohen Konzentrationen ist ein eindeutiges Absinken mit steigender Temperatur zu beobachten, welches bei kleineren Konzentrationen verschwindet und sich bei verdünnten Lösungen umkehrt.

Für den direkten Vergleich der eigenen Daten gibt es keine Literaturdaten, wie auch insgesamt der verfügbare Datenbestand sehr klein ist. Außer den eigenen Daten konnten lediglich einige weitere Dampfdrücke bei 373.15 K (100 °C) und Gefrierpunktmessungen in den Fit integriert werden. Bei den thermochemische Daten waren lediglich zwei Einzelwerte vorhanden (BERTHELOT, 1875a). Da diese jedoch fragwürdig sind, wurden sie nicht in den Fit eingearbeitet. In der Abbildung 5-19 sind die aus den eigenen Dampfdrücken berechneten osmotischen Koeffizienten bei 298.15 K zusammen mit dem erstellten Fit gezeigt.

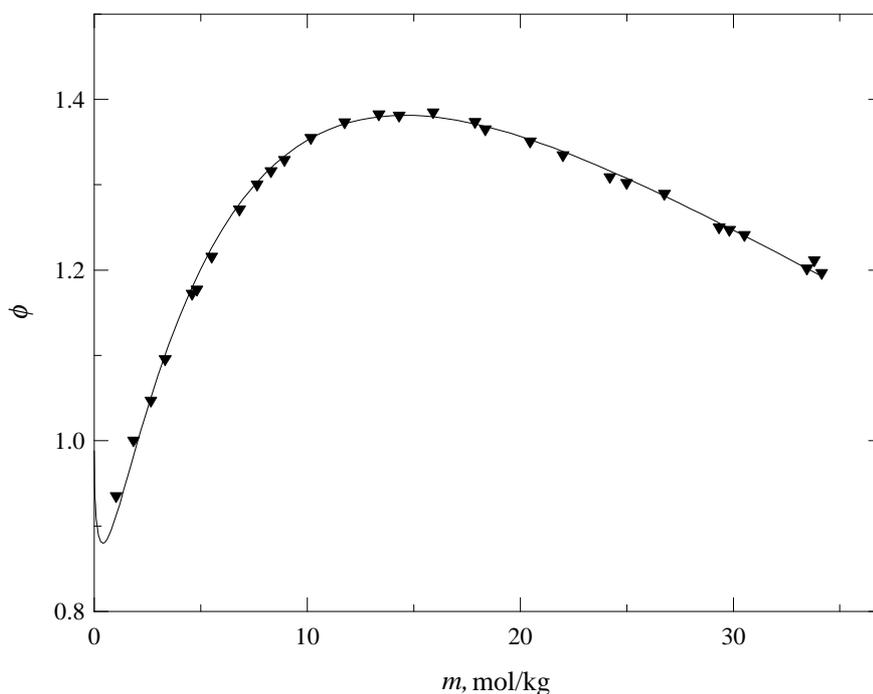


Abb. 5-19: Osmotische Koeffizienten von Kaliumformiat-Lösungen (298.15 K).
▼ eigene Daten; — berechnet (eigener Fit).

Über den gesamten Konzentrationsbereich ist eine sehr gute Übereinstimmung der experimentellen Werte bei 298.15 K mit der angepassten Gleichung festzustellen, welche bis auf den Wert bei $33.797 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ die eigenen Daten bei 298.15 K innerhalb ihrer experimentellen Fehler wiedergeben kann. Die größte Abweichungen beim osmotischen Koeffizienten finden sich mit 2.5 und 1.8 % bei den beiden verdünntesten Lösungen (1.030 und $1.853 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$). Dieses entspricht einer Abweichung in der Wasseraktivität von lediglich -0.08 und -0.12 %, und liegt somit innerhalb des experimentellen Fehlers. Trotzdem wurden die Daten bei $1.030 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ wegen der größeren Abweichung nicht in den Fit eingebracht. Alle eingearbeiteten Datensätze für das System Kaliumformiat- H_2O sind in der Tabelle 5-6 zusammengefasst.

Tab. 5-6: Thermodynamische Daten für Kaliumformiat- H_2O .

Größe ^(a)	T/K	$m/\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$	$N^{(b)}$	$\sigma_{ges.}^{(c)}$	$\sigma_{fit}^{(d)}$	Lit.
$\phi(\text{vp})$	278–323	1.9–38.8	239 (246)	0.005–0.04	0.009	eigene Daten
$\phi(\text{vp})$	373	1.0–7.5	8 (12)	0.02–0.07	0.039	(e)
$\phi(\text{ft})$	269–273	0.0009–1.2	28 (28)	0.003–0.01	0.027	(f)

(a) angepasste thermodynamische Größe und experimentell benutzte Methode (vp: Dampfdruck, ft: Gefriertemperatur).

(b) Anzahl der experimentellen Daten, die im Fit benutzt wurden. Gesamtanzahl der Daten in Klammern.

(c) geschätzter Fehler der Daten.

(d) berechneter mittlerer Fehler der Daten zum Fit.

Literatur:

(e) TAMMANN (1888), Daten aus GMELIN (1938); (f) SCATCHARD und PRENTISS (1934).

Da bei der Erstellung des Fits keine thermochemischen Daten zum Einsatz kamen, entfielen die Parameter p_1 bis p_7 . Zusätzlich konnten viele Parameter q_i weggelassen werden, ohne den Fit signifikant zu verschlechtern. Auf den binären Wechselwirkungsparameter C_{MX}^ϕ konnte völlig verzichtet werden. Alle bei der Regression erhaltenen Parameter finden sich in Tabelle 5-8. Die Residuen der osmotischen Koeffizienten sind in der folgenden Abbildung 5-20 zusammengefasst. Die größten Abweichungen mit bis zu ± 0.034 finden sich im Konzentrationsbereich bis etwa $6 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$, wobei sie hauptsächlich auf den unteren Temperaturbereich zwischen 278.15 und 288.15 K (5–15 °C) konzentriert sind und über den experimentellen Fehlern liegen. Bei den höheren Temperaturen liegen die Abweichungen hingegen innerhalb des geschätzten Fehlerbereiches. Im Konzentra-

tionsbereich zwischen $10\text{--}27\text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ ist ein leichtes Schwingen der Abweichungen zu erkennen, im oberen Bereich eine wieder verstärkte Streuung. Insgesamt liegen die Abweichungen in den meisten Fällen innerhalb oder in der Nähe des geschätzten experimentellen Fehlers. Eine Ausnahme bilden die eigenen Werte bei $33.797\text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$, die einen zwei- bis dreimal so hohen Fehler wie geschätzt aufweisen.

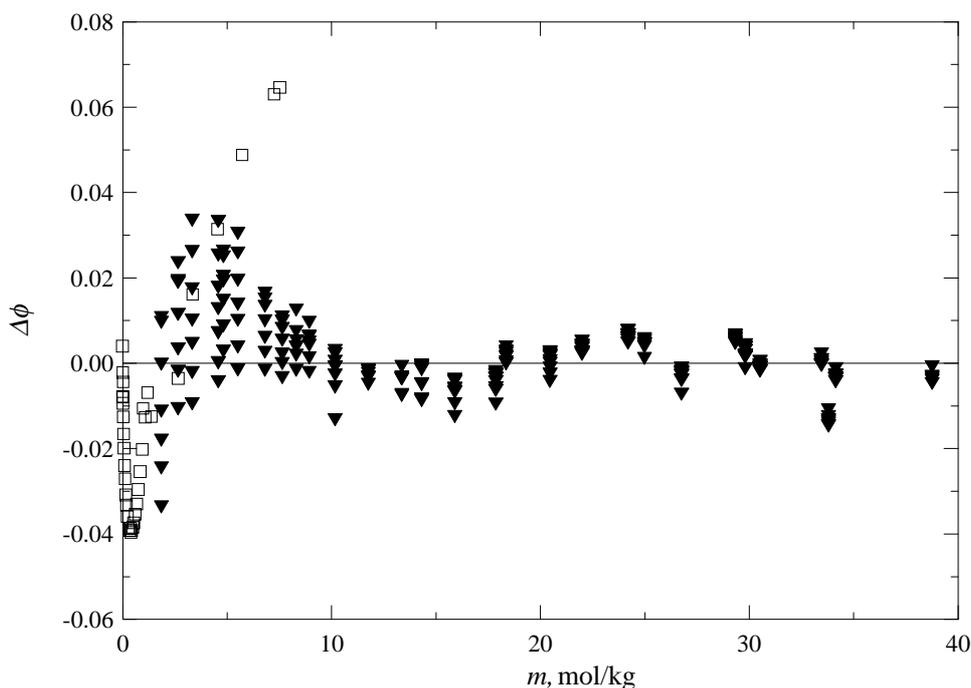


Abb. 5-20: Differenz $\Delta\phi$ zwischen berechneten und experimentellen osmotischen Koeffizienten von Kaliumformiat-Lösungen bei unterschiedlichen Temperaturen. ▼ diese Arbeit; □ Daten aus anderen Dampfdruck- und Gefrierpunktmessungen nach Tab. 5-6.

Die Dampfdruckwerte von TAMMANN (1888) bei 373.15 K (100 °C) werden insgesamt im Rahmen des geschätzten Fehlers wiedergegeben. Dabei liegen jedoch die Werte bei den niedrigeren Konzentrationen bis $3.4\text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ unter, die Werte bei höheren Konzentrationen über dem geschätzten Fehler. Dieses könnte möglicherweise durch die im GMELIN (1938) erwähnte Gasentwicklung begründet sein, die zu überhöhten Wasseraktivitäten und damit zu erniedrigten osmotischen Koeffizienten führen würde. Explizit ist eine Gasentwicklung jedoch nur für die oberen vier Dampfdruckwerte angegeben, die deshalb von vornherein

nicht in den Fit integriert wurden und für die daher auch keine Abweichungen berechnet wurden. Insgesamt weniger gut als der geschätzte Fehler werden die Gefrierpunktmessungen wiedergegeben. Da die verwendete Quelle als sehr verlässlich anzusehen ist, und die eigenen Werte im unteren Konzentrationsbereich bei niedrigen Temperaturen ebenfalls zu niedrig wiedergegeben werden, muss davon ausgegangen werden, dass die Gleichung in diesem Bereich nicht optimal angepasst werden kann. Auch durch Variation von $\alpha_{MX}^{(1)}$ und die Hereinnahme von C_{MX}^{ϕ} wurde keine wesentliche Verbesserung des Fits, insbesondere der Wiedergabe der Gefrierpunktmessungen und der eigenen Daten bei niedrigen Konzentrationen erreicht.

5.7 Calciumformiat-H₂O

Bei dem letzten untersuchten binären System Calciumformiat-H₂O sind bis auf eine Ausnahme keinerlei Daten in der Literatur verfügbar. Gleichzeitig tritt das Problem auf, dass Calciumformiat im Verhältnis zu den anderen untersuchten Salzen nur relativ wenig löslich ist. Für 293.15 K (20 °C) ist bei STEVEN und STEVEN (1963) ein Wert von lediglich 1.27 mol·kg⁻¹ angegeben. Somit entfällt die Möglichkeit, durch eigene Messungen eine große Anzahl von präzisen Daten für dieses System zu erzeugen. Insgesamt wurden 8 Konzentrationen zwischen 0.26 und 1.14 mol·kg⁻¹ im Temperaturbereich von 278.15–308.15 (5–35 °C) vermessen. In Abbildung 5-21 zeigt sich, dass die gemessenen Wasseraktivitäten im untersuchten Bereich keine eindeutig festzustellende Temperaturabhängigkeit besitzen. Neben Schwankungen ist zwar ein Absinken der Wasseraktivität mit steigender Temperatur auszumachen, dieses liegt jedoch innerhalb des experimentellen Fehlers und ist somit nicht signifikant.

Alle gemessenen Dampfdrücke, die daraus berechneten Wasseraktivitäten und osmotischen Koeffizienten sind für das System Calciumformiat-H₂O in der Tabelle A-6 im Anhang A zusammengefasst. Abbildung 5-22 zeigt die aus den eigenen Daten bestimmten osmotischen Koeffizienten, aufgetragen gegen die Konzentration. Diese liegen sämtlich in einem Konzentrationsbereich, der normalerweise mit eigenen Dampfdruckmessungen nicht vermessen wurde, oder dessen gemessenen Werte wegen mangelnder Genauigkeit nicht in den Fit integriert wurden.

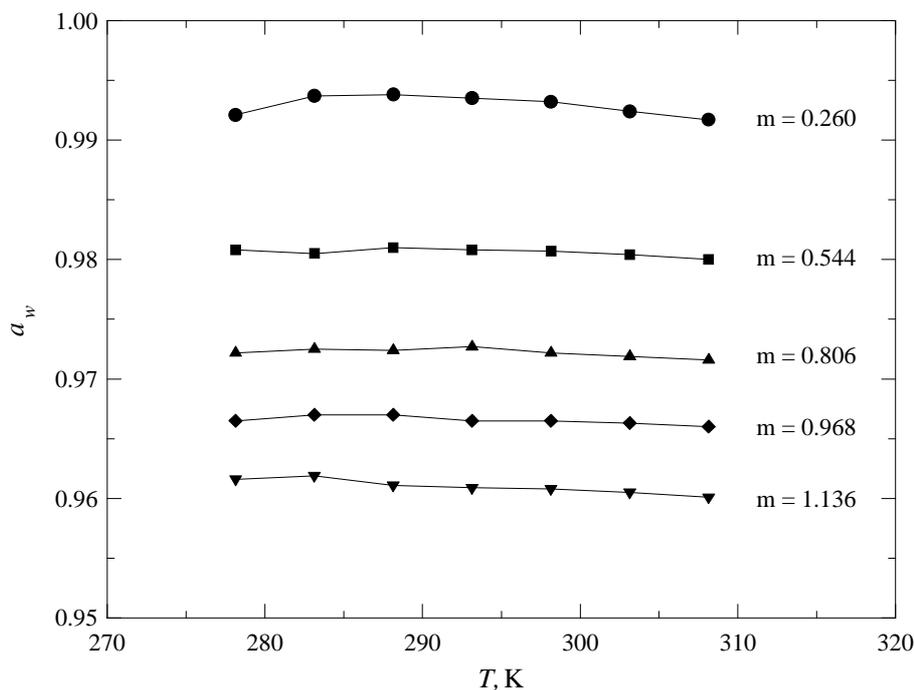


Abb. 5-21: Ausgewählte Wasseraktivitäten a_w von Calciumformiat-Lösungen in Abhängigkeit von der Temperatur bei verschiedenen Konzentrationen m , angegeben in $\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$.

Je kleiner die vermessene Konzentration wird, desto größer sind die beobachteten Streuungen im osmotischen Koeffizienten. Besonders die Datenreihen bei 0.260, 0.308 und $0.583 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ weisen einen zu den anderen Daten atypischen Verlauf auf, obwohl auch sie in der Mehrzahl nur im Rahmen des geschätzten Fehlers abweichen. Dieser beträgt bei einem 2:1-Elektrolyten nach Gleichung (4-7) $0.0514/m$, wenn der dritte Korrekturterm, aufgrund der geringen Größe bei Wasseraktivitäten nahe eins, vernachlässigt wird. Somit beträgt der experimentelle Fehler bei $0.3 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ 0.17, bei $0.6 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ 0.09 im osmotischen Koeffizienten.

In der Literatur war für das System Calciumformiat- H_2O nur ein Datensatz mit Gefrierpunktmessungen verfügbar, so dass die eigenen nicht mit bestehenden Daten verglichen werden konnten. Eine Zusammenstellung der beiden Datensätze ist in der Tabelle 5-7 zu sehen.

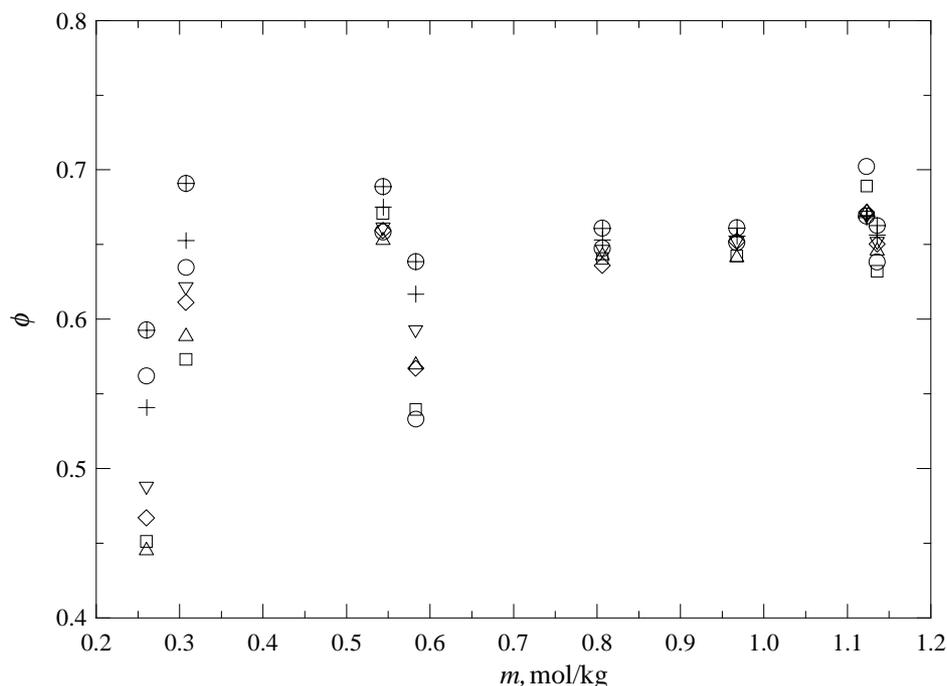


Abb. 5-22: Osmotische Koeffizienten von Calciumformiat-Lösungen.
 ○ 278.15 K; □ 283.15 K; △ 288.15 K; ◇ 293.15 K; ▽ 298.15 K; + 303.15 K;
 ⊕ 308.15 K.

Tab. 5-7: Thermodynamische Daten für Calciumformiat-H₂O.

Größe ^(a)	T/K	$m/\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$	$N^{(b)}$	$\sigma_{ges.}^{(c)}$	$\sigma_{fit}^{(d)}$	Lit.
$\phi(\text{vp})$	278–308	0.5–1.1	35 (56)	0.04–0.09	0.017	eigene Daten
$\phi(\text{ft})$	271–273	0.06–0.5	4 (4)	0.01–0.03	0.020	(e)

(a) angepasste thermodynamische Größe und experimentell benutzte Methode (vp: Dampfdruck, ft: Gefriertemperatur).

(b) Anzahl der experimentellen Daten, die im Fit benutzt wurden. Gesamtanzahl der Daten in Klammern.

(c) geschätzter Fehler der Daten.

(d) berechneter mittlerer Fehler der Daten zum Fit.

Literatur:

(e) CALAME (1898).

Beim vorliegenden System konnten viele Parameter q_i und aufgrund fehlender thermochemischer Daten auch alle Parameter p_i weggelassen werden. Die bei der Regression bestimmten Parameter sind in Tabelle 5-8 aufgeführt. Der Verlauf der angepassten Gleichung für den osmotischen Koeffizienten bei 298.15 K ist zusammen mit eigenen

Daten in Abbildung 5-23 gezeigt. Der Verlauf erinnert sehr an das Calciumacetat-H₂O-System, wenn auch der Abfall des osmotischen Koeffizienten hier stärker ist. Mit Ausnahme der am stärksten verdünnten Lösung bei 0.260 mol·kg⁻¹ weichen alle anderen gezeigten Werte nicht stärker als der geschätzte Fehler ab. Aufgrund ihres atypischen Verlaufes wurden jedoch alle Datenreihen bei den Konzentrationen 0.260, 0.308 und 0.583 mol·kg⁻¹ für die Erstellung des Fits nicht berücksichtigt.

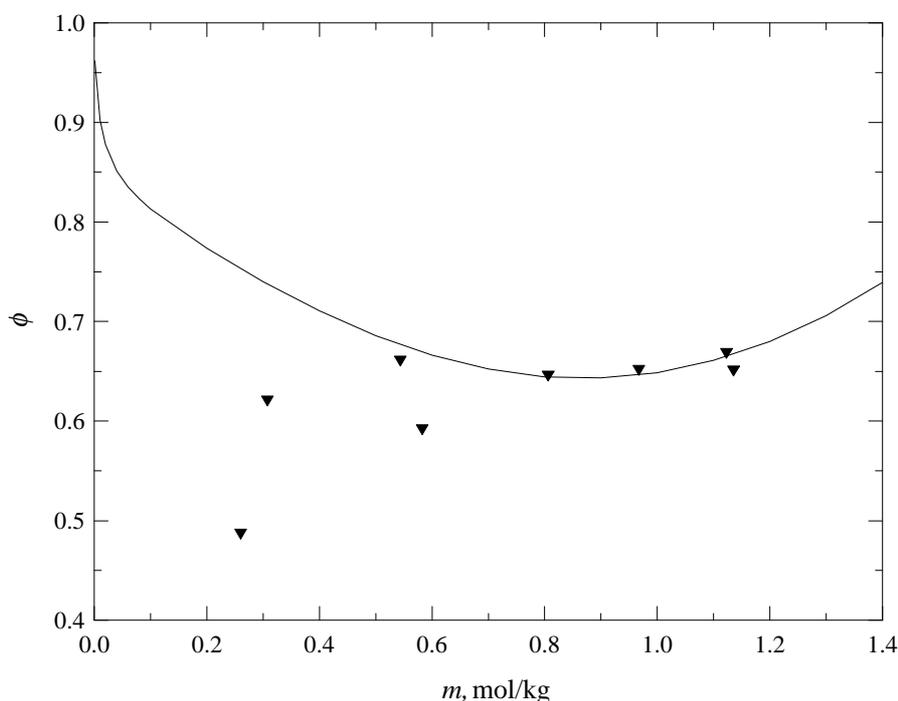


Abb. 5-23: Osmotische Koeffizienten von Calciumformiat-Lösungen (298.15 K).
▼ eigene Daten; — berechnet (eigener Fit).

Die Residuen in Abbildung 5-24 machen deutlich, dass die verwendeten Daten in der großen Mehrzahl der Fälle innerhalb ± 0.02 wiedergegeben werden können. Auch die Gefrierpunktmessungen werden bis auf den Wert bei 0.063 mol·kg⁻¹ innerhalb der für diesen Datensatz geschätzten Fehler wiedergegeben. Insgesamt sind die Fehler vor allem für die Dampfdruckmessungen bei diesen kleinen Konzentrationen so erheblich, dass bei diesem System der Verlauf solange fraglich bleibt, bis weitere Daten eingearbeitet werden können.

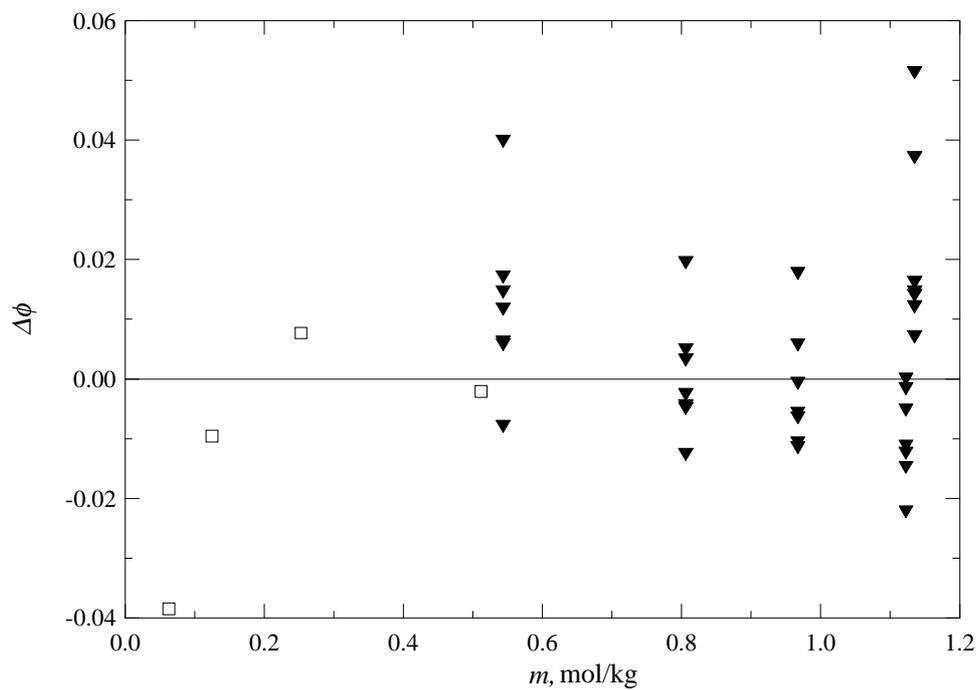


Abb. 5-24: Differenz $\Delta\phi$ zwischen berechneten und experimentellen osmotischen Koeffizienten von Calciumformiat-Lösungen bei unterschiedlichen Temperaturen. ▼ diese Arbeit; □ Daten aus anderen Gefrierpunktmessungen nach Tab. 5-7.

Tab. 5-8: Parameter nach der Regression der thermodynamischen Daten für NaHCOO-H₂O, KHCOO-H₂O und Ca(HCOO)₂-H₂O.

		NaHCOO-H ₂ O	KHCOO-H ₂ O	Ca(HCOO) ₂ -H ₂ O
$\beta_{MX}^{(0)}$	q_1	3.3174E-02	5.9296E-02	-3.4975E-01
	q_2	2.7741E+04		
	q_3	1.7354E+02	5.8049E-02	
	q_4	-2.7023E-01		
	q_5			
	q_6		-1.4858E-02	
$\beta_{MX}^{(1)}$	q_1	3.0091E-01	-4.7555E-01	1.8594E+00
	q_2	1.6288E+05		1.0675E+06
	q_3	1.0427E+03		7.1722E+03
	q_4	-1.6634E+00		-1.2032E+01
	q_5			
	q_6			
$\beta_{MX}^{(2)}$	q_1	1.0786E-01		
	q_2	-3.9693E+04		
	q_3	-1.8583E+02	-4.8549E-01	
	q_4			
	q_5	2.9792E-04		
	q_6		8.0592E-02	
C_{MX}^{ϕ}	q_1	-1.5339E-03		1.7825E-01
	q_2	-6.9990E+03		
	q_3	-6.2290E+01		
	q_4	1.8357E-01		
	q_5	-8.9532E-05		
	q_6			
$\Delta \bar{H}_s^{\circ}, \bar{C}_{p_2}^{\circ}$	p_1	-2.1525E+06		
	p_2	-1.6138E+03		
	p_3			
	p_4	4.6237E+05		
$C_{p_2}^{\circ}(s)$	p_5	4.6245E+01		
	p_6	1.3047E-01		
	p_7	-2.8979E-05		
T_C		225 K	225 K	225 K
$\alpha_{MX}^{(1)}$		3	1.4	1.4
$\alpha_{MX}^{(2)}$		0.5	0.5	0.5

6 Ternäre Elektrolytsysteme

6.1 Einleitung

Aus den vermessenen Elektrolytsystemen mit den Kationen Na^+ , K^+ , Acetat und Formiat lassen sich vier ternäre Systeme bilden, die jeweils aus drei verschiedenen Ionen aufgebaut sind und dabei immer ein gemeinsames Kation oder Anion besitzen. Diese sind die Systeme Na-Formiat-Acetat, K-Formiat-Acetat, Na-K-Formiat und Na-K-Acetat. Die ersten drei Systeme sind im Rahmen dieser Arbeit untersucht worden, bei dem letzten sind für die Standardtemperatur 298.15 K Daten aus der Literatur verfügbar. Alle ternären Systeme werden in diesem Kapitel vorgestellt und für jedes System wird nach dem Pitzer-Formalismus eine Regression durchgeführt, um die ternären Wechselwirkungsparameter Φ_{ij} und ψ_{ijk} wie in Kapitel 3.6.2 ausgeführt zu bestimmen. Als Basis für die Regressionen werden immer die eigenen binären Wechselwirkungsparameter aus Kapitel 5 benutzt. Alle gemessenen Dampfdrücke und die daraus berechneten Wasseraktivitäten und osmotischen Koeffizienten finden sich für die ternären Systeme im Anhang A in den Tabellen A-7 bis A-9.

6.2 Kalium-Formiat-Acetat- H_2O

Bei dem ternären System Kalium-Formiat-Acetat- H_2O wurden 16 Konzentrationen mit Ionenstärken zwischen $1.93\text{--}27.73\text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ bei Temperaturen zwischen $278.15\text{--}328.15\text{ K}$ ($5\text{--}55\text{ }^\circ\text{C}$) vermessen. Als Stammlösung wurde eine ungefähre 1:1-Mischung der beiden Salze angesetzt, deren molarer Anteil mit $x(\text{KOFo}) = 0.4897$ und $x(\text{KOAc}) = 0.5103$ bestimmt wurde (siehe Kapitel 4.3.1). In Abbildung 6-1 sind in einer Auswahl die gemessenen Wasseraktivitäten gegen die Temperatur aufgetragen. Die Werte bei der Ionenstärke von $1.926\text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ schwanken lediglich im Rahmen des experimentellen Fehlers, ohne dass eine Abhängigkeit der Wasseraktivität von der Temperatur ersichtlich ist. Bei höheren Konzentrationen ist zunächst nur eine schwache Abhängigkeit vorhanden, die aber mit steigender Konzentration stärker wird. Dabei ist ab einer Ionenstärke von $5.610\text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ ein signifikanter Anstieg der Wasseraktivität vorhanden. Am oberen Ende des Messbereiches wird im Temperaturbereich von $278.15\text{--}328.15\text{ K}$ eine Erhöhung der Wasseraktivität um 0.034 beobachtet.

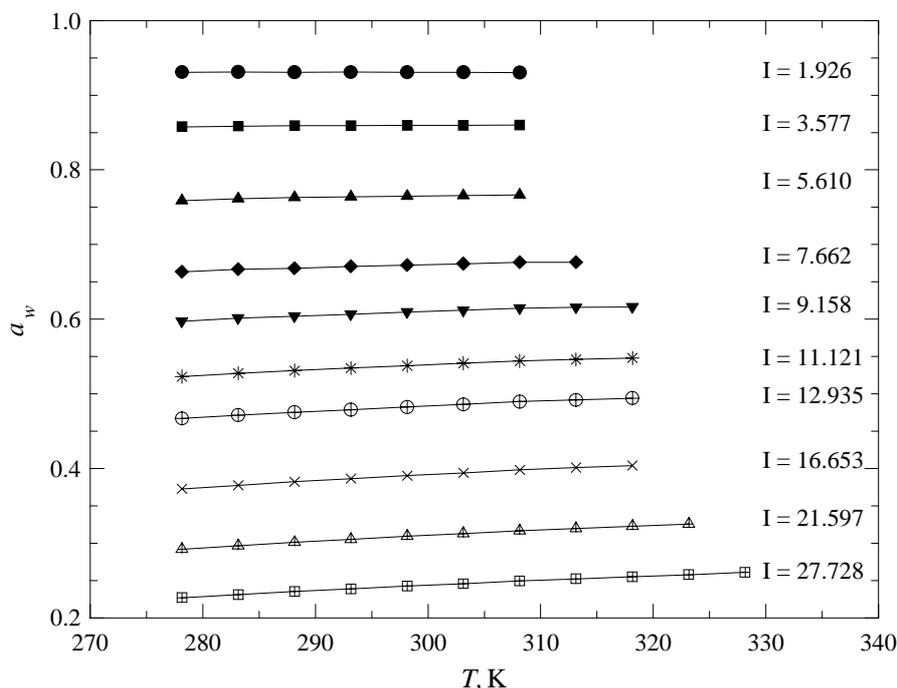


Abb. 6-1: Ausgewählte Wasseraktivitäten a_w von KOFo/KOAc-Lösungen in Abhängigkeit von der Temperatur bei verschiedenen Ionenstärken I , angegeben in $\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$. $x(\text{KOFo}) = 0.4897$, $x(\text{KOAc}) = 0.5103$.

In der folgenden Abbildung 6-2 sind die zugehörigen osmotischen Koeffizienten gezeigt. Der sehr regelmäßige Verlauf zeigt synchron mit der Wasseraktivität ab etwa $5 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ eine deutlich ausgeprägte Temperaturabhängigkeit. Eine Umkehrung dieses Verhaltens bei kleinen Konzentrationen, wie es bei einigen untersuchten binären Systemen zu sehen war, ist hier nicht zu beobachten. Allerdings sind bei dem vorliegenden System auch keine Konzentrationen unterhalb von $1.926 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ gemessen worden. Die Datenreihe bei $24.960 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ passt nicht in den Verlauf hinein. Hier handelt es sich offensichtlich um einen Ausreißer, so dass diese Daten keinen Eingang in den Fit finden.

Abbildung 6-3 zeigt die osmotischen Koeffizienten bei 298.15 K , berechnet aus eigenen Dampfdruckmessungen zusammen mit dem Verlauf des erstellten Fits unter Einbeziehung der ternären Wechselwirkungsparameter θ und ψ . Zusätzlich ist mit einer gestrichelten Linie der Verlauf der Gleichung angegeben, wenn diese beiden Parameter auf Null gesetzt werden, und der Verlauf damit ausschließlich durch die beiden binären Parametersätze, also unter Vernachlässigung aller ternären Wechselwirkungen bestimmt wird.

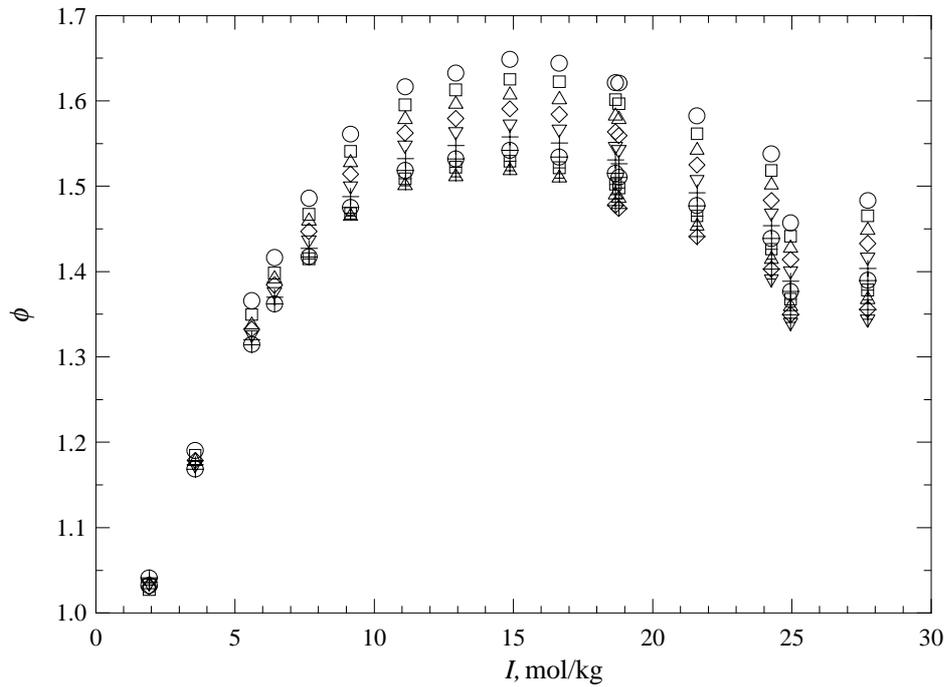


Abb. 6-2: Osmotische Koeffizienten von KOFo/KOAc-Lösungen.

○ 278.15 K; □ 283.15 K; △ 288.15 K; ◇ 293.15 K; ▽ 298.15 K; + 303.15 K; ⊕ 308.15 K;
 ⊞ 313.15 K; ⊚ 318.15 K; ⊛ 323.15 K; ▾ 328.15 K. $x(\text{KOFo}) = 0.4897$, $x(\text{KOAc}) = 0.5103$.

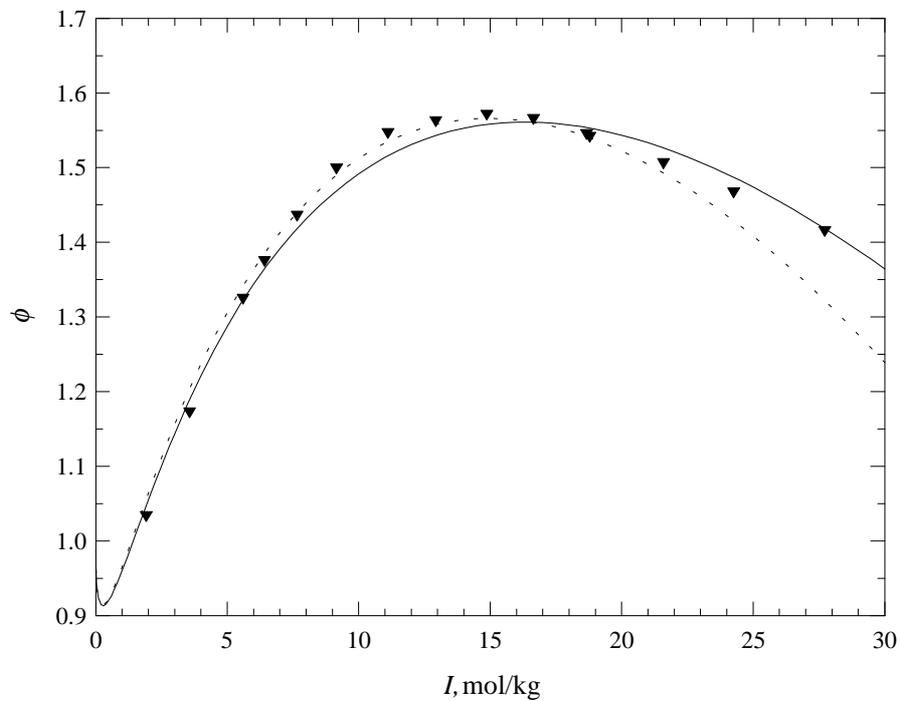


Abb. 6-3: Osmotische Koeffizienten von KOFo/KOAc-Lösungen (298.15 K).

▼ eigene Daten; — Fit mit ternären Wechselwirkungsparametern θ und ψ ,
 - - - berechnet mit $\theta = \psi = 0$, $x(\text{KOFo}) = 0.4897$, $x(\text{KOAc}) = 0.5103$.

In Abbildung 6-3 kommt zum Ausdruck, dass der Fit mit den ternären Wechselwirkungsparametern im unteren und vor allem im oberen Konzentrationsbereich die experimentellen Daten besser wiedergeben kann als die Gleichung, die nur binäre Wechselwirkungen berücksichtigt. Im mittleren Bereich bei Ionenstärken von etwa $10 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ liefert hingegen die binäre Parameterisierung geringere Abweichungen zu den experimentellen Daten. Insgesamt betragen die Abweichungen der gezeigten Daten zum ternären Fit 0.1–2.1 % im osmotischen Koeffizienten und 0.06–1.6 % bei der Wasseraktivität. Die Abweichung beim osmotischen Koeffizienten ist bei den Werten im mittleren Konzentrationsbereich maximal und größer als der geschätzte Fehler. Auch im Konzentrationsbereich oberhalb $20 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ übersteigt die Abweichung den geschätzten Fehler. Obwohl hier die gemessenen Wasseraktivitäten teilweise noch stärker von den berechneten Werten abweichen, sind die absoluten Abweichungen im osmotischen Koeffizienten jedoch geringer.

Somit gelingt es der angepassten Gleichung nicht völlig, beim vorgestellten System die gemessenen Daten innerhalb des experimentellen Fehlers abzubilden. Dieses ist weniger in der Unzulänglichkeit der ternären Parameterisierung als vielmehr in den schon vorhandenen Schwierigkeiten bei der Parameterisierung des binären Systems Kaliumacetat- H_2O begründet (siehe Kapitel 5.3). Die dortigen Abweichungen im osmotischen Koeffizienten (siehe Abbildung 5-8) übertragen sich in vergleichbarer Größenordnung durch die Benutzung des binären Parametersatzes auch in die ternäre Parameterisierung. Dieses wird durch die Auftragung der Residuen in Abbildung 6-4 deutlich. Es zeigt sich, dass die Abweichungen von -0.055 bis 0.03 nicht nur in gleicher Höhe wie bei Kaliumacetat- H_2O auftreten, sondern auch, dass eine sehr ähnliche Abhängigkeit der Abweichung von der Konzentration vorliegt. Insgesamt weichen die eigenen osmotischen Koeffizienten bei geschätzten Fehlern von 0.008 – 0.04 im Mittel 0.021 vom ternären Fit ab. Die aus der Regression bestimmten Parameter q_i sind für alle untersuchten ternären Systeme am Ende des Kapitels in der Tabelle 6-1 aufgeführt. Tabelle 6-2 zeigt beispielhaft Werte von θ_{ij} und ψ_{ijk} bei der Standardtemperatur 298.15 K .

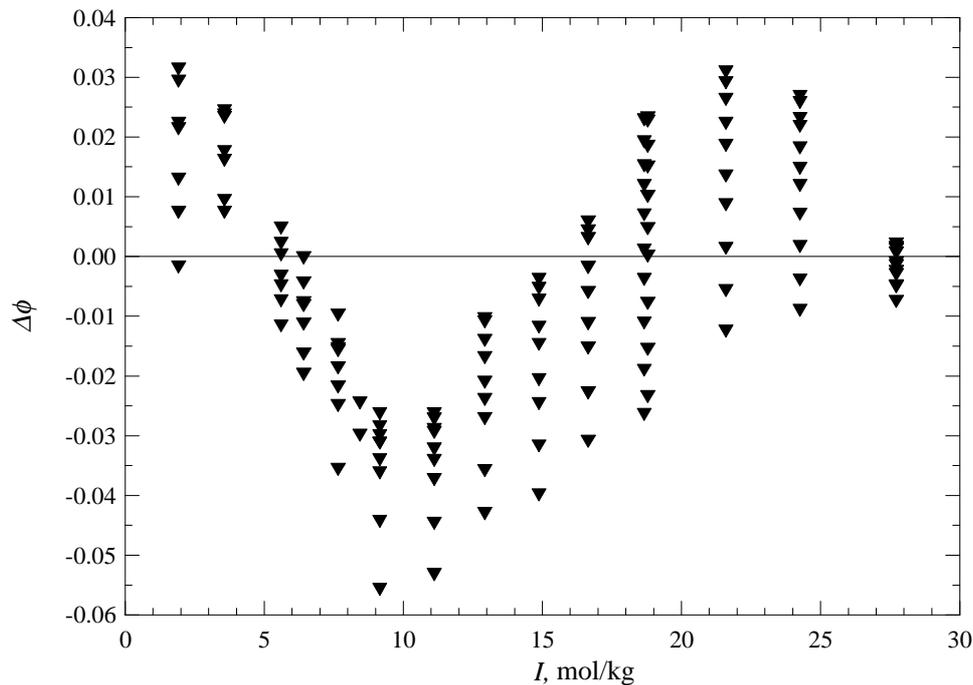


Abb. 6-4: Differenz $\Delta\phi$ zwischen berechneten und experimentellen osmotischen Koeffizienten von KOFo/KOAc-Lösungen bei unterschiedlichen Temperaturen. $x(\text{KOFo}) = 0.4897$, $x(\text{KOAc}) = 0.5103$.

6.3 Natrium-Formiat-Acetat- H_2O

Im Vergleich zu Kaliumformiat und Kaliumacetat sind die entsprechenden Na-Salze geringer löslich, so dass auch bei der ternären Mischung von Natriumformiat und Natriumacetat nur bis zu geringeren Ionenstärken gemessen werden kann. Insgesamt wurden in diesem System neun Lösungen mit Ionenstärken in einem Bereich von $1.17\text{--}8.44\text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ bei Temperaturen von $278.15\text{--}313.15\text{ K}$ ($5\text{--}40\text{ }^\circ\text{C}$) untersucht. Aus der angesetzten Stammlösung wurden molare Anteile von $x(\text{NaOFo}) = 0.4954$ und $x(\text{NaOAc}) = 0.5046$ bestimmt. Die folgende Abbildung 6-5 zeigt alle gemessenen Wasseraktivitäten. In gewohnter Weise ist auch bei diesem System unterhalb von etwa $4\text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ ein leichtes Absinken der Wasseraktivität mit steigenden Temperaturen vorhanden, welches allerdings nicht signifikant ist; oberhalb ist ein zunehmend signifikantes Ansteigen mit der Temperatur zu beobachten.

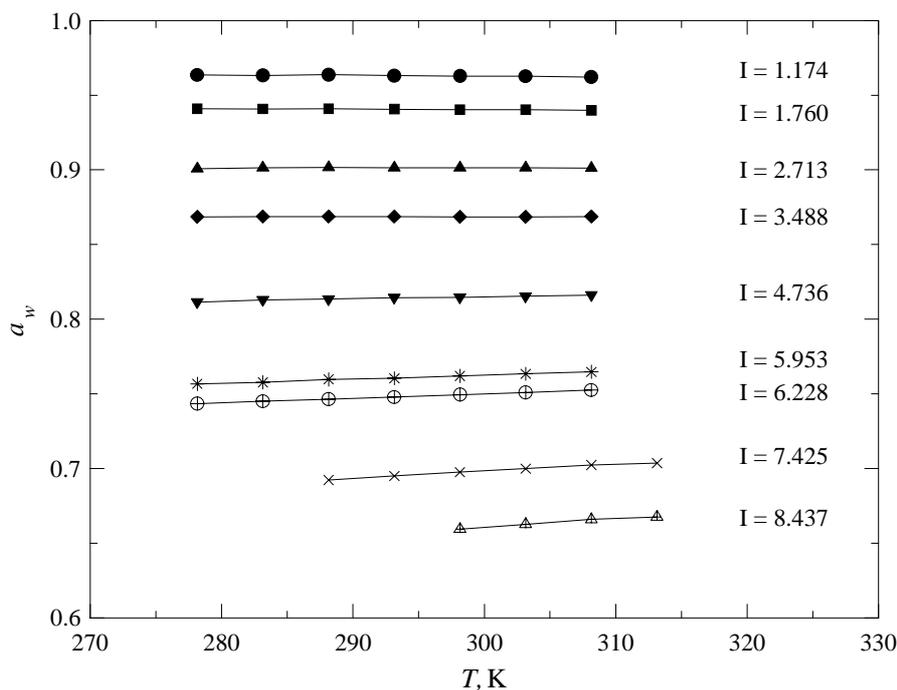


Abb. 6-5: Wasseraktivitäten a_w von NaOfo/NaOAc-Lösungen in Abhängigkeit der Temperatur bei verschiedenen Ionenstärken I , angegeben in $\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$.
 $x(\text{NaOfo}) = 0.4954$, $x(\text{NaOAc}) = 0.5046$.

Abbildung 6-6 zeigt die zugehörigen osmotischen Koeffizienten. Die unterhalb $3 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ zu beobachtende Umkehrung der Temperaturabhängigkeit beruht auf Unterschieden in der Wasseraktivität, die nicht signifikant sind. In Abbildung 6-7 sind die osmotischen Koeffizienten bei 298.15 K zusammen mit den Verläufen der Regressionsgleichungen mit und ohne Einbeziehung der ternären Wechselwirkungsparameter θ und ψ zusammengestellt. Während bis $5 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ beide Regressionsgleichungen nahezu deckungsgleich sind, tritt bei höheren Ionenstärken eine stärkere Abweichung auf, wobei der Fit mit den ternären Parametern die experimentellen Ergebnisse deutlich besser beschreiben kann. Eine gute Übereinstimmung liegt bei dem ternären Fit generell oberhalb von $3 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ vor, nur unterhalb weichen die beiden Datenpunkte mit 4.1 und 8.1 % merklich ab. Obwohl die Abweichungen in der Wasseraktivität mit 0.26 und 0.33 % innerhalb bzw. nur knapp außerhalb des experimentellen Fehlers liegen, wurden die beiden Datenreihen wegen der großen Abweichung im osmotischen Koeffizienten nicht in den Fit integriert.

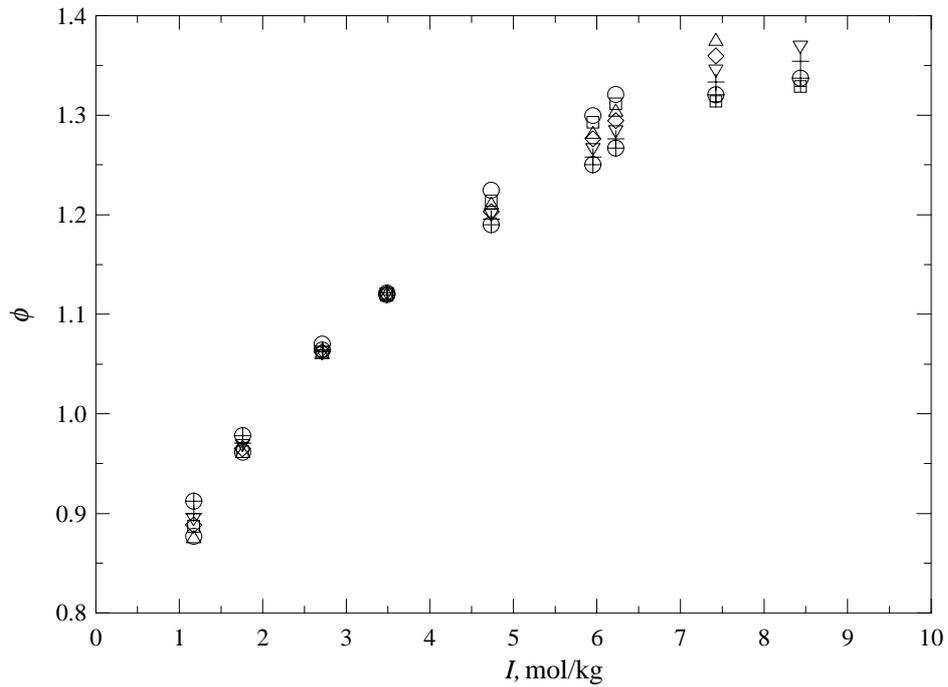


Abb. 6-6: Osmotische Koeffizienten von NaOFo/NaOAc-Lösungen.
 ○ 278.15 K; □ 283.15 K; △ 288.15 K; ◇ 293.15 K; ▽ 298.15 K; + 303.15 K;
 ⊕ 308.15 K; ⊞ 313.15 K. $x(\text{NaOFo}) = 0.4954$, $x(\text{NaOAc}) = 0.5046$.

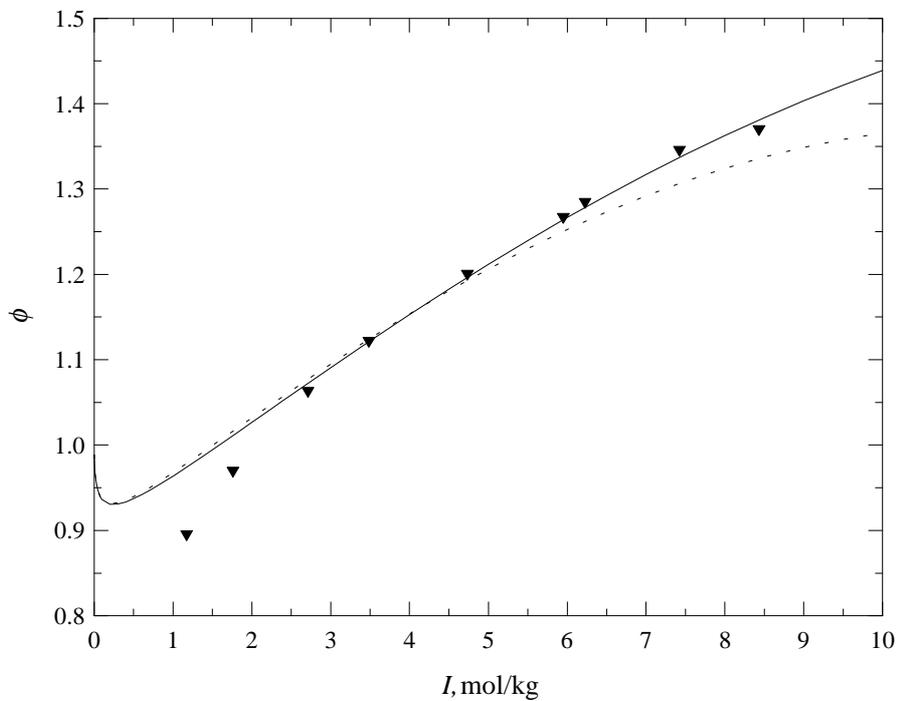


Abb. 6-7: Osmotische Koeffizienten von NaOFo/NaOAc-Lösungen (298.15 K).
 ▼ eigene Daten; — Fit mit ternären Wechselwirkungsparametern θ und ψ ,
 - - - berechnet mit $\theta = \psi = 0$, $x(\text{NaOFo}) = 0.4954$, $x(\text{NaOAc}) = 0.5046$.

Insgesamt liegen die Abweichungen der restlichen Werte in Abbildung 6-7 zum ternären Fit bei 0.07–0.8 % im osmotischen Koeffizienten und bei 0.01–0.3 % in der zugrundeliegenden Wasseraktivität, welches den experimentellen Fehler nicht überschreitet. Bei der Extrapolation über den gemessenen Konzentrationsbereich hinaus werden allem Anschein nach überhöhte Werte im osmotischen Koeffizienten erhalten. Die Regressionsgleichung sollte daher in der vorliegenden Form oberhalb von $8.5 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ nicht benutzt werden. Die Residuen in der Abbildung 6-8 zeigen, dass die angepasste Gleichung die experimentellen Werte im gesamten Temperaturbereich innerhalb ± 0.02 nachzubilden vermag. Dieses liegt bei abgeschätzten Fehlern von 0.01–0.03 fast immer innerhalb der Fehlergrenzen. Die mittlere Abweichung der Messwerte zum Fit beträgt 0.008.

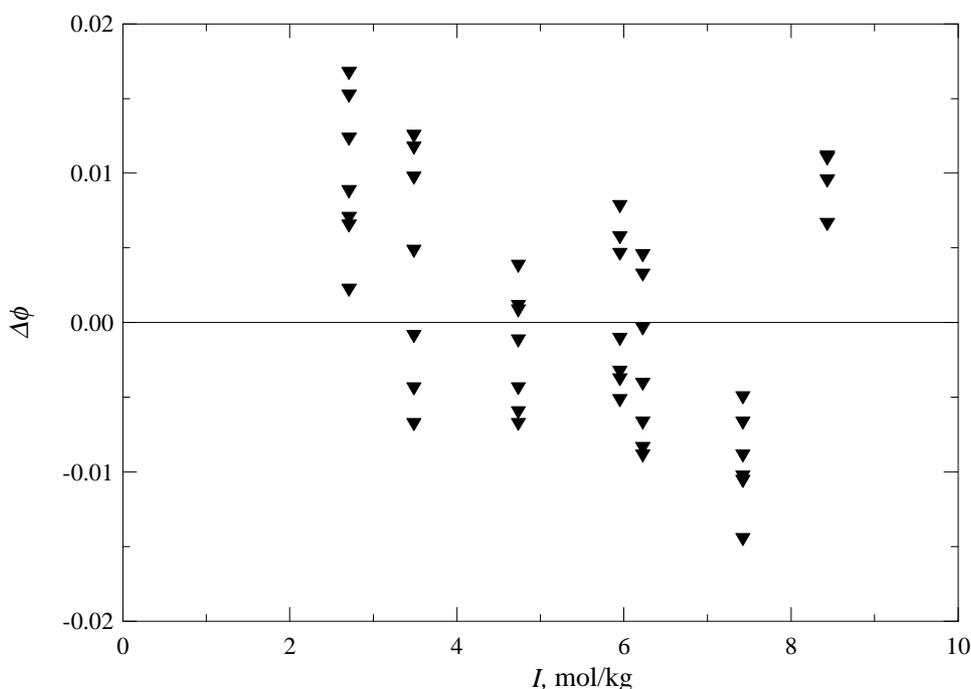


Abb. 6-8: Differenz $\Delta\phi$ zwischen berechneten und experimentellen osmotischen Koeffizienten von NaOFo/NaOAc-Lösungen bei unterschiedlichen Temperaturen. $x(\text{NaOFo}) = 0.4954$, $x(\text{NaOAc}) = 0.5046$.

Die aus der Regression bestimmten Parameter für $\psi_{\text{Na,OFo,OAc}}$ finden sich in Tabelle 6-1, Werte bei 298.15 K in Tabelle 6-2. Aus Gründen der Konsistenz wurde $\theta_{\text{OFo,OAc}}$ aus dem System K-Formiat-Acetat- H_2O übernommen. Die umgekehrte Vorgehensweise wurde aufgrund der Schwierigkeiten der dortigen Parameterisierung verworfen.

6.4 Natrium-Kalium-Formiat-H₂O

Das System Natrium-Kalium-Formiat-H₂O konnte mit insgesamt 11 Konzentrationen bei Ionenstärken von 1.71–21.83 mol·kg⁻¹ und Temperaturen von 278.15–323.15 K (5–50 °C) vermessen werden. Die molaren Anteile in den gemessenen Lösungen wurden aus der angesetzten Stammlösung mit $x(\text{NaOFo}) = 0.5057$ und $x(\text{KOFo}) = 0.4943$ bestimmt. Die gemessenen Wasseraktivitäten in Abbildung 6-9 zeigen erst ab der Messreihe bei 7.360 mol·kg⁻¹ eine signifikante Abhängigkeit von der Temperatur. Unterhalb dieser Konzentration schwanken die Daten lediglich innerhalb des experimentellen Fehlers, oder die Abhängigkeit ist wie bei $I = 5.482$ mol·kg⁻¹ so gering, dass sie nicht signifikant ist.

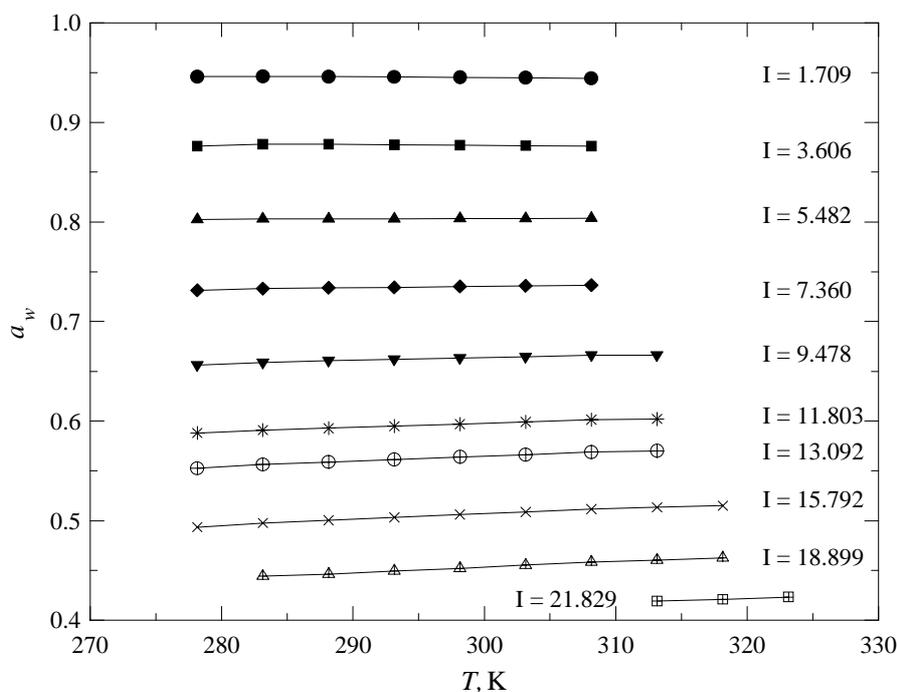


Abb. 6-9: Ausgewählte Wasseraktivitäten a_w von NaOFo/KOFo-Lösungen in Abhängigkeit der Temperatur bei verschiedenen Ionenstärken I , angegeben in mol·kg⁻¹. $x(\text{NaOFo}) = 0.5057$, $x(\text{KOFo}) = 0.4943$.

Dieser Sachverhalt wird deutlicher sichtbar, wenn aus den gemessenen Wasseraktivitäten die osmotischen Koeffizienten berechnet werden, die in Abbildung 6-10 zu sehen sind. Während bei etwa 5 mol·kg⁻¹ auch im osmotischen Koeffizienten keinerlei Abhängigkeit

zu sehen ist, tritt oberhalb dieser Marke ein Abfallen mit steigender Temperatur auf, unterhalb ist ein nicht signifikantes Ansteigen mit der Temperatur zu beobachten.

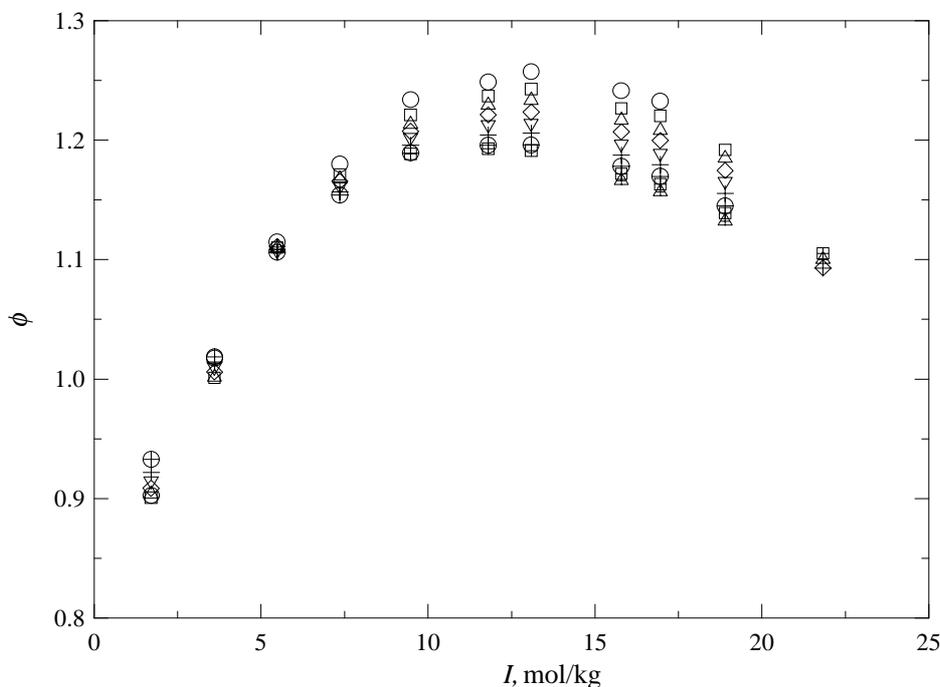


Abb. 6-10: Osmotische Koeffizienten von NaOFo/KOFo-Lösungen.

○ 278.15 K; □ 283.15 K; △ 288.15 K; ◇ 293.15 K; ▽ 298.15 K; + 303.15 K;
 ⊕ 308.15 K; ⊞ 313.15 K; ⊚ 318.15 K; ⊛ 323.15 K. $x(\text{NaOFo}) = 0.5057$,
 $x(\text{KOFo}) = 0.4943$.

In der folgenden Abbildung 6-11 sind beispielhaft für 298.15 K die experimentellen Daten und die Funktionsverläufe mit und ohne Einbeziehung der ternären Parameter θ und ψ aufgetragen. Dabei zeigt sich, dass die Parameterisierung unter Einbeziehung der ternären Parameter die experimentellen Daten deutlich besser wiedergeben kann. Allerdings fällt auf, dass im Bereich unterhalb $10 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ die berechneten osmotischen Koeffizienten zu hoch liegen. Vor allem die Werte bei 1.709 und $3.606 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ weichen über 4 % im osmotischen Koeffizienten ab, was eine Abweichung in der Wasseraktivität von 0.25 % bei der niedrigsten und von 0.60 % bei der nächsthöheren Konzentration bedeutet. Während die erste Abweichung noch innerhalb des Fehlerbereiches liegt, wird dieser bei der zweiten Abweichung deutlich überschritten. Trotzdem wurden aufgrund der recht großen Abweichung im osmotischen Koeffizienten beide Datenreihen, letztlich nicht als Basis für den Fit

benutzt. Die restlichen Werte in Abbildung 6-11 weichen zwischen 0.07–1.8 % im osmotischen Koeffizienten und 0.05–0.4 % in der Wasseraktivität ab, welches in der Mehrzahl innerhalb des experimentellen Fehlers liegt.

Da der ternäre Parameter $\theta_{Na,K}$ im untersuchten Temperaturbereich aus anderen Berechnungen vorgegeben war (STEIGER, persönliche Mitteilung), wurde auf eine erneute Berechnung verzichtet, und in der Regression nur $\psi_{Na,K,OFo}$ bestimmt. Dieses Vorgehen gewährleistet eine gemeinsame Benutzung der eigenen Parameter mit schon bestimmten Parametern aus anderen berechneten Elektrolytsystemen und ist somit die Grundlage für Berechnungen von Multielektrolytsystemen unter Einschluss von Formiat und Acetat. Alle Parameter q_i sind in Tabelle 6-1, Werte für θ und ψ bei 298.15 K in Tabelle 6-2 zusammengefasst.

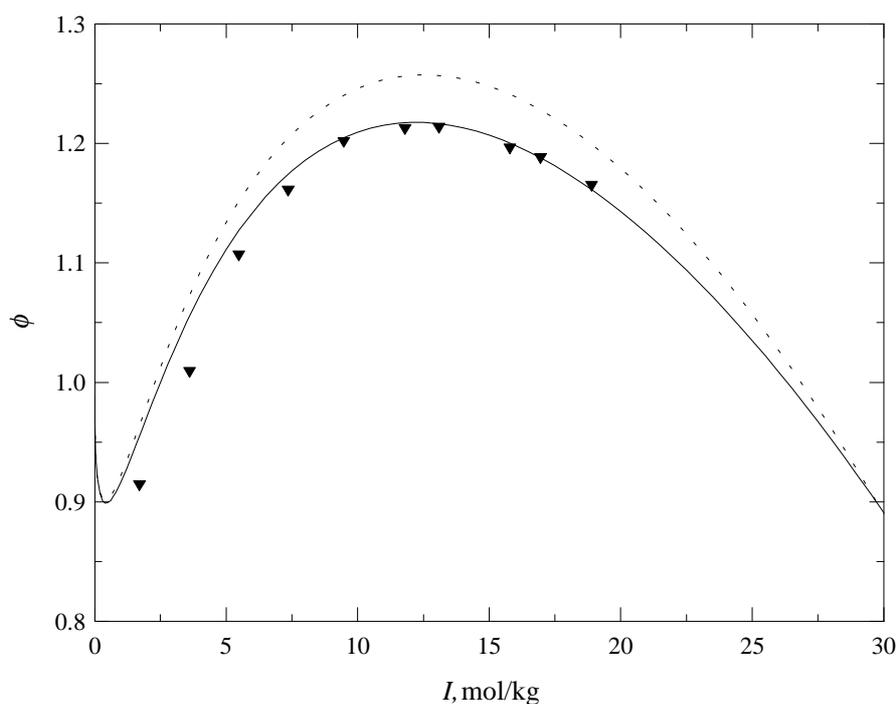


Abb. 6-11: Osmotische Koeffizienten von NaOFo/KOFo-Lösungen (298.15 K).
 ▼ eigene Daten; — Fit mit ternären Wechselwirkungsparametern θ und ψ ,
 - - - berechnet mit $\theta = \psi = 0$, $x(\text{NaOFo}) = 0.5057$, $x(\text{KOFo}) = 0.4943$.

Die Residuen bei allen Temperaturen sind in Abbildung 6-12 aufgeführt. Es zeigt sich, dass bei Abweichungen von etwa -0.007 bis 0.03 , der geschätzte experimentelle Fehler

häufiger überschritten wird. Es ist in diesem Zusammenhang wichtig, die zugrundeliegenden binären Parameterisierungen in die Diskussion einzubeziehen. Während das System Kaliumformiat-H₂O bis zu 38 mol·kg⁻¹ und 323.15 K vermessen werden konnte, liegen im Bereich oberhalb 298.15 K beim System Natriumformiat-H₂O nur eigene Daten bis etwa 13 mol·kg⁻¹ vor. Somit konnte bei höheren Konzentrationen im entsprechenden Temperaturbereich dieses binäre System lediglich extrapoliert werden. Eine Extrapolation macht sich häufig in größeren Abweichungen bemerkbar, die sich durch die zugrundeliegenden binären Parameter auch in das ternäre System übertragen. Durch Ausschluss der Daten bei $I = 21.8 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ konnte dann auch bis etwa 20 mol·kg⁻¹ ein konsistenter Verlauf bei den erhöhten Temperaturen erhalten werden, welches sonst nicht befriedigend möglich war. Durch weiteres Herausnehmen aller Daten oberhalb von 15 mol·kg⁻¹ wurde jedoch keine wesentliche Verbesserung der Wiedergabe vor allem der Daten bei niedrigeren Ionenstärken mehr erzielt. Die Datensätze zwischen 15–20 mol·kg⁻¹ wurden daher in der Datenbasis belassen. Insgesamt weichen die in den Fit integrierten Daten bei geschätzten Fehlern von 0.007–0.015 mit einem mittleren Fehler von 0.012 vom ternären Fit ab.

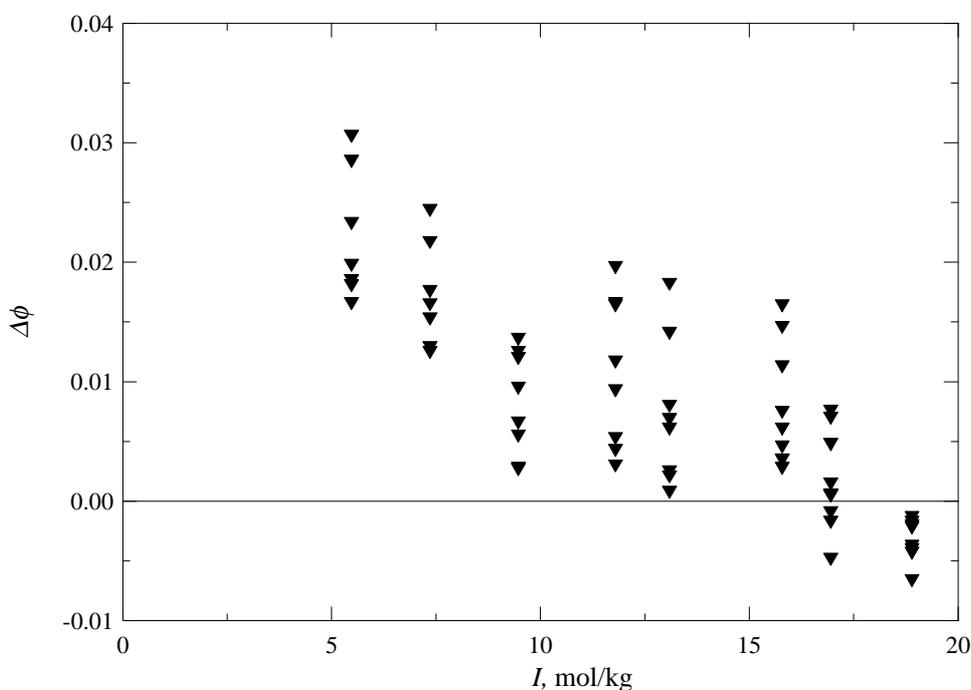


Abb. 6-12: Differenz $\Delta\phi$ zwischen berechneten und experimentellen osmotischen Koeffizienten von NaOFo/KOFo-Lösungen bei unterschiedlichen Temperaturen. $x(\text{NaOFo}) = 0.5057$, $x(\text{KOFo}) = 0.4943$.

Die systematischen Abweichungen zu höheren Werten im osmotischen Koeffizienten, vor allem bei kleineren Molalitäten, ist durch die Vorgabe von $\theta_{Na,K}$ begründet. Ohne diese Vorgabe liegen die Abweichungen in der Mehrzahl innerhalb ± 0.01 , wobei auch dort die Abweichungen zu kleineren Molalitäten hin maximal werden.

6.5 Natrium-Kalium-Acetat-H₂O

Bei dem ternären System Natrium-Kalium-Acetat-H₂O wurde auf isopiestic Messwerte von JONES und PRUE (1974) zurückgegriffen. Bei 298.15 K gibt es Daten bei Ionenstärken von etwa 1, 2 und 3 mol·kg⁻¹, wobei der Bereich zwischen den beiden reinen Elektrolytlösungen durch Messungen bei molaren Anteilen von Kaliumacetat von etwa 0.25, 0.5 und 0.75 gleichmäßig abgedeckt ist. In Abbildung 6-13 sind die experimentellen osmotischen Koeffizienten zusammen mit den zugehörigen ternären, parameterisierten Gleichungen abgebildet.

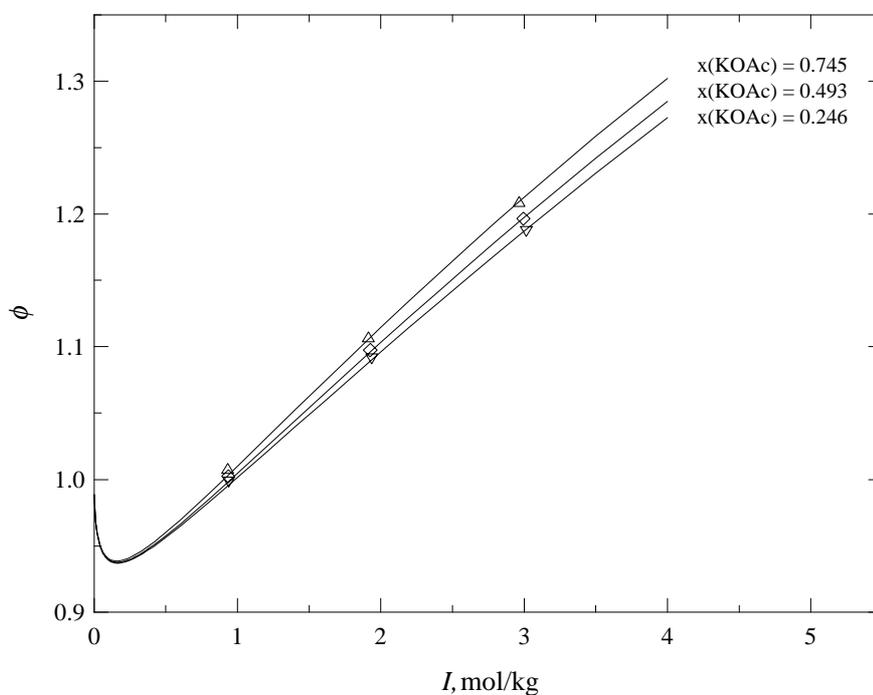


Abb. 6-13: Osmotische Koeffizienten von NaOAc/KOAc-Lösungen (298.15 K). Daten von JONES und PRUE (1974): \triangle $x(\text{KOAc}) = 0.745$; \diamond $x(\text{KOAc}) = 0.493$; ∇ $x(\text{KOAc}) = 0.246$; — jeweils zugehöriger Fit mit ternären Wechselwirkungsparametern θ und ψ .

Beim Gang zu höheren Ionenstärken wird eine sich verstärkende Abhängigkeit des osmotischen Koeffizienten von der Lösungszusammensetzung beobachtet. Auch beim vorliegenden System wurde der ternäre Parameter $\theta_{Na,K}$ wie im System Natrium-Kalium-Formiat vorgegeben und mittels Regression lediglich der zusätzliche Parameter $\psi_{Na,K,OAc}$ bestimmt. Da nur Daten bei 298.15 K vorlagen, wurde dieser ohne eine Temperaturabhängigkeit erhalten. Die aus der Regression erhaltenen Gleichungen können die experimentellen Werte sehr gut wiedergeben, wie auch in der Abbildung 6-14 aus den Residuen hervorgeht. Alle experimentellen Daten werden im Rahmen des geschätzten Fehlers von 0.005 wiedergegeben und weichen im Mittel um 0.002 ab. Die Abweichungen der einzelnen Werte liegen lediglich zwischen 0.04–0.42 %. Alle Parameter q_i sind für $\theta_{Na,K}$ und $\psi_{Na,K,OAc}$ in Tabelle 6-1 zusammengestellt.

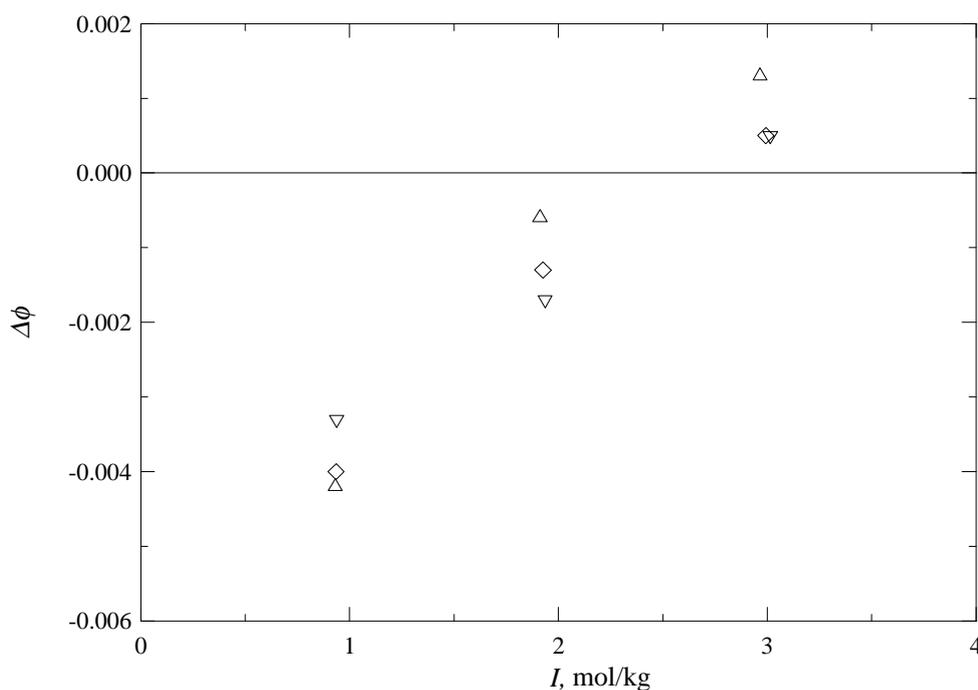


Abb. 6-14: Differenz $\Delta\phi$ zwischen berechneten und experimentellen osmotischen Koeffizienten von NaOAc/KOAc-Lösungen bei 298.15 K.

$\triangle x(\text{KOAc}) = 0.745$; $\diamond x(\text{KOAc}) = 0.493$; $\nabla x(\text{KOAc}) = 0.246$.

Tab. 6-1: Parameter der untersuchten ternären Systeme nach Gleichung (3-41).

	q_1	q_2	q_3	q_4
$\theta_{OFo, OAc}$	-2.0737E-02			
$\psi_{Na, OFo, OAc}$	5.0012E-03		-1.4763E-02	
$\psi_{K, OFo, OAc}$	1.2494E-03		-2.7976E-03	
$\theta_{Na, K}$	-2.1988E-02		2.7140E-01	-5.8226E-04
$\psi_{Na, K, OFo}$	7.3462E-04	1.6918E+03	1.1036E+01	-1.7972E-02
$\psi_{Na, K, OAc}$	2.9286E-03			

Tab. 6-2: Ternäre Wechselwirkungsparameter θ_{ij} und ψ_{ijk} bei 298.15 K.

i	j	k	θ_{ij}	ψ_{ijk}	Lit.
OFo ⁻	OAc ⁻		-0.0207		(a)
		Na ⁺		0.00500	(a)
		K ⁺		0.00125	(a)
Na ⁺	K ⁺		-0.0220		(b)
		OFo ⁻		0.00073	(a)
		OAc ⁻		0.00293	(a)

(a) Eigene Werte; (b) STEIGER (persönliche Mitteilung)

7 Diskussion

Bei nahezu allen gemessenen Elektrolytsystemen wird anhand der Messergebnisse die Notwendigkeit deutlich, die Wasseraktivitäten so genau wie möglich zu ermitteln, um aus diesen Werten hinreichend genaue osmotische Koeffizienten berechnen zu können. Dieses ist besonders bei kleinen Konzentrationen wichtig, da die Genauigkeit des osmotischen Koeffizienten umgekehrt proportional zur Molalität ist; es wird also mit abnehmender Konzentration eine immer genauere Wasseraktivitätsbestimmung notwendig, um eine vergleichbare Genauigkeit im osmotischen Koeffizienten zu erzielen. Bei den eigenen Messungen zeigte sich, dass nach der Kalibrierung der Messapparatur die Wasseraktivität über den gesamten Konzentrationsbereich mit einer Genauigkeit bestimmt werden konnte, die in der überwiegenden Anzahl innerhalb des experimentellen Gesamtfehlers lag. Trotzdem wichen aus oben genannten Gründen die osmotischen Koeffizienten vor allem in Bereichen unterhalb $2 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ teilweise deutlich von isopiesticen Referenzwerten ab, so dass sie bei diesen Konzentrationen häufiger aus der Datenbasis ausgeschlossen werden mussten.

Zur Verringerung des Fehlers müssten sowohl die Genauigkeit des Sensors als auch die Temperaturgenauigkeit verbessert werden. Wird beispielsweise ein Fehler bei $1 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ von nicht mehr als $\Delta\phi = 0.02$ angestrebt, so müssten beide Fehlerquellen in ihrer Größe geviertelt werden. Der Sensor dürfte dahingehend den Druck nur mit einer maximalen Abweichung von 0.06 % messen, was mit ausgewählten Hochpräzisions-Druckaufnehmern prinzipiell möglich ist. Ob diese Genauigkeiten auch einheitlich in einem erweiterten Temperaturbereich zu erzielen sind, müsste allerdings geklärt werden. Die Temperatursteuerung und -messung dürfte lediglich eine Unsicherheit von höchstens 0.005 K aufweisen. Die aus diesen Daten berechneten osmotischen Koeffizienten wären bei kleinen Konzentrationen jedoch immer noch weniger genau als isopiestiche Messungen. Dafür hat die Dampfdruckmessung jedoch andere wesentliche Vorteile: sie ist hinsichtlich des apparativen Aufbaues deutlich weniger aufwendig und auch universeller über einen größeren Temperaturbereich einsetzbar. Ideal ist somit eine Kombination aus verschiedenen Methoden, die sich hinsichtlich ihrer Stärken ergänzen können. Vor allem bei Systemen mit niedrigen Löslichkeiten sollte die Gewinnung der Daten über alternative Methoden, wie z.B. über isopiestiche Messungen oder die EMK-Bestimmung erfolgen.

Bei der Temperaturabhängigkeit des osmotischen Koeffizienten ist bei den untersuchten Systemen im Allgemeinen ein Absinken dieser Größe mit steigender Temperatur festzustellen. Diese ist umso ausgeprägter, je höher die Ionenstärke der betreffenden Lösung ist. Bei fast allen Systemen kehrt sich diese Abhängigkeit jedoch bei etwa $4 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ um, so dass bei verdünnteren Lösungen dann ein Ansteigen des osmotischen Koeffizienten mit steigender Temperatur zu beobachten ist. Bei dem System Natriumformiat- H_2O ist diese andersartige Temperaturabhängigkeit konsistent mit isopiesticen und Gefrierpunktmessungen. Lediglich bei Calciumacetat- H_2O ist auch bei verdünnten Lösungen keine Umkehrung zu beobachten; bei Calciumformiat- H_2O ist im untersuchten Bereich generell keine eindeutige Temperaturabhängigkeit vorhanden. Ob diese Umkehrung die wirklichen Verhältnisse darstellt, oder nur aufgrund der verringerten Genauigkeit bei niedrigen Konzentrationen als Messfehler auftritt, ist unklar, auf jeden Fall liegen die Abweichungen im Bereich des experimentellen Fehlers und sind nicht signifikant.

Besonders effektiv kann Acetat die Wasseraktivität absenken, welches sich in relativ großen Maximalwerten des osmotischen Koeffizienten niederschlägt. Bei den entsprechenden Formiat-Systemen findet hingegen ein weniger starkes Ansteigen statt. Dabei hat das Kalium-Salz immer noch einen stärkeren Anstieg als das entsprechende Natrium-Salz vorzuweisen. Folgerichtig weist Kaliumacetat beim osmotischen Koeffizienten mit einem Wert von ca. 1.7 bei 298.15 K den höchsten Wert auf. Die maximalen Werte erreichen die Na-Systeme bei Konzentrationen von ca. $11\text{--}12 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$, die K-Systeme hingegen bei ca. $14\text{--}15 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$.

Bei den ternären Parameterisierungen tritt das Problem auf, dass die zu bestimmenden ternären Wechselwirkungsparameter Φ und ψ relativ kleine Werte in der Größenordnung des experimentellen Fehlers aufweisen. Bei deren Bestimmung sind somit besonders genaue Messungen erforderlich. Durch diese nur kleinen Änderungen, liegen die Verläufe der Gleichungen mit und ohne Einschluss der ternären Parameter häufig recht dicht beieinander, und die ternäre Parameterisierung kann nicht immer die experimentellen Daten besser wiedergeben. Herausforderungen für den aufzustellenden Parametersatz gibt es immer dann, wenn für ein ternäres System in einem Konzentrations- oder Temperaturbereich experimentelle Daten angepasst werden müssen, ohne dass für diese Bereiche ausreichend binäre Daten vorliegen. In diesem Fall besteht die Möglichkeit, dass die binären Parameter nicht korrekt extrapoliert werden können und somit eine korrekte

ternäre Parameterisierung erschweren oder ganz unmöglich machen. Dieser Umstand ist offensichtlich die Ursache der erhöhten Abweichungen im System Natrium-Kalium-Formiat-H₂O, da für das binäre System Natriumformiat-H₂O für viele Temperaturen nur bis etwa 13 mol·kg⁻¹ Daten vorhanden sind. Das ternäre System muss aber bis zu 22 mol·kg⁻¹ und auch bei höheren Temperaturen angepasst werden, welches dann nur mit erhöhten Abweichungen möglich ist.

Mit dem erstellten, umfangreichen Datenmaterial und den berechneten Wechselwirkungs-Parametern sind nun komplexe Multielementsysteme, welche die hier vermessenen Salze beinhalten, prinzipiell einer Berechnung zugänglich. Es ist jedoch zu beachten, dass für jedes zugrundeliegende binäre und ternäre System Parameter verfügbar sein müssen. Eine Berechnung des Na⁺-Ca²⁺-Cl⁻-CH₃COO⁻-H₂O-Systems unter Berücksichtigung von Parametern aus dieser Arbeit ist bei STEIGER *et al.* (2000) durchgeführt. In dieses System aus vier Ionen mussten zum einen die vier zugrundeliegende binären Salzsysteme NaCl-H₂O, CaCl₂-H₂O, NaCH₃COO-H₂O und Ca(CH₃COO)₂-H₂O integriert werden. Zusätzlich waren jedoch die vier ternären Mischungssysteme Na⁺-Ca²⁺-Cl⁻-H₂O, Na⁺-Ca²⁺-CH₃COO⁻-H₂O, Na⁺-Cl⁻-CH₃COO⁻-H₂O und Ca²⁺-Cl⁻-CH₃COO⁻-H₂O einzuarbeiten. Es ist leicht vorstellbar, wie schnell die Anzahl der zu berücksichtigten Subsysteme ansteigt, wenn bei einer komplexen Mischung die Anzahl der Ionen weiter erhöht wird. Bei nur einem weiteren Ion sind schon sechs binäre und neun ternäre Systeme einzuarbeiten, für die alle experimentelle Daten vorliegen müssen. Der Vorteil ist jedoch, dass immer nur Daten von binären und ternären Mischungen benötigt werden, um dieses System, was selber nicht vermessen werden muss, berechnen zu können.

8 Zusammenfassung

Es ist mittlerweile gesichert, dass lösliche Salze in vielen Fällen die Hauptschadensursache bei der Verwitterung poröser Materialien sind. Obwohl die zugrundeliegenden physikalisch-chemischen Mechanismen noch nicht völlig verstanden sind, ist doch unstrittig, dass die Kristallisation der Salze im Porenraum das schadenauslösende Ereignis darstellt. Um für geschädigte Materialien Bedingungen hinsichtlich Temperatur und Luftfeuchtigkeit festzulegen, bei denen keine weitergehende Schädigung durch Salzkristallisation mehr eintritt, muss das Verhalten der jeweiligen Elektrolytsysteme bekannt sein. Es ist daher sehr wünschenswert, die Eigenschaften von solchen Systemen berechnen zu können. Gute Ergebnisse bei der Berechnung von komplexen Elektrolytsystemen konnten mit der Benutzung des Ionenwechselwirkungsmodells nach Pitzer erzielt werden, welches zunächst jedoch mit thermodynamischen Daten reiner Elektrolytlösungen und einfacher Mischungssysteme der zugrundeliegenden Salze angepasst werden muss. Besonders bei Salzen mit den Anionen Formiat und Acetat, die bei der Schädigung von Museums-exponaten aus porösen Materialien eine wesentliche Schadensursache darstellen, sind jedoch solche Daten entweder gar nicht, oder aber in einem viel zu geringen Umfang vorhanden. Um auch hier Voraussagen über das Kristallisationsverhalten machen zu können, ist die Gewinnung von neuen thermodynamischen Daten daher unbedingt erforderlich.

Zum Erhalt dieser benötigten Daten wurde eine Apparatur zur statischen Messung von Dampfdrücken entwickelt, bei der die Druckmessung über einen kapazitiven Sensor erfolgte. Dieser Sensor befand sich zur Vermeidung von Temperaturschwankungen in einer thermostatisierten Umgebung. Um Kondensationen auszuschließen, waren zusätzlich sämtliche Glas- und Metallverbindungen der Apparatur auf eine Temperatur von 313 K (40 °C) beheizt. Durch mehrfache Kalibration der Apparatur mit reinem Wasser konnte eine Korrekturfunktion ermittelt werden, mit der die Dampfdruck-Messwerte der Lösungen berichtigt werden konnten. Damit der gemessene Druck einzig dem Wasserdampf-Partialdruck entsprach, mussten jeweils vor einer Messung die Lösungen restlos entgast werden, welches mit mehrmaligem Einfrieren und Auftauen unter vermindertem Druck erreicht wurde. Insgesamt konnten mit der entwickelten Apparatur die Wasseraktivitäten von Lösungen mit großer Genauigkeit je nach Salz in einem Temperaturbereich von 278.15 K

bis maximal 328.15 K (5–55 °C) gemessen werden, welches einen großen Teil der an Bauwerken auftretenden Temperaturen abdeckt. Aufgrund der umgekehrten Proportionalität von Molalität und osmotischen Koeffizienten lieferte die Dampfdruckmessung vor allem bei hohen Konzentrationen sehr genaue Daten. Bei Konzentrationen von etwa $2 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ oder niedriger war mit der Messapparatur eine Berechnung der osmotischen Koeffizienten nur noch mit deutlich abnehmender Genauigkeit möglich, obwohl die Wasseraktivitäten unter Einbeziehung aller Fehlerquellen über den gesamten Konzentrationsbereich mit einer Genauigkeit von etwa 0.2–0.3 % gemessen werden konnten. Bei Konzentrationen von $1 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ stieg der geschätzte Fehler im osmotischen Koeffizienten auf etwa 8 %; bei $0.2 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ lag er in der Größenordnung von 50 %, so dass in diesem Konzentrationsbereich keine nutzbaren Messungen mehr durchführbar waren. Somit eigneten sich besonders Salze mit hohen Löslichkeiten für die durchgeführte Dampfdruckmessung, während bei schlecht löslichen Salzen nur der für die Berechnung der osmotischen Koeffizienten ungünstige Konzentrationsbereich übrig blieb.

In der vorliegenden Arbeit wurden für die Behandlung des Elektrolytsystems Na-K-Ca-HCOO-CH₃COO zunächst die sechs zugrundeliegenden binären Salzsysteme vermessen, um aus den gemessenen Dampfdrücken die Wasseraktivitäten und die osmotischen Koeffizienten als Eingangsgrößen für das Modell zu erhalten. Neben den eigenen Daten wurden auch unterschiedliche thermodynamischen Daten aus der Literatur, soweit sie verfügbar waren, mit eingearbeitet. Überwiegend konnten die eigenen Daten und die ausgewählten Daten aus der Literatur durch den jeweiligen Fit der Pitzer-Gleichung innerhalb ihres experimentellen Fehlers beschrieben werden. Auch die thermochemischen Daten aus der Literatur konnten in der großen Mehrzahl innerhalb ihrer experimentellen Fehler wiedergegeben werden.

Im System NaCH₃COO-H₂O konnten bis $6.4 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ eigene Daten erhalten werden. Von allen untersuchten Systemen war hier der umfangreichste Datenbestand in der Literatur vorhanden, so dass bei 298.15 K Daten bis $15 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ zur Verfügung standen. Besonders bei höheren Konzentrationen bestand eine sehr gute Übereinstimmung der eigenen Daten mit den Literaturwerten, wobei die Abweichungen vom Fit in den meisten Fällen nicht größer als 0.01–0.03 im osmotischen Koeffizienten waren. Bei KCH₃COO-H₂O konnten durch die verbesserte Löslichkeit über einen erweiterten Bereich bis $24 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ Wasseraktivitäten gemessen werden. Durch eine Erweiterung des mathematischen Modells um

zusätzliche Koeffizienten ließen sich hier sicherlich noch bessere Anpassungen als die beobachteten Abweichungen von ± 0.04 erreichen. Die zugehörigen Formiat-Systeme zeichneten sich durch eine deutlich vergrößerte Löslichkeit der Salze aus, wodurch in einem großen Konzentrationsbereich gemessen werden konnte. Im System $\text{NaHCOO-H}_2\text{O}$ wurden bis etwa $13 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ eigene Dampfdruckmessungen durchgeführt, die oberhalb von $2 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ über den gesamten Bereich der Konzentration sehr gut mit vorhandenen isopiesticen Daten übereinstimmten. Die Abweichungen der eigenen Werte zum Fit betrugen lediglich -0.01 bis 0.02 und waren sehr gleichmäßig um die Nulllinie im Residuenplot verteilt. Bei $\text{KHCOO-H}_2\text{O}$ war durch die große Löslichkeit des Salzes eine Messwertaufnahme bis $39 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ möglich, welches zu den niedrigsten Wasseraktivitäten in dieser Arbeit von ca. 0.2 führte. Bei 298.15 K konnten die Daten über den gesamten Bereich sehr gut wiedergegeben werden, wobei nur eine geringe Anzahl von Koeffizienten benötigt wurde. Bei verdünnteren Lösungen und niedrigeren Temperaturen traten Abweichungen im osmotischen Koeffizienten bis zu 0.04 auf, die sich auch bei einer Vergrößerung der Koeffizientenanzahl nicht signifikant verringerten. Bei den entsprechenden Ca-Systemen waren hingegen nur sehr geringe Salzlöslichkeiten vorhanden, so dass bei $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{-H}_2\text{O}$ bis $2 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$, bei $\text{Ca}(\text{HCOO})_2\text{-H}_2\text{O}$ nur bis $1.1 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ gemessen werden konnte. Dieses führte entsprechend der durchgeführten Fehlerrechnung zu Einschränkungen in der Genauigkeit der erhaltenen osmotischen Koeffizienten, welches sich in vergrößerten Schwankungen der erhaltenen Daten äußerte. Die Abweichungen vom Fit lagen aber auch bei diesen Systemen fast immer innerhalb des experimentellen Fehlers. Bei Verfügbarkeit von weiteren Daten bei höheren Molalitäten könnte die Behandlung dieser Salzsysteme noch deutlich erweitert werden.

Bei den Mischungen wurden die vier aus Natrium, Kalium, Formiat und Acetat zusammengesetzten ternären Systeme untersucht. Dabei wurden in Ermangelung geeigneter thermodynamischer Daten aus der Literatur die Parameterisierungen in drei der vier Systeme vollständig auf Grundlage von eigenen Messungen durchgeführt. Bei dem System $\text{K-HCOO-CH}_3\text{COO-H}_2\text{O}$ konnten bis zur Ionenstärke von $28 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ Messwerte erhalten werden, die insgesamt einen sehr regelmäßigen und schwankungsarmen Verlauf zeigten. Die Limitierungen des zugrundeliegenden binären System $\text{K-CH}_3\text{COO-H}_2\text{O}$ kamen auch im ternären System mit Abweichungen von -0.05 bis 0.03 zum Tragen. Vor allem im oberen Konzentrationsbereich konnten die Daten durch die ternäre Parameterisierung jedoch

deutlich besser wiedergegeben werden als mit einer binären Anpassung. Im System Na-HCOO-CH₃COO-H₂O wurden durch geringere Löslichkeiten bis zur Ionenstärke von 8.4 mol·kg⁻¹ Daten aufgenommen. Mit Abweichungen von lediglich ±0.02 lagen die osmotischen Koeffizienten stets innerhalb oder nahe des experimentellen Fehlers. Dabei konnte der ternäre Fit oberhalb von etwa 5 mol·kg⁻¹ die Daten deutlich besser wiedergeben als eine binäre Parameterisierung. Das System Na-K-HCOO-H₂O war bis zur Ionenstärke von 22 mol·kg⁻¹ zugänglich und konnte durch die ternäre Parameterisierung im Vergleich zu einer binären deutlich besser wiedergegeben werden. Abweichungen über dem experimentellen Fehler bei Temperaturen oberhalb von 298.15 K und höheren Ionenstärken sind vermutlich auf die eingeschränkte Datenbasis bei dem binären System Na-HCOO-H₂O zurückzuführen, nicht aber auf das Modell selbst. Im letzten untersuchten System Na-K-CH₃COO-H₂O wurde auf isopiestic Daten zurückgegriffen, die bis zu einer Ionenstärke von 3 mol·kg⁻¹ vorlagen und bei 298.15 K durch eine Parameterisierung sehr gut innerhalb des geschätzten Fehlers wiedergegeben werden konnten. Insgesamt wurden somit auch bei den ternären Systemen die zugrundeliegenden Daten in den meisten Fällen innerhalb des experimentellen Fehlers wiedergegeben. Es zeigte sich erwartungsgemäß, dass der Einfluss der ternären Parameter Φ_{ij} und ψ_{ijk} vergleichsweise gering ist, und teilweise in der Größenordnung des experimentellen Fehlers liegt.

Es bleibt festzuhalten, dass durch die Messungen und durchgeführten Anpassungen der Pitzer-Gleichungen für die wässrigen Lösungen der Formiate und Acetate von Natrium, Kalium und Calcium eine große Vielfalt thermodynamischer Eigenschaften berechnet werden kann. So sind jetzt Aktivitäten, Enthalpien und Wärmekapazitäten über einen ausgedehnten Temperatur- und Konzentrationsbereich verfügbar, der die üblichen Bedingungen in der Umgebung oder in Innenräumen abdeckt. Somit sind die untersuchten Elektrolytsysteme in diesen Bereichen umfassend charakterisiert, so dass ihr Verhalten jetzt vorhergesagt werden kann. Die Parameter aus dieser Arbeit konnten bereits erfolgreich für die Berechnung von Löslichkeiten in dem System Na-Ca-Cl-CH₃COO-H₂O verwendet werden. Die Datenbasis bildet daher eine wichtige Voraussetzung, um das Verhalten der zugrundeliegenden Salzsysteeme zu verstehen. Darauf aufbauend können für Materialien, bei denen eine Akkumulation der untersuchten Salze stattgefunden hat, optimale Umweltbedingungen hinsichtlich Temperatur und relativer Feuchte vorgegeben werden, bei denen eine weitere Kristallisation dieser Salze vermieden werden kann.

Summary

It is well known that soluble salts are a major cause of damage in weathering of porous materials. Although the underlying physico-chemical processes are not yet fully understood, it is without doubt that the crystallisation of salts in the pore spaces is the damaging incident. To determine conditions in relative humidity and temperature to prevent materials from further deterioration, it is necessary to know the behaviour of the specific electrolyte systems. It is therefore highly desirable to be able to calculate the properties of such systems. Good results for the calculation of complex electrolyte systems were achieved by application of the ion interaction model of Pitzer. However, parameters of the semi-empirical Pitzer model have to be adjusted with thermodynamic data of pure and mixed salt solutions. Especially for formates and acetates, which play an important role in the damaging processes of porous artefacts in museum show cases, there is a lack of such data. So it is necessary to acquire new thermodynamic data to calculate crystallisation properties of electrolyte systems with formates and acetates.

For this purpose a static apparatus containing a capacitive sensor was constructed to measure the water vapour pressures of electrolyte solutions. The sensor was embedded in a thermostated environment to prevent temperature fluctuations. To avoid condensation the glass and metal tubes were insulated and heated to 313 K. Through repeated measurements of pure water a calibration function was established to correct the measured values. Before a solution could be measured it must be completely degassed, which was performed through subsequent freezing and thawing under reduced pressure. With the constructed apparatus it was possible to measure water activities with high accuracy in a temperature range from 278.15 K to a maximum of 328.15 K depending on the electrolyte system, which covers the most relevant temperatures observed at buildings or inside museums. As a result of the reverse proportionality of measured osmotic coefficient and the molality the vapour pressure method yield data of high accuracy especially at high concentrations. At concentrations below $2 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ the calculated osmotic coefficients show decreasing accuracy, although the water activities could be measured over the whole concentration range with high accuracy of 0.2–0.3 %. For this reason salts with high solubilities were particularly suitable for vapour pressure measurements.

For calculation of the thermodynamic properties of the electrolyte system with the ions Na-K-Ca-HCOO-CH₃COO in a first step vapour pressures of the six binary salt systems were

measured to obtain osmotic coefficients for the adjustment of the Pitzer model. Besides data from this work data from the literature were also included. In the vast majority all reliable data could be described with the adjusted Pitzer equations within their experimental uncertainties.

In the binary system $\text{NaCH}_3\text{COO-H}_2\text{O}$ data up to a concentration of $6.4 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ could be obtained. Especially for higher concentrations there is good agreement between data from this work and data from the literature with deviations in the osmotic coefficient of 0.01–0.03. Due to the higher solubility of potassium acetate in the $\text{KCH}_3\text{COO-H}_2\text{O}$ -system water activities up to $24 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ could be measured. Unfortunately the Pitzer equations were not able to fit all data to within their experimental uncertainties, so deviations of the osmotic coefficients of ± 0.04 remained. The formate salts show higher solubilities than the acetate salts and measurements were possible to larger concentrations. In the system $\text{NaHCOO-H}_2\text{O}$ vapour pressures up to $13 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ were obtained, which were in good agreement with isopiestic data above $2 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$. Deviations of the own data from the fit were only -0.01 to 0.02. For KHCOO solutions data extend to a maximum concentration of $39 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$, being in very good agreement with the fitted equation at 298.15 K. For the more dilute solutions at lower temperatures deviations up to 0.04 in the osmotic coefficient were observed, which could not be eliminated by adjustment of the interaction parameters. The two calcium salts show quite small solubilities, thus the maximum molalities of $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ and $\text{Ca}(\text{HCOO})_2$ solutions were $2.0 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ and $1.1 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$, respectively. Therefore the experimental osmotic coefficients for these systems are of lower accuracy. In the majority the standard deviation of the fit did not exceed the expected experimental uncertainties.

For the ternary mixtures with the ions Na, K, formate and acetate three mixtures were measured in this study. For the system $\text{K-HCOO-CH}_3\text{COO}$ the highest attainable ionic strength was $28 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ and the data derived from vapour pressure measurements show a very regular behaviour. But on account of the described difficulties in the binary system $\text{KCH}_3\text{COO-H}_2\text{O}$ deviations in the same magnitude from -0.05–0.03 were also observed in the ternary system. Nevertheless, in the upper concentration range the data could be fitted much better with inclusion of the ternary interaction parameters. In the system $\text{Na-HCOO-CH}_3\text{COO-H}_2\text{O}$ due to limited solubilities water activities could only be measured to an ionic strength of $8.4 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$. With deviations of only ± 0.02 the osmotic coefficients could

be calculated within their experimental uncertainties. Especially above $5 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ data could be calculated much better including the ternary parameters. The system Na-K-HCOO-H₂O was measured up to $22 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ and osmotic coefficients could be calculated much more accurate with the ternary parameters than without. Nevertheless, calculated data below $10 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ are significantly higher than the experimental data. The deviations at higher ionic strength values and elevated temperatures were likely caused by the limited data base of the binary system NaHCOO-H₂O. For the system Na-K-CH₃COO-H₂O isopiestic data from the literature up to $3 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ were used. Overall in most cases the measured ternary data could be calculated with the fitted Pitzer equations within their experimental uncertainties. In contrary to the binary systems the ternary interaction parameters were relatively small and especially ψ_{ijk} is in the order of the experimental error.

It is concluded that the measurements and the adjustments of the Pitzer equations for aqueous solutions of formates and acetates of sodium, potassium and calcium yield a consistent set of equations of the thermodynamic properties of these systems, allowing for the calculation of activities, enthalpies and heat capacities in mixed solutions. Parameters from this work could already be used in calculations of solubilities in the quaternary system Na-Ca-Cl-CH₃COO-H₂O. The data base and the parameters obtained in this work are therefore essential for determining climatic conditions needed to prevent porous materials from further damage and to understand the behaviour of the electrolyte systems present in these materials.

9 Literatur

ACKERMANN, T.; SCHREINER, F. (1958), Molwärmen und Entropien einiger Fettsäuren und ihrer Anionen in wäßriger Lösung, *Z. Elektrochem.* **62**, 1143–1151.

ALLRED, G. C.; WOOLLEY, E. M. (1981), Heat capacities of aqueous acetic acid, sodium acetate, ammonia, and ammonium chloride at 283.15, 298.15 and 313.15 K: ΔC_p° for ionization of acetic acid and for dissociation of ammonium ion, *J. Chem. Thermodyn.* **13**, 155–164.

ARCHER, D. G. (1992), Thermodynamic properties of NaCl + H₂O system. II. Thermodynamic properties of NaCl (aq), NaCl 2H₂O (cr), and phase equilibria, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **21**, 793–821.

ARCHER, D. G. (1999), Thermodynamics properties of the KCl + H₂O System, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **28**, 1–18.

ARCHER, D. G.; WANG, P. (1990), The dielectric constant of water and Debye-Hückel limiting law slopes, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **19**, 371–411.

ARNOLD, A.; ZEHNDER, K. (1991), Monitoring wall paintings affected by soluble salts, in: CATHER, S. (ed.), *The Conservation of Wall Paintings*, Getty Conservation Institute, Los Angeles, 103–135.

ATKINS, P. W. (1999), *Physikalische Chemie*, Zweite Auflage, 1. korr. Nachdruck, VCH, Weinheim, 301–304.

BALLERAT-BUSSEROLLES, K.; FORD, T. D.; CALL, T. G.; WOOLLEY, E. M. (1999), Apparent molar volumes and heat capacities of aqueous acetic acid and sodium acetate at temperatures from T = 278.15 K to T = 393.15 K at the pressure 0.35 MPa, *J. Chem. Thermodyn.* **31**, 741–762.

BECKMANN, E. (1890), Bestimmung von Molekulargewichten nach der Siedemethode, *Z. Phys. Chem.* **6**, 437–473.

BERTHELOT, M. (1875a), Principes généraux de la thermochimie, *Ann. Chim. Phys.* [**5**] **4**, 74–131.

BERTHELOT, M. (1875b), Acides gras et chlorures acides. Stabilité des sels des acides gras en présence de l'eau et déplacements réciproques de ces acides, *Ann. Chim. Phys.* [5] **6**, 334–352.

BROKERHOF, A. W.; VAN BOMMEL, M. (1996), Deterioration of calcareous materials by acetic acid vapour: A model study, *ICOM Committee for Conservation*, 769–775.

BONNER, O. D. (1988), Osmotic and activity coefficients of the sodium salts of formic, acetic and propionic acids, *J. Sol. Chem.* **17**, 999–1002.

CALAME, P. (1898), Über die Dissociation mehrwertiger Salze, *Z. Phys. Chem.* **27**, 401–420.

CHAWLA, B.; AHLUWALIA, J. C. (1975), Enthalpies and heat capacities of dissolution of some sodium carboxylates in water and hydrophobic hydration, *J. Sol. Chem.* **4**, 383–389.

CHOU DHURY, N. R.; AHLUWALIA, J. C. (1982), Enthalpies and heat capacities of transfer of sodium carboxylates and sodium dodecylsulfate from water to aqueous tert-butyl alcohol solutions, *J. Sol. Chem.* **11**, 189–201.

CORRENS, C. W.; STEINBORN, W. (1939), Experimente zur Messung und Erklärung der sog. Kristallisationskraft, *Z. Krist.* **A 101**, 117–133.

DESNOYERS, J. E.; DE VISSER, C.; PERRON, G.; PICKER, P. (1976), Reexamination of the heat capacities obtained by flow microcalorimetry. Recommendation for the use of a chemical standard, *J. Sol. Chem.* **5**, 605–616.

DOBROKHOTOVA, Zh. V.; BEREZOVSKAYA, Yu. M.; KUBYSHKINA, E. K.; YASHCHENKO, S. N.; BURTSEV, Yu. N. (1992), Thermophysical properties of potassium acetate solutions over a wide concentration range, *Russ. J. Phys. Chem.* **66**, 597–598.

DORN, J. (2000), Unveröffentlichte Resultate.

DRUCKER, C. (1935), Salzeffecte in concentrirten Lösungen. Die Veränderung der Lösungswärme von Kaliumchlorid durch andere Elektrolyte, *Arkiv f. Kemi, Mineral. Geol.* **11A**, 1–27.

DUNNINGHAM, A. C. (1912), An exact investigation of the three component system: sodium oxide, acetic anhydride, water, *J. Chem. Soc.* **101**, 431–444.

DUTTLINGER, W.; KNÖFEL, D. (1993), Salzkristallisation und Salzschaadensmechanismen, in: SNETHLAGE, R. (Hrsg.), *Jahresberichte aus dem Forschungsprogramm Steinzerfall-Steinkonservierung Band 3 – 1991*, Ernst & Sohn, Berlin, 197–213.

EVANS, I. S. (1970), Salt crystallisation and rock weathering: a review, *Revue de geomorphologie dynamique* **19**, 153–177.

FITZHUGH, E. W.; GETTENS, R. J. (1971), Calclacite and other efflorescent salts on objects stored in wooden museum cases, in: BRILL, R. (ed.), *Science and Archaeology*, MIT Press, Cambridge, 91–102.

FRANZOSINI, P.; PLAUTZ, W. A.; WESTRUM, E. F. (1983), Thermophysics of metal alkanoates I. Heat capacities and thermodynamic properties of sodium methanoate and ethanoate, *J. Chem. Thermodyn.* **15**, 457–463.

FRICKE, R. (1929), Zum thermodynamischen Verhalten konzentrierter Lösungen, *Z. Elektrochem.* **35**, 631–640.

FRICKE, R.; HAVESTADT, L. (1927), Verdünnungsarbeiten und Verdünnungswärmen im Gebiet konzentrierter Lösungen, *Z. Elektrochem.* **33**, 441–455.

FRICKE, R.; SCHÜTZDELLER H. (1924), Untersuchungen über Hydrate in wäßriger Lösung. II. Citrat-, d-Tartrat-, Acetat- und Oxalation, *Z. Anorg. Chem.* **136**, 295–304.

GERLACH, G. T. (1887), Ueber Siedetemperaturen der Salzlösungen und Vergleiche der Erhöhung der Siedetemperaturen mit den übrigen Eigenschaften der Salzlösungen, *Z. Anal. Chem.* **26**, 413–530.

GMELINS Handbuch der anorganischen Chemie, 8. Aufl., (1938), Band 22 Hb, Verlag Chemie GmbH, Berlin, 914–919.

GOUDIE, A.; VILES, H. (1997), *Salt Weathering Hazards*, John Wiley & Sons, Chichester.

GREEN, W. F. (1908), The “melting-point” of hydrated sodium acetate: Solubility curves, *J. Phys. Chem.* **12**, 655–660.

GREENSPAN, L. (1977), Humidity fixed points of binary saturated aqueous solutions, *J. Res. Nat. Bur. Stand.* **81A**, 89–96.

GUTHRIE, F. (1876), On salt solutions and attached water, *Phil. Mag.* **[5]2**, 211–225.

HAMER, W. J.; WU, Y.-C. (1972), Osmotic coefficients and mean activity coefficients of uni-univalent electrolytes in water at 25 °C, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **1**, 1047–1099.

HARVIE, C. E.; 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 concentration at 25 °C, *Geochim. Cosmochim. Acta* **44**, 981–997.

HARVIE, C. E.; WEARE, J. H.; HARDIE, L. A.; EUGSTER, H. P. (1980), Evaporation of seawater: Calculated mineral sequences, *Science* **208**, 498–500.

JITSCHIN, W. (1999a), Vakuummeßgeräte. Teil 3, Genauigkeit und Kalibrierung. *Vakuum-Lexikon*, 6-1, Wiley-VCH. Entnommen aus: *Vakuum in der Praxis* 1990, 123–124.

JITSCHIN, W. (1999b), Gasartabhängigkeit von Vakuummeßgeräten. *Vakuum-Lexikon*, 35-1, Wiley-VCH. Entnommen aus: *Vakuum in Forschung und Praxis* 1997, 213–215.

JONES, R. A.; PRUE, J. E. (1974), Excess Gibbs energies of aqueous mixtures of sodium chloride, potassium chloride, sodium acetate, and potassium acetate at 25 °C, *J. Sol. Chem.* **3**, 585–592.

KAPUSTINSKII, A. F.; STAKHANOVA, M. S. (1958), Supersaturated solutions and their heat capacities, *Izv. Vyssh. Ucheb. Zav., Khim. Khim. Teknol.* **3**, 7–14.

KELL, G. S. (1975), Density, thermal expansivity, and compressibility of liquid water from 0° to 150°C: Correlations and tables for atmospheric pressure and saturation reviewed and expressed on 1968 temperature scale, *J. Chem. Eng. Data* **20**, 97–105.

KELL, G. S. (1977), Effects of isotopic composition, temperature, pressure, and dissolved gases on the density of liquid water, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **6**, 1109–1131.

KLOTZ, I. M.; ROSENBERG, R. M. (1972), *Chemical Thermodynamics*, 3. Edition, Benjamin-Cummings, Menlo Park, CA.

KLOTZ, I. M.; ROSENBERG, R. M. (1994), *Chemical Thermodynamics*, 5. Edition, John Wiley & Sons, Inc., New York.

LANDSBERGER, W. (1898), Ein neues Verfahren der Molekelgewichtsbestimmung nach der Siedemethode, *Z. Anorg. Chem.* **17**, 422–454.

- LE FEVRE, E. J.; NIGHTINGALE, M. R.; ROSE, J. W. (1975), The second virial coefficient of ordinary water substance: a new correlation, *J. Mech. Eng. Sci.* **17**, 243–251.
- LEGRAND, M. (1836), Bestimmung der Variationen der Löslichkeit mehrerer Salze, und über ihren Einfluss auf den Siedpunct der Auflösung, *Lieb. Ann. (Ann. d. Pharm.)* **17**, 27–37.
- MANSCH, R.; BOCK, E. (1998), Biodeterioration of natural stone with special reference to nitrifying bacteria, *Biodegrad.* **9**, 47–64.
- MARIGNAC, M. C. (1876a), Sur les chaleurs spécifiques des solutions salines, *Ann. Chim. Phys.* [5] **8**, 410–430.
- MARIGNAC, M. C. (1876b), Werte entnommen aus TIMMERMANS, J. (1960), *The physico-chemical constants of binary systems in concentrated solutions*. Vol. 3, Systems with metallic compounds, Interscience Publishers Inc., New York, 446.
- McBAIN, J. W.; LAING, M. E.; TITLEY, A. F. (1919), Colloidal Electrolytes: Soap solutions as a type, *J. Chem. Soc.* **115**, 1279–1300.
- MILLER, W. L. (1908), Indirect analysis by means of the dilatometer: The “lower hydrate” of sodium acetate, *J. Phys. Chem.* **12**, 649–654.
- MORTENSEN, H. (1933), Die „Salzsprenzung“ und ihre Bedeutung für die regional-klimatische Gliederung der Wüsten, *Petermanns geograph. Mitt.* **79**, 130–135.
- PICKERING, S. U. (1887), The influence of temperature on the heat of dissolution of salts *J. Chem. Soc.* **51**, 290–356.
- PITZER, K. S. (1973), Thermodynamics of electrolytes. I. Theoretical basis and general equations, *J. Phys. Chem.* **77**, 268–277.
- PITZER, K. S. (1975), Thermodynamics of electrolytes. V. Effects of higher-order electrostatic terms, *J. Sol. Chem.* **4**, 249–265.
- PITZER, K. S. (1991), *Activity Coefficients in Electrolyte Solutions*, PITZER, K. S. (ed.), CRC Press, Boca Raton., 75–153.
- PITZER, K. S.; MAYORGA, G. (1973), Thermodynamics of electrolytes. II. Activity and osmotic coefficients for strong electrolytes with one or both ions univalent, *J. Phys. Chem.* **77**, 2300–2308.

PLAKE, E. (1932), Verdünnungswärmen von Lösungen starker Elektrolyte und die Assoziationshypothese von NERNST, *Z. Phys. Chem.* **A162**, 257–280.

PLAKE, E. (1935), Siedepunktserhöhungen von wässrigen Lösungen starker Elektrolyte, *Z. Phys. Chem.* **A172**, 113–128.

PRICE, C. (2000), *An expert chemical model for determining the environmental conditions needed to prevent salt damage in porous materials*. Protection and conservation of the European cultural heritage. Research report No. 11.

RARD, J. A.; PLATFORD, R. F. (1991), *Activity Coefficients in Electrolyte Solutions*, PITZER, K. S. (ed.), CRC Press, Boca Raton., 209–277.

RICHARDS, T. W.; GUCKER, F. T. (1925), An improved differential method for the exact determination of specific heats of aqueous solutions; including results for various salts and organic acids, *J. Am. Chem. Soc.* **47**, 1876–1893.

RICHARDS, T. W.; GUCKER, F. T. (1929), The heats of dilution of sodium hydroxide, acetic acid and sodium acetate, and their bearing on heat capacities and heat of neutralization, *J. Am. Chem. Soc.* **51**, 712–727.

RIEDL, B.; JOLICOEUR, C. (1984), Volume and heat capacity changes upon ionization of water, acetic acid, n-propylamine, and 4-methylimidazole in water and 8 M Urea: Consequences of ionization on properties of proteins, *J. Phys. Chem.* **88**, 3348–3356.

ROBINSON, R. A. (1935), The activity coefficients of alkali nitrates, acetates and p-toluenesulfonates in aqueous solution from vapor pressure measurements, *J. Am. Chem. Soc.* **57**, 1165–1168.

ROBINSON, R. A.; WOOD, R. H.; REILLY, P. J. (1971), Calculation of excess Gibbs energies and activity coefficients from isopiestic measurements on mixtures of lithium and sodium salts, *J. Chem. Thermodyn.* **3**, 461–471.

SAUL, A.; WAGNER, W. (1987), International equations for the saturation properties of ordinary water substance, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **16**, 893–901.

SAVCHENKO, N. I.; AKHUMOV, E. I.; ZHILINA L. P. (1970), Thermochemical investigation of sodium acetate solutions in water at 18 and 25 °C, *J. Appl. Chem. USSR.* **43**, 1859–1861.

SCATCHARD, G.; PRENTISS, S. S. (1934), The freezing points of aqueous solutions: VI. Potassium, sodium and lithium formates and acetates, *J. Am. Chem. Soc.* **56**, 807–811.

SCHLAMP, A. (1894), Zur Dissociationstheorie der Lösungen, *Z. Phys. Chem.* **14**, 273–285.

STEIGER, M. (2001), Salts and Crusts, in: BRIMBLECOMBE, P. (ed.), *Air Pollution Reviews*, Imperial College Press, Vol. IV, im Druck.

STEIGER, M.; BEYER, R.; DORN, J. (2000), A thermodynamic model of the $\text{Na}^+ - \text{Ca}^{2+} - \text{Cl}^- - \text{CH}_3\text{COO}^- - \text{H}_2\text{O}$ system, in: PRICE, C. (ed.), *An expert chemical model for determining the environmental conditions needed to prevent salt damage in porous materials*. Protection and conservation of the European cultural heritage. Research report No. 11.

STEIGER, M.; DANNECKER W. (1995), Hygroskopische Eigenschaften und Kristallisationsverhalten von Salzmischen, in: SNETHLAGE, R. (Hrsg.), *Jahresberichte aus dem Forschungsprogramm Steinerfall-Steinkonservierung Band 5 – 1993*, Ernst & Sohn, Berlin, 115–128.

STEVEN, H; STEVEN, T. (1963), *Solubilities of inorganic and organic compounds*, Vol. 1 Binary Systems, Pergamon Press, Oxford, London.

SMITH, R. P. (1939), The boiling point elevation. II. Sodium chloride 0.05 to 1.0 M and 60 to 100°, *J. Am. Chem. Soc.* **61**, 500–503.

SMITH, E. R. B.; ROBINSON, R. A. (1942), The vapor pressures and osmotic coefficients of solutions of the sodium salts of a series of fatty acids at 25°C, *Trans. Faraday Soc.* **38**, 70–78.

SNELL, H.; GREYSON, J. (1970), Water structure in solutions of the sodium salts of some aliphatic acids, *J. Phys. Chem.* **74**, 2148–2152.

TAMMANN, G. (1888), Die Dampftensionen der Lösungen, *Z. Phys. Chem.* **2**, 42–47.

TENNENT, N. H.; BAIRD, T. (1985), The deterioration of mollusca collections: Identification of shell efflorescence, *Studies in Conservation* **30**, 73–85.

TENNENT, N.; TATE, J.; CANNON, L. (1993), The corrosion of lead artifacts in wooden storage cabinets, *SSCR Journal* **4**, 8–11.

TÉTREAULT, J.; SIROIS, J.; STAMATOPOULOU, E. (1998), Studies of lead corrosion in acetic acid environments, *Studies in Conservation* **43**, 17–32.

THOMSEN, J. (1905), *Systematische Durchführung Thermochemischer Untersuchungen*. Verlag von Ferdinand Enke, Stuttgart.

URBAN, F. (1932), The influence of electrolytes on the specific heat of water, *J. Phys. Chem.* **36**, 1108–1122.

WESTRUM, E. F.; CHANG, S. S.; LEVITIN, N. E. (1960), The heat capacity and thermodynamic properties of sodium formate from 5 to 350 K, *J. Phys. Chem.* **64**, 1553–1554.

ZEHNDER, K.; ARNOLD, A. (1984), Stone damage due to formate salts, *Studies in Conservation* **29**, 32–34.

ZEUNERT, A. (2000), Feuchtkontrollierte Röntgendiffraktometrie. Entwicklung und Anwendung zur Untersuchung verwitterungsrelevanter Salze und Salzsysteme, Dissertation, FB Chemie, Universität Hamburg.

10 Anhang

A: Gemessene und korrigierte Dampfdrücke und daraus berechnete Wasseraktivitäten und osmotischen Koeffizienten.

B: Benutzte Gleichungen für die Debye-Hückel Koeffizienten.

A: Gemessene und korrigierte Dampfdrücke und daraus berechnete Wasseraktivitäten und osmotischen Koeffizienten.

Tab. A-1: Dampfdrücke p_w von Natriumacetat-Lösungen mit berechneten Wasseraktivitäten a_w und osmotischen Koeffizienten ϕ .

T/K	p_w/kPa	a_w	ϕ	T/K	p_w/kPa	a_w	ϕ
$m = 0.6464 \text{ mol/kg}^{(a)}$				$m = 3.0315 \text{ mol/kg}$			
278.15	0.855	0.9799	0.871	278.15	0.768	0.8798	1.172
283.15	1.204	0.9805	0.846	283.15	1.081	0.8801	1.170
288.15	1.671	0.9800	0.869	288.15	1.501	0.8804	1.166
293.15	2.291	0.9796	0.884	293.15	2.061	0.8813	1.157
298.15	3.103	0.9793	0.897	298.15	2.791	0.8810	1.160
303.15	4.155	0.9789	0.918	303.15	3.739	0.8811	1.159
306.15	4.926	0.9789	0.918	308.15	4.956	0.8811	1.159
308.15	5.506	0.9787	0.922				
$m = 1.0183 \text{ mol/kg}^{(a)}$				$m = 4.0274 \text{ mol/kg}^{(a)}$			
278.15	0.842	0.9655	0.958	278.15	0.728	0.8346	1.246
283.15	1.187	0.9665	0.930	283.15	1.025	0.8351	1.242
288.15	1.648	0.9664	0.932	288.15	1.424	0.8353	1.241
293.15	2.260	0.9665	0.929	293.15	1.952	0.8350	1.242
298.15	3.060	0.9658	0.949	298.15	2.646	0.8353	1.240
303.15	4.099	0.9658	0.950	303.15	3.549	0.8362	1.233
306.15	4.860	0.9657	0.951	308.15	4.706	0.8367	1.229
308.15	5.434	0.9658	0.947				
$m = 1.5004 \text{ mol/kg}^{(a)}$				$m = 4.0406 \text{ mol/kg}$			
278.15	0.826	0.9471	1.005	278.15	0.724	0.8302	1.278
283.15	1.163	0.9475	0.997	283.15	1.020	0.8312	1.270
288.15	1.616	0.9478	0.992	288.15	1.418	0.8319	1.264
293.15	2.217	0.9483	0.983	293.15	1.946	0.8325	1.259
298.15	3.003	0.9477	0.993	298.15	2.639	0.8332	1.253
303.15	4.021	0.9474	1.000	303.15	3.539	0.8340	1.247
306.15	4.767	0.9472	1.003	308.15	4.695	0.8348	1.240
308.15	5.328	0.9471	1.006				
$m = 1.8564 \text{ mol/kg}$				$m = 4.8148 \text{ mol/kg}$			
278.15	0.812	0.9309	1.071	278.15	0.691	0.7916	1.347
283.15	1.144	0.9315	1.061	283.15	0.972	0.7921	1.344
288.15	1.587	0.9307	1.073	288.15	1.352	0.7932	1.336
293.15	2.176	0.9304	1.079	293.15	1.857	0.7942	1.328
298.15	2.947	0.9302	1.081	298.15	2.520	0.7957	1.318
303.15	3.949	0.9303	1.081	303.15	3.382	0.7970	1.308
308.15	5.232	0.9301	1.083	308.15	4.490	0.7984	1.298
$m = 2.2557 \text{ mol/kg}$				$m = 5.5140 \text{ mol/kg}$			
278.15	0.798	0.9145	1.099	293.15	1.775	0.7592	1.387
283.15	1.124	0.9152	1.091	298.15	2.414	0.7620	1.368
288.15	1.560	0.9151	1.091	303.15	3.242	0.7641	1.354
293.15	2.140	0.9152	1.091	308.15	4.307	0.7659	1.342
298.15	2.900	0.9154	1.088	$m = 5.8950 \text{ mol/kg}$			
303.15	3.885	0.9152	1.090	298.15	2.356	0.7437	1.394
308.15	5.148	0.9152	1.090	303.15	3.166	0.7461	1.379
				308.15	4.208	0.7484	1.365

Tab. A-1, Fortsetzung: Dampfdrücke p_w von Natriumacetat-Lösungen.

T/K	p_w/kPa	a_w	ϕ	T/K	p_w/kPa	a_w	ϕ
$m = 2.5012 \text{ mol/kg}$				$m = 6.4715 \text{ mol/kg}$			
278.15	0.788	0.9031	1.130	303.15	3.054	0.7199	1.409
283.15	1.111	0.9048	1.111	308.15	4.066	0.7231	1.390
288.15	1.543	0.9049	1.109	313.15	5.343	0.7244	1.383
293.15	2.115	0.9046	1.113				
298.15	2.867	0.9049	1.109				
303.15	3.841	0.9049	1.109				
308.15	5.089	0.9047	1.111				

(a) nicht in den Fit integriert

Tab. A-2: Dampfdrücke p_w von Kaliumacetat-Lösungen mit berechneten Wasseraktivitäten a_w und osmotischen Koeffizienten ϕ .

T/K	p_w/kPa	a_w	ϕ	T/K	p_w/kPa	a_w	ϕ
$m = 1.1330 \text{ mol/kg}^{(a)}$				$m = 10.8195 \text{ mol/kg}$			
278.15	0.840	0.9631	0.920	278.15	0.430	0.4926	1.816
283.15	1.182	0.9624	0.938	283.15	0.612	0.4984	1.786
288.15	1.640	0.9618	0.954	288.15	0.858	0.5035	1.760
293.15	2.248	0.9612	0.969	293.15	1.188	0.5082	1.736
298.15	3.044	0.9608	0.980	298.15	1.624	0.5130	1.712
303.15	4.077	0.9604	0.989	303.15	2.196	0.5178	1.688
308.15	5.401	0.9600	1.000	308.15	2.935	0.5222	1.666
$m = 1.7250 \text{ mol/kg}^{(a)}$				$m = 11.4355 \text{ mol/kg}$			
278.15	0.819	0.9383	1.024	278.15	0.413	0.4730	1.817
283.15	1.153	0.9388	1.016	283.15	0.588	0.4787	1.788
288.15	1.600	0.9384	1.023	288.15	0.825	0.4842	1.760
293.15	2.192	0.9375	1.038	293.15	1.143	0.4889	1.737
298.15	2.969	0.9372	1.043	298.15	1.564	0.4938	1.712
303.15	3.977	0.9370	1.046	303.15	2.114	0.4984	1.690
308.15	5.270	0.9367	1.052	308.15	2.827	0.5030	1.668
$m = 2.5754 \text{ mol/kg}^{(a)}$				$m = 13.3648 \text{ mol/kg}$			
278.15	0.785	0.9004	1.131	278.15	0.360	0.4125	1.839
283.15	1.106	0.9007	1.128	283.15	0.514	0.4190	1.806
288.15	1.536	0.9005	1.129	288.15	0.724	0.4249	1.777
293.15	2.104	0.9000	1.136	293.15	1.005	0.4301	1.752
298.15	2.850	0.8995	1.141	298.15	1.379	0.4357	1.726
303.15	3.818	0.8994	1.142	303.15	1.868	0.4405	1.703
308.15	5.057	0.8990	1.147	308.15	2.503	0.4454	1.679
$m = 3.5738 \text{ mol/kg}$				$m = 14.9720 \text{ mol/kg}$			
278.15	0.740	0.8482	1.279	278.15	0.322	0.3692	1.847
283.15	1.042	0.8489	1.272	283.15	0.462	0.3763	1.812
288.15	1.447	0.8488	1.273	288.15	0.651	0.3822	1.783
293.15	1.985	0.8491	1.270	293.15	0.905	0.3874	1.758
298.15	2.691	0.8495	1.267	298.15	1.245	0.3932	1.730
303.15	3.607	0.8498	1.264	303.15	1.689	0.3984	1.706
308.15	4.783	0.8503	1.259	308.15	2.267	0.4034	1.683
$m = 4.4753 \text{ mol/kg}$				$m = 16.3070 \text{ mol/kg}$			
278.15	0.699	0.8014	1.373	278.15	0.296	0.3399	1.837
283.15	0.988	0.8044	1.350	283.15	0.425	0.3466	1.803
288.15	1.372	0.8050	1.345	288.15	0.600	0.3519	1.778
293.15	1.882	0.8049	1.346	293.15	0.836	0.3579	1.749
298.15	2.554	0.8063	1.335	298.15	1.149	0.3630	1.725
303.15	3.424	0.8068	1.331	303.15	1.562	0.3683	1.700
308.15	4.544	0.8079	1.323	308.15	2.098	0.3734	1.677
$m = 6.0902 \text{ mol/kg}$				$m = 18.7731 \text{ mol/kg}$			
278.15	0.622	0.7133	1.540	293.15	0.735	0.3147	1.709
283.15	0.879	0.7160	1.523	298.15	1.012	0.3197	1.686
288.15	1.224	0.7177	1.512	303.15	1.377	0.3249	1.662
293.15	1.683	0.7201	1.497	308.15	1.852	0.3297	1.640
298.15	2.287	0.7221	1.484				
303.15	3.072	0.7241	1.471				
308.15	4.084	0.7263	1.457				

Tab. A-2, Fortsetzung: Dampfdrücke p_w von Kaliumacetat-Lösungen.

T/K	p_w/kPa	a_w	ϕ	T/K	p_w/kPa	a_w	ϕ
$m = 6.4369 \text{ mol/kg}$				$m = 20.1840 \text{ mol/kg}$			
278.15	0.607	0.6954	1.566	278.15	0.244	0.2797	1.752
283.15	0.858	0.6990	1.544	283.15	0.351	0.2857	1.723
288.15	1.196	0.7013	1.530	288.15	0.496	0.2910	1.697
293.15	1.645	0.7035	1.516	293.15	0.693	0.2965	1.672
298.15	2.236	0.7059	1.501	298.15	0.954	0.3014	1.649
303.15	3.005	0.7082	1.488	303.15	1.299	0.3063	1.627
308.15	3.994	0.7104	1.475	308.15	1.748	0.3111	1.606
$m = 7.5269 \text{ mol/kg}$				$m = 22.1907 \text{ mol/kg}$			
278.15	0.557	0.6382	1.656	278.15	0.221	0.2537	1.715
283.15	0.789	0.6431	1.628	283.15	0.317	0.2585	1.692
288.15	1.102	0.6462	1.610	288.15	0.449	0.2636	1.668
293.15	1.518	0.6494	1.592	293.15	0.627	0.2685	1.645
298.15	2.066	0.6523	1.575	298.15	0.865	0.2732	1.623
303.15	2.780	0.6554	1.558	303.15	1.177	0.2777	1.602
308.15	3.700	0.6582	1.542	308.15	1.586	0.2824	1.582
$m = 8.7238 \text{ mol/kg}$				$m = 24.1226 \text{ mol/kg}$			
278.15	0.506	0.5806	1.730	293.15	0.580	0.2484	1.602
283.15	0.720	0.5863	1.699	298.15	0.802	0.2534	1.579
288.15	1.006	0.5900	1.678	303.15	1.093	0.2579	1.559
293.15	1.388	0.5940	1.657	308.15	1.474	0.2625	1.539
298.15	1.893	0.5977	1.637				
303.15	2.551	0.6014	1.618				
308.15	3.401	0.6050	1.599				
$m = 10.0197 \text{ mol/kg}$							
278.15	0.457	0.5238	1.791				
283.15	0.650	0.5299	1.759				
288.15	0.911	0.5343	1.736				
293.15	1.260	0.5391	1.712				
298.15	1.720	0.5432	1.690				
303.15	2.323	0.5476	1.668				
308.15	3.101	0.5517	1.648				

(a) nicht in den Fit integriert

Tab. A-3: Dampfdrücke p_w von Calciumacetat-Lösungen mit berechneten Wasseraktivitäten a_w und osmotischen Koeffizienten ϕ .

T/K	p_w/kPa	a_w	ϕ	T/K	p_w/kPa	a_w	ϕ
$m = 0.5977 \text{ mol/kg}$				$m = 1.5535 \text{ mol/kg}$			
278.15	0.851	0.9750	0.783	278.15	0.815	0.9342	0.810
283.15	1.198	0.9757	0.761	283.15	1.148	0.9353	0.796
288.15	1.665	0.9766	0.732	288.15	1.596	0.9358	0.791
293.15	2.283	0.9765	0.737	293.15	2.190	0.9365	0.781
298.15	3.094	0.9765	0.736	298.15	2.969	0.9371	0.774
303.15	4.145	0.9764	0.739	303.15	3.981	0.9380	0.763
308.15	5.492	0.9761	0.748	308.15	5.279	0.9385	0.756
$m = 0.8575 \text{ mol/kg}$				$m = 1.8436 \text{ mol/kg}$			
278.15	0.841	0.9638	0.796	278.15	0.803	0.9208	0.828
283.15	1.185	0.9647	0.775	283.15	1.131	0.9215	0.821
288.15	1.645	0.9649	0.770	288.15	1.573	0.9226	0.809
293.15	2.257	0.9652	0.764	293.15	2.159	0.9234	0.800
298.15	3.059	0.9655	0.759	298.15	2.930	0.9247	0.786
303.15	4.099	0.9657	0.753	303.15	3.930	0.9258	0.773
308.15	5.432	0.9655	0.758	308.15	5.212	0.9266	0.765
$m = 1.0280 \text{ mol/kg}$				$m = 2.0148 \text{ mol/kg}$			
278.15	0.834	0.9561	0.807	278.15	0.797	0.9135	0.831
283.15	1.176	0.9577	0.779	283.15	1.122	0.9138	0.827
288.15	1.633	0.9576	0.780	288.15	1.560	0.9147	0.819
293.15	2.240	0.9579	0.775	293.15	2.142	0.9161	0.805
298.15	3.036	0.9583	0.766	298.15	2.906	0.9173	0.793
303.15	4.069	0.9587	0.759	303.15	3.899	0.9185	0.781
308.15	5.395	0.9589	0.755	308.15	5.174	0.9197	0.768
$m = 1.2535 \text{ mol/kg}$							
278.15	0.825	0.9454	0.829				
283.15	1.163	0.9469	0.806				
288.15	1.616	0.9477	0.793				
293.15	2.217	0.9482	0.785				
298.15	3.006	0.9487	0.778				
303.15	4.030	0.9494	0.767				
308.15	5.343	0.9498	0.761				

Tab. A-4: Dampfdrücke p_w von Natriumformiat-Lösungen mit berechneten Wasseraktivitäten a_w und osmotischen Koeffizienten ϕ .

T/K	p_w/kPa	a_w	ϕ	T/K	p_w/kPa	a_w	ϕ
$m = 0.5351 \text{ mol/kg}^{(a)}$				$m = 6.6365 \text{ mol/kg}$			
278.15	0.858	0.9840	0.837	278.15	0.667	0.7647	1.122
283.15	1.209	0.9846	0.805	283.15	0.939	0.7646	1.122
288.15	1.678	0.9841	0.830	288.15	1.305	0.7653	1.118
293.15	2.302	0.9844	0.817	293.15	1.790	0.7657	1.116
298.15	3.118	0.9841	0.830	298.15	2.427	0.7662	1.114
303.15	4.177	0.9840	0.838	303.15	3.255	0.7672	1.108
308.15	5.534	0.9836	0.859	308.15	4.318	0.7678	1.105
$m = 1.0901 \text{ mol/kg}$				$m = 7.0478 \text{ mol/kg}^{(a)}$			
278.15	0.841	0.9641	0.932	278.15	0.658	0.7539	1.113
283.15	1.185	0.9647	0.915	283.15	0.926	0.7542	1.111
288.15	1.645	0.9646	0.917	288.15	1.284	0.7534	1.115
293.15	2.255	0.9644	0.924	293.15	1.763	0.7543	1.111
298.15	3.056	0.9645	0.920	298.15	2.393	0.7554	1.105
303.15	4.094	0.9645	0.921	303.15	3.207	0.7557	1.103
308.15	5.424	0.9641	0.931	308.15	4.255	0.7567	1.098
$m = 1.9928 \text{ mol/kg}$				$m = 8.0738 \text{ mol/kg}$			
278.15	0.815	0.9338	0.955	283.15	0.879	0.7161	1.148
283.15	1.148	0.9347	0.940	288.15	1.222	0.7171	1.143
288.15	1.592	0.9338	0.954	293.15	1.680	0.7185	1.136
293.15	2.183	0.9335	0.958	298.15	2.280	0.7198	1.130
298.15	2.957	0.9332	0.962	303.15	3.059	0.7210	1.124
303.15	3.960	0.9331	0.965	308.15	4.062	0.7225	1.117
308.15	5.248	0.9329	0.967				
$m = 2.7865 \text{ mol/kg}$				$m = 9.7921 \text{ mol/kg}$			
278.15	0.792	0.9074	0.968	288.15	1.136	0.6663	1.151
283.15	1.114	0.9070	0.972	293.15	1.561	0.6679	1.144
288.15	1.545	0.9064	0.979	298.15	2.121	0.6696	1.137
293.15	2.118	0.9059	0.984	303.15	2.849	0.6715	1.129
298.15	2.868	0.9054	0.990	308.15	3.786	0.6734	1.121
303.15	3.841	0.9050	0.994				
308.15	5.088	0.9045	1.000				
$m = 3.4499 \text{ mol/kg}$				$m = 9.8008 \text{ mol/kg}$			
278.15	0.769	0.8812	1.018	288.15	1.128	0.6617	1.170
283.15	1.082	0.8809	1.020	293.15	1.552	0.6641	1.159
288.15	1.502	0.8812	1.018	298.15	2.110	0.6661	1.150
293.15	2.059	0.8807	1.022	303.15	2.835	0.6683	1.141
298.15	2.790	0.8806	1.023	308.15	3.771	0.6707	1.131
303.15	3.736	0.8803	1.026				
308.15	4.951	0.8802	1.027				
$m = 3.6396 \text{ mol/kg}$				$m = 10.8369 \text{ mol/kg}$			
278.15	0.763	0.8745	1.022	293.15	1.489	0.6370	1.155
283.15	1.074	0.8747	1.021	298.15	2.024	0.6392	1.146
288.15	1.491	0.8745	1.023	303.15	2.721	0.6414	1.137
293.15	2.044	0.8744	1.024	308.15	3.619	0.6437	1.128
298.15	2.769	0.8742	1.026				
303.15	3.709	0.8739	1.028				
308.15	4.914	0.8737	1.030				

Tab. A-4, Fortsetzung: Dampfdrücke p_w von Natriumformiat-Lösungen.

T/K	p_w/kPa	a_w	ϕ	T/K	p_w/kPa	a_w	ϕ
$m = 4.4844 \text{ mol/kg}$				$m = 11.7914 \text{ mol/kg}$			
278.15	0.736	0.8432	1.055	293.15	1.431	0.6124	1.154
283.15	1.035	0.8430	1.057	298.15	1.945	0.6143	1.147
288.15	1.437	0.8428	1.058	303.15	2.619	0.6174	1.135
293.15	1.971	0.8429	1.058	308.15	3.487	0.6202	1.124
298.15	2.670	0.8428	1.058				
303.15	3.576	0.8426	1.060				
308.15	4.740	0.8428	1.058				
$m = 5.6153 \text{ mol/kg}$				$m = 12.9102 \text{ mol/kg}$			
278.15	0.700	0.8025	1.088	298.15	1.867	0.5895	1.136
283.15	0.986	0.8028	1.085	303.15	2.515	0.5929	1.124
288.15	1.368	0.8025	1.087	308.15	3.350	0.5959	1.113
293.15	1.877	0.8029	1.085	313.15	4.408	0.5978	1.106
298.15	2.544	0.8031	1.084				
303.15	3.407	0.8030	1.085				
308.15	4.517	0.8032	1.083				

(a) nicht in den Fit integriert.

Tab. A-5: Dampfdrücke p_w von Kaliumformiat-Lösungen mit berechneten Wasseraktivitäten a_w und osmotischen Koeffizienten ϕ .

T/K	p_w/kPa	a_w	ϕ	T/K	p_w/kPa	a_w	ϕ
$m = 1.0298 \text{ mol/kg}^{(a)}$				$m = 1.8532 \text{ mol/kg}$			
278.15	0.843	0.9665	0.918	278.15	0.817	0.9362	0.988
283.15	1.187	0.9664	0.921	283.15	1.150	0.9364	0.983
288.15	1.648	0.9665	0.917	288.15	1.596	0.9360	0.991
293.15	2.259	0.9660	0.933	293.15	2.188	0.9355	0.998
298.15	3.060	0.9659	0.935	298.15	2.964	0.9354	1.000
303.15	4.099	0.9656	0.943	303.15	3.970	0.9352	1.003
308.15	5.430	0.9652	0.955	308.15	5.260	0.9350	1.007
$m = 2.6635 \text{ mol/kg}$				$m = 3.3345 \text{ mol/kg}$			
278.15	0.789	0.9042	1.049	278.15	0.766	0.8776	1.087
283.15	1.111	0.9050	1.041	283.15	1.077	0.8773	1.090
288.15	1.543	0.9049	1.041	288.15	1.495	0.8769	1.094
293.15	2.115	0.9047	1.044	293.15	2.050	0.8766	1.096
298.15	2.865	0.9044	1.047	298.15	2.777	0.8766	1.096
303.15	3.839	0.9044	1.047	303.15	3.720	0.8765	1.097
308.15	5.086	0.9041	1.050	308.15	4.929	0.8764	1.098
$m = 4.5918 \text{ mol/kg}$				$m = 4.8215 \text{ mol/kg}$			
278.15	0.719	0.8241	1.169	278.15	0.709	0.8123	1.196
283.15	1.011	0.8237	1.172	283.15	1.000	0.8141	1.184
288.15	1.404	0.8235	1.174	288.15	1.389	0.8147	1.179
293.15	1.926	0.8236	1.173	293.15	1.905	0.8149	1.178
298.15	2.609	0.8237	1.172	298.15	2.582	0.8151	1.177
303.15	3.495	0.8236	1.173	303.15	3.459	0.8151	1.177
308.15	4.634	0.8239	1.171	308.15	4.585	0.8153	1.176
$m = 5.5182 \text{ mol/kg}$				$m = 6.8204 \text{ mol/kg}$			
278.15	0.684	0.7845	1.221	278.15	0.635	0.7284	1.290
283.15	0.963	0.7847	1.219	283.15	0.896	0.7298	1.282
288.15	1.338	0.7847	1.220	288.15	1.245	0.7305	1.278
293.15	1.835	0.7848	1.219	293.15	1.709	0.7311	1.274
298.15	2.487	0.7853	1.216	298.15	2.318	0.7317	1.271
303.15	3.333	0.7854	1.215	303.15	3.108	0.7324	1.267
308.15	4.418	0.7856	1.214	308.15	4.122	0.7330	1.264
$m = 7.6488 \text{ mol/kg}$				$m = 8.3137 \text{ mol/kg}$			
278.15	0.606	0.6948	1.321	278.15	0.583	0.6683	1.345
283.15	0.855	0.6963	1.314	283.15	0.824	0.6715	1.330
288.15	1.188	0.6971	1.309	288.15	1.145	0.6719	1.327
293.15	1.632	0.6980	1.305	293.15	1.573	0.6730	1.322
298.15	2.213	0.6988	1.301	298.15	2.135	0.6742	1.316
303.15	2.969	0.6998	1.295	303.15	2.865	0.6754	1.310
308.15	3.940	0.7007	1.291	308.15	3.802	0.6763	1.306
$m = 8.9350 \text{ mol/kg}$				$m = 10.1753 \text{ mol/kg}$			
278.15	0.563	0.6457	1.359	278.15	0.525	0.6015	1.387
283.15	0.796	0.6482	1.347	283.15	0.741	0.6040	1.375
288.15	1.107	0.6491	1.342	288.15	1.032	0.6056	1.368
293.15	1.521	0.6507	1.335	293.15	1.419	0.6070	1.362
298.15	2.065	0.6519	1.329	298.15	1.927	0.6085	1.355
303.15	2.770	0.6530	1.324	303.15	2.587	0.6099	1.349
308.15	3.676	0.6539	1.319	308.15	3.435	0.6111	1.343
				313.15	4.507	0.6112	1.343

Tab. A-5, Fortsetzung: Dampfdrücke p_w von Kaliumformiat-Lösungen.

T/K	p_w/kPa	a_w	ϕ	T/K	p_w/kPa	a_w	ϕ
$m = 11.7645 \text{ mol/kg}$				$m = 13.3719 \text{ mol/kg}$			
278.15	0.480	0.5502	1.409	278.15	0.440	0.5041	1.422
283.15	0.679	0.5530	1.398	283.15	0.623	0.5079	1.406
288.15	0.946	0.5549	1.389	288.15	0.868	0.5094	1.400
293.15	1.302	0.5569	1.381	293.15	1.196	0.5116	1.391
298.15	1.769	0.5587	1.373	298.15	1.627	0.5137	1.383
303.15	2.377	0.5605	1.366	303.15	2.187	0.5157	1.374
308.15	3.161	0.5624	1.358	308.15	2.910	0.5178	1.366
				313.15	3.825	0.5189	1.361
$m = 14.3246 \text{ mol/kg}$				$m = 15.9099 \text{ mol/kg}$			
278.15	0.418	0.4793	1.425	278.15	0.386	0.4430	1.420
283.15	0.592	0.4825	1.412	283.15	0.547	0.4456	1.410
288.15	0.828	0.4857	1.399	288.15	0.763	0.4479	1.401
293.15	1.140	0.4878	1.391	293.15	1.051	0.4498	1.394
298.15	1.552	0.4902	1.381	298.15	1.431	0.4520	1.385
303.15	2.088	0.4923	1.373	303.15	1.926	0.4541	1.377
308.15	2.779	0.4945	1.364	308.15	2.564	0.4563	1.369
313.15	3.652	0.4955	1.360	313.15	3.374	0.4577	1.363
318.15	4.755	0.4966	1.356	318.15	4.395	0.4591	1.358
$m = 17.8747 \text{ mol/kg}$				$m = 18.3619 \text{ mol/kg}$			
278.15	0.350	0.4010	1.419	278.15	0.344	0.3942	1.407
283.15	0.497	0.4046	1.405	283.15	0.487	0.3971	1.396
288.15	0.695	0.4078	1.393	288.15	0.682	0.4002	1.384
293.15	0.959	0.4103	1.383	293.15	0.941	0.4025	1.376
298.15	1.307	0.4129	1.373	298.15	1.283	0.4053	1.365
303.15	1.761	0.4152	1.365	303.15	1.728	0.4076	1.357
308.15	2.347	0.4176	1.356	308.15	2.305	0.4101	1.347
313.15	3.089	0.4192	1.350	313.15	3.034	0.4117	1.341
318.15	4.027	0.4208	1.344	318.15	3.957	0.4134	1.335
$m = 20.4687 \text{ mol/kg}$				$m = 22.0046 \text{ mol/kg}$			
278.15	0.311	0.3569	1.397	278.15	0.293	0.3355	1.378
283.15	0.443	0.3610	1.381	283.15	0.416	0.3386	1.366
288.15	0.621	0.3643	1.369	288.15	0.582	0.3416	1.355
293.15	0.857	0.3668	1.360	293.15	0.805	0.3445	1.344
298.15	1.169	0.3693	1.351	298.15	1.099	0.3470	1.335
303.15	1.577	0.3719	1.341	303.15	1.482	0.3496	1.326
308.15	2.102	0.3741	1.333	308.15	1.978	0.3521	1.317
313.15	2.769	0.3758	1.327	313.15	2.608	0.3539	1.310
318.15	3.612	0.3774	1.321	318.15	3.403	0.3556	1.304
323.15	4.669	0.3791	1.315				
$m = 24.2114 \text{ mol/kg}$				$m = 24.9954 \text{ mol/kg}$			
278.15	0.268	0.3070	1.354	278.15	0.259	0.2968	1.349
283.15	0.381	0.3107	1.340	283.15	0.369	0.3008	1.334
288.15	0.535	0.3137	1.329	288.15	0.518	0.3041	1.322
293.15	0.740	0.3166	1.318	293.15	0.718	0.3071	1.311
298.15	1.010	0.3192	1.309	298.15	0.980	0.3094	1.302
303.15	1.365	0.3219	1.300	303.15	1.323	0.3121	1.293
308.15	1.821	0.3241	1.292	308.15	1.766	0.3143	1.285
313.15	2.402	0.3260	1.285	313.15	2.330	0.3162	1.279
318.15	3.136	0.3278	1.279	318.15	3.043	0.3180	1.272
323.15	4.058	0.3296	1.272	323.15	3.940	0.3200	1.265

Tab. A-5, Fortsetzung: Dampfdrücke p_w von Kaliumformiat-Lösungen.

T/K	p_w/kPa	a_w	ϕ	T/K	p_w/kPa	a_w	ϕ
$m = 26.7714 \text{ mol/kg}$				$m = 29.3345 \text{ mol/kg}$			
278.15	0.240	0.2752	1.338	278.15	0.222	0.2545	1.295
283.15	0.343	0.2795	1.321	283.15	0.317	0.2584	1.280
288.15	0.482	0.2827	1.310	288.15	0.445	0.2614	1.269
293.15	0.668	0.2858	1.298	293.15	0.617	0.2642	1.259
298.15	0.913	0.2883	1.289	298.15	0.844	0.2668	1.250
303.15	1.233	0.2909	1.280	303.15	1.141	0.2692	1.242
308.15	1.648	0.2934	1.271	308.15	1.527	0.2718	1.232
313.15	2.175	0.2952	1.265	313.15	2.016	0.2736	1.226
318.15	2.842	0.2970	1.259	318.15	2.635	0.2754	1.220
323.15	3.680	0.2989	1.252	323.15	3.414	0.2773	1.213
$m = 29.8180 \text{ mol/kg}$				$m = 30.5294 \text{ mol/kg}$			
278.15	0.217	0.2486	1.296	278.15	0.212	0.2432	1.285
283.15	0.311	0.2532	1.279	283.15	0.303	0.2466	1.273
288.15	0.437	0.2563	1.267	288.15	0.426	0.2499	1.261
293.15	0.606	0.2592	1.257	293.15	0.590	0.2527	1.250
298.15	0.829	0.2619	1.247	298.15	0.808	0.2553	1.241
303.15	1.121	0.2643	1.238	303.15	1.092	0.2576	1.233
308.15	1.500	0.2670	1.229	308.15	1.461	0.2600	1.225
313.15	1.980	0.2687	1.223	313.15	1.929	0.2619	1.218
318.15	2.590	0.2707	1.216	318.15	2.522	0.2636	1.212
323.15	3.355	0.2726	1.210	323.15	3.267	0.2654	1.206
$m = 33.4577 \text{ mol/kg}$				$m = 33.7971 \text{ mol/kg}$			
278.15	0.193	0.2219	1.249	288.15	0.381	0.2233	1.231
283.15	0.277	0.2257	1.235	293.15	0.528	0.2260	1.221
288.15	0.391	0.2295	1.221	298.15	0.724	0.2287	1.212
293.15	0.542	0.2321	1.211	303.15	0.980	0.2311	1.203
298.15	0.743	0.2348	1.202	308.15	1.311	0.2333	1.195
303.15	1.005	0.2372	1.194	313.15	1.732	0.2351	1.189
308.15	1.345	0.2395	1.185	318.15	2.267	0.2369	1.183
313.15	1.777	0.2412	1.180	323.15	2.939	0.2388	1.176
318.15	2.325	0.2430	1.174				
323.15	3.014	0.2448	1.167				
$m = 34.1480 \text{ mol/kg}$				$m = 38.7642 \text{ mol/kg}$			
288.15	0.381	0.2239	1.216	303.15	0.878	0.2072	1.127
293.15	0.530	0.2269	1.205	308.15	1.172	0.2088	1.122
298.15	0.726	0.2293	1.197	313.15	1.551	0.2106	1.115
303.15	0.983	0.2318	1.188	318.15	2.030	0.2123	1.110
308.15	1.315	0.2341	1.180	323.15	2.634	0.2140	1.104
313.15	1.736	0.2357	1.175				
318.15	2.272	0.2375	1.168				
323.15	2.946	0.2393	1.162				

(a) nicht in den Fit integriert.

Tab. A-6: Dampfdrücke p_w von Calciumformiat-Lösungen mit berechneten Wasseraktivitäten a_w und osmotischen Koeffizienten ϕ .

T/K	p_w/kPa	a_w	ϕ	T/K	p_w/kPa	a_w	ϕ
$m = 0.2604 \text{ mol/kg}^{(a)}$				$m = 0.8065 \text{ mol/kg}$			
278.15	0.866	0.9921	0.562	278.15	0.848	0.9722	0.647
283.15	1.220	0.9937	0.451	283.15	1.194	0.9725	0.641
288.15	1.695	0.9938	0.445	288.15	1.658	0.9724	0.643
293.15	2.323	0.9935	0.467	293.15	2.274	0.9727	0.636
298.15	3.147	0.9932	0.488	298.15	3.080	0.9722	0.647
303.15	4.213	0.9924	0.541	303.15	4.126	0.9719	0.653
308.15	5.579	0.9917	0.593	308.15	5.466	0.9716	0.661
$m = 0.3077 \text{ mol/kg}^{(a)}$				$m = 0.9676 \text{ mol/kg}$			
278.15	0.863	0.9895	0.635	278.15	0.843	0.9665	0.651
283.15	1.216	0.9905	0.573	283.15	1.187	0.9670	0.642
288.15	1.689	0.9903	0.588	288.15	1.649	0.9670	0.641
293.15	2.315	0.9899	0.611	293.15	2.260	0.9665	0.652
298.15	3.136	0.9897	0.622	298.15	3.062	0.9665	0.652
303.15	4.199	0.9892	0.653	303.15	4.102	0.9663	0.656
308.15	5.562	0.9886	0.691	308.15	5.435	0.9660	0.661
$m = 0.5438 \text{ mol/kg}$				$m = 1.1231 \text{ mol/kg}$			
278.15	0.856	0.9808	0.658	278.15	0.836	0.9583	0.702
283.15	1.204	0.9805	0.671	283.15	1.178	0.9590	0.689
288.15	1.673	0.9810	0.653	288.15	1.637	0.9600	0.672
293.15	2.294	0.9808	0.659	293.15	2.245	0.9601	0.671
298.15	3.108	0.9807	0.662	298.15	3.042	0.9602	0.670
303.15	4.162	0.9804	0.675	303.15	4.076	0.9603	0.668
308.15	5.513	0.9800	0.689	308.15	5.402	0.9602	0.669
$m = 0.5829 \text{ mol/kg}^{(a)}$				$m = 1.1357 \text{ mol/kg}$			
278.15	0.858	0.9833	0.533	278.15	0.839	0.9616	0.638
283.15	1.207	0.9831	0.539	283.15	1.181	0.9619	0.632
288.15	1.675	0.9822	0.569	288.15	1.639	0.9611	0.646
293.15	2.297	0.9823	0.567	293.15	2.247	0.9609	0.650
298.15	3.110	0.9815	0.593	298.15	3.044	0.9608	0.652
303.15	4.163	0.9808	0.617	303.15	4.077	0.9605	0.656
308.15	5.514	0.9801	0.639	308.15	5.402	0.9601	0.663

(a) nicht in den Fit integriert.

Tab. A-7: Dampfdrücke p_w von Kaliumformiat/Kaliumacetat-Lösungen mit berechneten Wasseraktivitäten a_w und osmotischen Koeffizienten ϕ bei verschiedenen Ionenstärken I . molarer Anteil $x(\text{KOFo}) = 0.4897$, $x(\text{KOAc}) = 0.5103$.

T/K	p_w/kPa	a_w	ϕ	T/K	p_w/kPa	a_w	ϕ
$I = 1.9255 \text{ mol/kg}$				$I = 3.5769 \text{ mol/kg}$			
278.15	0.812	0.9309	1.032	278.15	0.748	0.8578	1.190
283.15	1.143	0.9312	1.027	283.15	1.054	0.8584	1.185
288.15	1.587	0.9308	1.033	288.15	1.465	0.8591	1.178
293.15	2.177	0.9310	1.030	293.15	2.009	0.8591	1.179
298.15	2.949	0.9307	1.035	298.15	2.723	0.8596	1.174
303.15	3.950	0.9306	1.036	303.15	3.648	0.8596	1.174
308.15	5.233	0.9303	1.041	308.15	4.838	0.8602	1.169
$I = 5.6102 \text{ mol/kg}$				$I = 6.4264 \text{ mol/kg}$			
278.15	0.662	0.7588	1.366	278.15	0.628	0.7204	1.416
283.15	0.935	0.7613	1.349	283.15	0.888	0.7235	1.398
288.15	1.301	0.7631	1.337	288.15	1.235	0.7246	1.392
293.15	1.786	0.7639	1.332	293.15	1.697	0.7258	1.384
298.15	2.423	0.7649	1.326	298.15	2.303	0.7271	1.376
303.15	3.249	0.7658	1.320	303.15	3.090	0.7282	1.370
308.15	4.311	0.7667	1.314	308.15	4.102	0.7295	1.362
$I = 7.6620 \text{ mol/kg}$				$I = 9.1576 \text{ mol/kg}$			
278.15	0.579	0.6635	1.486	278.15	0.521	0.5975	1.561
283.15	0.819	0.6670	1.467	283.15	0.738	0.6015	1.541
288.15	1.139	0.6684	1.459	288.15	1.030	0.6041	1.528
293.15	1.568	0.6707	1.447	293.15	1.418	0.6068	1.514
298.15	2.130	0.6725	1.437	298.15	1.930	0.6096	1.500
303.15	2.861	0.6744	1.427	303.15	2.596	0.6121	1.488
308.15	3.802	0.6762	1.417	308.15	3.455	0.6147	1.475
313.15	4.990	0.6766	1.415	313.15	4.542	0.6160	1.468
				318.15	5.907	0.6167	1.465
$I = 11.1212 \text{ mol/kg}$				$I = 12.9351 \text{ mol/kg}$			
278.15	0.456	0.5232	1.616	278.15	0.408	0.4673	1.632
283.15	0.648	0.5277	1.595	283.15	0.579	0.4716	1.613
288.15	0.906	0.5313	1.578	288.15	0.810	0.4753	1.596
293.15	1.250	0.5347	1.562	293.15	1.120	0.4790	1.579
298.15	1.703	0.5378	1.548	298.15	1.528	0.4825	1.564
303.15	2.295	0.5412	1.532	303.15	2.062	0.4861	1.548
308.15	3.059	0.5442	1.518	308.15	2.752	0.4897	1.532
313.15	4.028	0.5463	1.509	313.15	3.626	0.4919	1.522
318.15	5.248	0.5481	1.501	318.15	4.734	0.4944	1.511
$I = 14.8797 \text{ mol/kg}$				$I = 16.6526 \text{ mol/kg}$			
278.15	0.360	0.4132	1.649	278.15	0.325	0.3729	1.644
283.15	0.514	0.4184	1.625	283.15	0.464	0.3777	1.623
288.15	0.720	0.4225	1.607	288.15	0.652	0.3826	1.601
293.15	0.996	0.4263	1.590	293.15	0.903	0.3866	1.584
298.15	1.363	0.4304	1.572	298.15	1.237	0.3906	1.567
303.15	1.839	0.4338	1.558	303.15	1.672	0.3944	1.551
308.15	2.458	0.4375	1.542	308.15	2.238	0.3983	1.534
313.15	3.246	0.4405	1.529	313.15	2.958	0.4014	1.521
318.15	4.242	0.4431	1.518	318.15	3.869	0.4042	1.510

Tab. A-7, Fortsetzung: Dampfdrücke p_w von Kaliumformiat/Kaliumacetat-Lösungen. Molarer Anteil $x(\text{KOFo}) = 0.4897$, $x(\text{KOAc}) = 0.5103$.

T/K	p_w/kPa	a_w	ϕ	T/K	p_w/kPa	a_w	ϕ
$I = 18.6684 \text{ mol/kg}$				$I = 18.7941 \text{ mol/kg}$			
278.15	0.293	0.3361	1.621	278.15	0.291	0.3337	1.621
283.15	0.418	0.3406	1.601	283.15	0.416	0.3392	1.596
288.15	0.588	0.3450	1.582	288.15	0.585	0.3434	1.578
293.15	0.816	0.3494	1.563	293.15	0.813	0.3479	1.559
298.15	1.119	0.3534	1.546	298.15	1.114	0.3518	1.543
303.15	1.514	0.3571	1.531	303.15	1.508	0.3557	1.527
308.15	2.028	0.3609	1.515	308.15	2.020	0.3596	1.510
313.15	2.683	0.3641	1.502	313.15	2.672	0.3626	1.498
318.15	3.513	0.3671	1.490	318.15	3.499	0.3657	1.486
323.15	4.558	0.3701	1.478	323.15	4.539	0.3686	1.474
$I = 21.5969 \text{ mol/kg}$				$I = 24.2683 \text{ mol/kg}$			
278.15	0.255	0.2919	1.582	278.15	0.227	0.2606	1.538
283.15	0.364	0.2967	1.561	283.15	0.325	0.2651	1.518
288.15	0.513	0.3012	1.542	288.15	0.459	0.2691	1.501
293.15	0.713	0.3053	1.525	293.15	0.639	0.2733	1.483
298.15	0.979	0.3094	1.508	298.15	0.877	0.2769	1.468
303.15	1.327	0.3131	1.492	303.15	1.189	0.2805	1.454
308.15	1.780	0.3168	1.477	308.15	1.596	0.2842	1.439
313.15	2.356	0.3198	1.465	313.15	2.117	0.2874	1.426
318.15	3.089	0.3228	1.453	318.15	2.778	0.2903	1.414
323.15	4.012	0.3259	1.441	323.15	3.610	0.2933	1.403
				328.15	4.652	0.2963	1.391
$I = 24.9604 \text{ mol/kg}^{(a)}$				$I = 27.7277 \text{ mol/kg}$			
278.15	0.235	0.2697	1.457	278.15	0.198	0.2273	1.483
283.15	0.336	0.2736	1.441	283.15	0.284	0.2314	1.465
288.15	0.472	0.2770	1.427	288.15	0.401	0.2353	1.448
293.15	0.655	0.2804	1.414	293.15	0.558	0.2390	1.433
298.15	0.898	0.2838	1.401	298.15	0.769	0.2428	1.417
303.15	1.216	0.2868	1.389	303.15	1.043	0.2460	1.404
308.15	1.629	0.2900	1.377	308.15	1.401	0.2495	1.390
313.15	2.154	0.2923	1.368	313.15	1.859	0.2524	1.378
318.15	2.819	0.2946	1.359	318.15	2.441	0.2552	1.367
323.15	3.658	0.2971	1.350	323.15	3.178	0.2581	1.356
328.15	4.704	0.32996	1.340	328.15	4.099	0.2611	1.344

(a) nicht in den Fit integriert.

Tab. A-8: Dampfdrücke p_w von Natriumformiat/Natriumacetat-Lösungen mit berechneten Wasseraktivitäten a_w und osmotischen Koeffizienten ϕ bei verschiedenen Ionenstärken I . Molarer Anteil $x(\text{NaOfo}) = 0.4954$, $x(\text{NaOAc}) = 0.5046$.

T/K	p_w/kPa	a_w	ϕ	T/K	p_w/kPa	a_w	ϕ
$I = 1.1740 \text{ mol/kg}^{(a)}$				$I = 5.9534 \text{ mol/kg}$			
278.15	0.841	0.9636	0.877	278.15	0.660	0.7568	1.299
283.15	1.183	0.9632	0.887	283.15	0.930	0.7578	1.293
288.15	1.643	0.9637	0.874	288.15	1.295	0.7598	1.281
293.15	2.252	0.9631	0.888	293.15	1.778	0.7605	1.276
298.15	3.051	0.9628	0.896	298.15	2.414	0.7620	1.267
303.15	4.086	0.9627	0.900	303.15	3.240	0.7635	1.258
308.15	5.413	0.9621	0.912	308.15	4.301	0.7648	1.250
$I = 1.7605 \text{ mol/kg}^{(a)}$				$I = 6.2277 \text{ mol/kg}$			
278.15	0.821	0.9409	0.961	278.15	0.649	0.7435	1.321
283.15	1.155	0.9408	0.962	283.15	0.915	0.7451	1.311
288.15	1.604	0.9409	0.960	288.15	1.273	0.7465	1.303
293.15	2.199	0.9406	0.965	293.15	1.749	0.7479	1.294
298.15	2.979	0.9403	0.970	298.15	2.374	0.7495	1.285
303.15	3.991	0.9403	0.971	303.15	3.187	0.7510	1.276
308.15	5.287	0.9398	0.978	308.15	4.232	0.7526	1.267
$I = 2.7131 \text{ mol/kg}$				$I = 7.4249 \text{ mol/kg}$			
278.15	0.786	0.9007	1.070	288.15	1.180	0.6924	1.374
283.15	1.107	0.9014	1.062	293.15	1.625	0.6951	1.359
288.15	1.537	0.9016	1.060	298.15	2.210	0.6976	1.346
293.15	2.108	0.9014	1.062	303.15	2.970	0.7000	1.333
298.15	2.855	0.9013	1.064	308.15	3.949	0.7024	1.320
303.15	3.826	0.9013	1.063	313.15	5.190	0.7037	1.314
308.15	5.069	0.9012	1.064				
$I = 3.4877 \text{ mol/kg}$				$I = 8.4373 \text{ mol/kg}$			
278.15	0.758	0.8686	1.121	298.15	2.088	0.6594	1.370
283.15	1.067	0.8688	1.119	303.15	2.811	0.6626	1.354
288.15	1.481	0.8688	1.119	308.15	3.744	0.6660	1.337
293.15	2.031	0.8687	1.120	313.15	4.924	0.6677	1.329
298.15	2.751	0.8685	1.122				
303.15	3.686	0.8695	1.121				
308.15	4.886	0.8688	1.120				
$I = 4.7365 \text{ mol/kg}$							
278.15	0.708	0.8114	1.224				
283.15	0.998	0.8129	1.214				
288.15	1.387	0.8135	1.210				
293.15	1.904	0.8144	1.203				
298.15	2.581	0.8147	1.201				
303.15	3.460	0.8154	1.196				
308.15	4.590	0.8162	1.190				

(a) nicht in den Fit integriert.

Tab. A-9: Dampfdrücke p_w von Natriumformiat/Kaliumformiat-Lösungen mit berechneten Wasseraktivitäten a_w und osmotischen Koeffizienten ϕ bei verschiedenen Ionenstärken I . Molarer Anteil $x(\text{NaOfo}) = 0.5057$, $x(\text{KOfo}) = 0.4943$.

T/K	p_w/kPa	a_w	ϕ	T/K	p_w/kPa	a_w	ϕ
$I = 1.7094 \text{ mol/kg}^{(a)}$				$I = 3.6061 \text{ mol/kg}^{(a)}$			
278.15	0.825	0.9459	0.902	278.15	0.764	0.8762	1.018
283.15	1.162	0.9460	0.901	283.15	1.078	0.8780	1.001
288.15	1.613	0.9459	0.904	288.15	1.497	0.8780	1.002
293.15	2.211	0.9456	0.909	293.15	2.052	0.8775	1.006
298.15	2.995	0.9452	0.915	298.15	2.779	0.8771	1.010
303.15	4.010	0.9448	0.922	303.15	3.720	0.8765	1.015
308.15	5.312	0.9442	0.933	308.15	4.928	0.8761	1.018
$I = 5.4817 \text{ mol/kg}$				$I = 7.3597 \text{ mol/kg}$			
278.15	0.700	0.8024	1.115	278.15	0.638	0.7313	1.180
283.15	0.986	0.8031	1.110	283.15	0.900	0.7330	1.171
288.15	1.369	0.8031	1.110	288.15	1.251	0.7337	1.168
293.15	1.877	0.8030	1.111	293.15	1.716	0.7341	1.165
298.15	2.546	0.8036	1.107	298.15	2.328	0.7350	1.161
303.15	3.409	0.8033	1.109	303.15	3.122	0.7358	1.157
308.15	4.520	0.8038	1.106	308.15	4.141	0.7364	1.154
$I = 9.4780 \text{ mol/kg}$				$I = 11.8026 \text{ mol/kg}$			
278.15	0.572	0.6562	1.234	278.15	0.513	0.5881	1.248
283.15	0.809	0.6590	1.221	283.15	0.725	0.5910	1.237
288.15	1.126	0.6608	1.213	288.15	1.011	0.5929	1.229
293.15	1.548	0.6621	1.207	293.15	1.391	0.5949	1.221
298.15	2.101	0.6633	1.202	298.15	1.891	0.5970	1.213
303.15	2.820	0.6648	1.196	303.15	2.542	0.5992	1.204
308.15	3.746	0.6662	1.189	308.15	3.381	0.6014	1.196
313.15	4.914	0.6664	1.188	313.15	4.440	0.6022	1.193
$I = 13.0923 \text{ mol/kg}$				$I = 15.7917 \text{ mol/kg}$			
278.15	0.482	0.5526	1.257	278.15	0.430	0.4935	1.241
283.15	0.683	0.5565	1.243	283.15	0.611	0.4976	1.227
288.15	0.953	0.5589	1.233	288.15	0.853	0.5004	1.217
293.15	1.312	0.5615	1.223	293.15	1.176	0.5033	1.207
298.15	1.786	0.5640	1.214	298.15	1.603	0.5062	1.197
303.15	2.402	0.5662	1.206	303.15	2.158	0.5088	1.187
308.15	3.197	0.5689	1.196	308.15	2.875	0.5116	1.178
313.15	4.203	0.5701	1.191	313.15	3.785	0.5134	1.172
$I = 16.9575 \text{ mol/kg}$				$I = 18.8993 \text{ mol/kg}$			
278.15	0.411	0.4709	1.232	288.15	0.761	0.4463	1.185
283.15	0.582	0.4745	1.220	293.15	1.050	0.4495	1.174
288.15	0.815	0.4780	1.208	298.15	1.432	0.4522	1.165
293.15	1.123	0.4805	1.200	303.15	1.931	0.4554	1.155
298.15	1.532	0.4837	1.189	308.15	2.577	0.4585	1.145
303.15	2.063	0.4864	1.180	313.15	3.394	0.4605	1.139
308.15	2.750	0.4894	1.170	318.15	4.428	0.4626	1.132
313.15	3.622	0.4914	1.163	$I = 21.8289 \text{ mol/kg}^{(a)}$			
318.15	4.722	0.4933	1.157	313.15	3.090	0.4193	1.105
				318.15	4.030	0.4210	1.100
				323.15	5.214	0.4233	1.093

(a) nicht in den Fit integriert.

B: Benutzte Gleichungen für die Debye-Hückel Koeffizienten.

Alle Gleichungen gelten nur im angegebenen Temperaturbereich und für 0.01 MPa bzw. bei dem entsprechenden höheren Sättigungsdampfdruck.

Gleichung für A_ϕ : Gültig von 238–473 K.

$$A_\phi = a_1 + a_2 \frac{1}{(T - 222)} + a_3 \frac{1}{T^2} + a_4 T + a_5 T^2 + a_6 T^4$$

Gleichung für A_L : Gültig von 238–423 K.

$$A_L = a_7 + a_8 \frac{1}{(T - 220)} + a_9 \frac{1}{T^2} + a_{10} \frac{1}{T} + a_{11} \frac{1}{T^{0.5}} + a_{12} T^{2.5} + a_{13} T^8$$

Gleichung für A_J : Gültig von 238–423 K.

$$A_J = -a_8 \frac{1}{(T - 220)^2} - 2 a_9 \frac{1}{T^3} - a_{10} \frac{1}{T^2} - 0.5 a_{11} \frac{1}{T^{1.5}} + 2.5 a_{12} T^{1.5} + 8 a_{13} T^7$$

a_1	-0.8176532151
a_2	-0.8685275541
a_3	19250.991343
a_4	0.005251284381
a_5	-7.149396961E-06
a_6	9.338558897E-12
a_7	1297752.477
a_8	234787.229
a_9	-27005964084
a_{10}	610480968.8
a_{11}	-52177636.5
a_{12}	-0.01371691279
a_{13}	5.337301257E-18

Bereits erschienen:

- Bd. 1 - 3 Dannecker, W.; Düwel, U. (1986):** Schadstoffbilanzierung an Müllverbrennungsanlagen mit Abgasreinigungen, 693 Seiten.
- Bd. 4 Sperling, M. (1986):** Optimierung der Anregungsbedingungen in einem induktiv gekoppelten Plasma für die Atomemissionsspektrometrie, *Diss. Fachbereich Chemie der Universität Hamburg*, 235 Seiten.
- Bd. 5 Meyberg, F.-B. (1986):** Anwendung der Atomemissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma zur Elementbestimmung in umweltrelevanten Proben, *Diss. Fachbereich Chemie der Universität Hamburg*, 138 Seiten.
- Bd. 6 Thalmann, B. (1987):** Untersuchungen zur Verbesserung der Emissionsmeßtechnik von Gasen, *Diss. Fachbereich Chemie der Universität Hamburg*, 177 Seiten.
- Bd. 7 Dannecker, W.; Berger, K.; Steinle, K.; Thalmann, B. (1988):** Abscheidung von PCDD, PCDF, PAH sowie von ökotoxischen Elementen und Verbindungen aus Reingasen von Abfallverbrennungsanlagen mit Hilfe aktivierter Kokse, 238 Seiten.
- Bd. 8 Dannecker, W.; Au, M.; Stechmann, H. (1988):** Bilanzierung des Eintrags von Schadelementen aus der Luft und durch den Kraftfahrzeugverkehr über die Straßen in das Sielsystem von Hamburg, 184 Seiten.
- Bd. 9 Berger, K. (1990):** Untersuchungen zur Probenahme von ökotoxischen Metallen und Halbmetallen aus Rauchgasen unter besonderer Berücksichtigung des filtergängigen Anteils, *Diss. Fachbereich Chemie der Universität Hamburg*, 193 Seiten.
- Bd. 10 Bochert, U.-K. (1991):** Echtzeit-Elementanalytik von Aerosolen mittels ICP-angeregter Atomemissionsspektrometrie und ihre Anwendung auf arbeitsschutzrelevante Stäube und Rauche, *Diss. Fachbereich Chemie der Universität Hamburg*, 132 Seiten.
- Bd. 11 Steiger, M. (1991):** Die anthropogenen und natürlichen Quellen urbaner und mariner Aerosole, charakterisiert und quantifiziert durch Multielementanalyse und chemische Receptormodelle, *Diss. Fachbereich Chemie der Universität Hamburg*, 249 Seiten.
- Bd. 12 Schwikowski-Gigar, M. (1991):** Untersuchungen der Konzentrationen von Spurenstoffen - insbesondere Stickstoffverbindungen - in der Atmosphäre und im Niederschlag zur Abschätzung des Eintrags in die Nordsee, *Diss. Fachbereich Chemie der Universität Hamburg*, 138 Seiten.
- Bd. 13 Stoffregen, J. (1991):** Charakterisierung der Immissionssituationen von Kulturbauten und Gesteinsprüfkörpern in verschiedenen Orten Deutschlands mit Hilfe mobiler und stationärer Meßstationen, *Diss. Fachbereich Chemie der Universität Hamburg*, 123 Seiten.
- Bd. 14 Schröder, B. (1991):** Organische Spurenstoffe in Immissionen sowie in Gesteinsproben historischer Natursteinbauten, *Diss. Fachbereich Chemie der Universität Hamburg*, 161 Seiten.
- Bd. 15 Kriews, M. (1992):** Charakterisierung mariner Aerosole in der Deutschen Bucht sowie Prozeßstudien zum Verhalten von Spurenmetallen beim Übergang Atmosphäre/Meerwasser, *Diss. Fachbereich Chemie der Universität Hamburg*, 236 Seiten.

- Bd. 16** **Mangels, H. (1992):** Konzeption, Aufbau und Betrieb einer Simulationsanlage für komplexe Schadgasatmosphären sowie Untersuchungen zur Verwitterung von Naturwerksteinen, *Diss. Fachbereich Chemie der Universität Hamburg*, 186 Seiten.
- Bd. 17** **Schulz, M. (1993):** Räumliche und zeitliche Verteilung atmosphärischer Einträge von Spurenelementen in die Nordsee, *Diss. Fachbereich Chemie der Universität Hamburg*, 191 Seiten.
- Bd. 18** **Krause, P. (1993):** Entwicklung von Anwendungsmöglichkeiten der ICP-MS und der Laser ICP-MS in der Umweltanalytik, *Diss. Fachbereich Chemie der Universität Hamburg*, 157 Seiten.
- Bd. 19** **Hamester, M. (1993):** Minimierung von Störeinflüssen bei der Anwendung der ICP-Atommassenspektrometrie in der Spurenanalytik, *Diss. Fachbereich Chemie der Universität Hamburg*, 128 Seiten.
- Bd. 20** **Stechmann, H. (1993):** Charakterisierung kraftfahrzeugspezifischer partikelförmiger Emissionen und Quantifizierung ihrer Beiträge zu Aerosolen und Gewässerverunreinigungen, *Diss. Fachbereich Chemie der Universität Hamburg*, 191 Seiten.
- Bd. 21** **Selke, K. (1994):** Untersuchung des atmosphärischen Eintrages organischer Spurenstoffe in die Nordsee am Beispiel polychlorierter Biphenyle und Hexachlorcyclohexane, *Diss. Fachbereich Chemie der Universität Hamburg*, 150 Seiten.
- Bd. 22** **Wittenburg, C. (1994):** Trockene Schadgas- und Partikeldeposition auf verschiedene Sandsteinvarietäten unter besonderer Berücksichtigung atmosphärischer Einflußgrößen, *Diss. Fachbereich Chemie der Universität Hamburg*, 137 Seiten.
- Bd. 23** **Schmolke, S. (1994):** Der Einfluß physikalischer und chemischer Randbedingungen auf die Variabilität von atmosphärischen Partikelgrößenverteilungen, *Diss. Fachbereich Chemie der Universität Hamburg*, 134 Seiten.
- Bd. 24** **Neumann, H.-H. (1994):** Aufbau, Ausbildung und Verbreitung schwarzer Gipskrusten, dünner schwarzer Schichten und Schalen sowie damit zusammenhängender Gefügeschäden an Bauwerken aus Naturstein, *Diss. Fachbereich Chemie der Universität Hamburg*, 263 Seiten.
- Bd. 25** **Ulrich, A. (1994):** Elektrothermische Verflüchtigungseinheit zur Analyse flüssiger und fester Stoffe mit der ICP-MS, *Diss. Fachbereich Chemie der Universität Hamburg*, 253 Seiten.
- Bd. 26** **Waßmann, A. (1995):** Charakterisierung der organischen, elementaren und carbonatischen Kohlenstoffkomponenten im urbanen Aerosol sowie in Gesteins- und Krustenproben von Kulturbauten, *Diss. Fachbereich Chemie der Universität Hamburg*, 144 Seiten.
- Bd. 27** **Schmidt, D. (1995):** Untersuchungen zu einer weitergehenden Rauchgasreinigung mit Braunkohlen-Aktivkoksen an Abfallverbrennungsanlagen, *Diss. Fachbereich Chemie der Universität Hamburg*, 151 Seiten.
- Bd. 28** **Grodten, T. (1995):** Minderung monoaromatischer und chloriert monoaromatischer Kohlenwasserstoffemissionen an Abfallverbrennungsanlagen durch Einsatz der Aktivkokstechnik, *Diss. Fachbereich Chemie der Universität Hamburg*, 149 Seiten.
- Bd. 29** **Behlen, A. (1996):** Reaktive Stickstoffverbindungen in der Atmosphäre - Konzentrationsbestimmung und trockene Deposition auf Natursteine, *Diss. Fachbereich Chemie der Universität Hamburg*, 207 Seiten.

- Bd. 30** **Bredthauer, U. (1996):** Einsatz der Fließinjektionsanalyse in Verbindung mit der GFAAS zur Schwermetallbestimmung im Spuren- und Ultraspurenbereich in umweltrelevanten Proben, *Diss. Fachbereich Chemie der Universität Hamburg*, 198 Seiten.
- Bd. 31** **Rebers, A. (1997):** Deposition von luftgetragenen Schadstoffen über See sowie Entwicklung eines Sammel- und Analysengerätes für marine Naßdeposition, *Diss. Fachbereich Chemie der Universität Hamburg*, 209 Seiten.
- Bd. 32** **Kerl, W. (1998):** Ultraspuren- und Isotopenanalyse langlebiger Radionuklide mittels doppelfokussierender Sektorfeld-ICP-Massenspektrometrie, *Diss. Fachbereich Chemie der Universität Hamburg*, 122 Seiten.
- Bd. 33** **Richter, U. (1998):** Entwicklung von Anwendungsmöglichkeiten der Slurry-GFAAS und Slurry-ETV-ICP-MS in der Umwelttechnik, *Diss. Fachbereich Chemie der Universität Hamburg*, 126 Seiten.
- Bd. 34** **Haupt, O. (1999):** Röntgenfluoreszenzanalyse von Aerosolen und Entwicklung eines automatisierten Probenahme- und Analysensystems, *Diss. Fachbereich Chemie der Universität Hamburg*, 237 Seiten.
- Bd. 35** **Dannecker, W., Haupt, O. (1999):** Entwicklung eines Direktanalysensystems für Stäube auf Filtern, *Abschlußbericht über FE-Vorhaben Nr.01 VQ 9512 des BMBF*, 123 Seiten.
- Bd. 36** **Giehring, S. (1999):** Aufbau und Einsatz eines Formaldehyd-Meßsystems zur kontinuierlichen Bestimmung von Immissionskonzentrationen, *Diss. Fachbereich Chemie der Universität Hamburg*, 167 Seiten.
- Bd. 37** **Plate, E. (2000):** Variabilität der Zusammensetzung anorganischer Aerosole - insbesondere der reaktiven Stickstoffverbindungen - in küstennahen Gebieten der Nordsee und Ostsee, *Diss. Fachbereich Chemie der Universität Hamburg*, 215 Seiten.
- Bd. 38** **Gerwig, H. (2000):** Austausch und Transport luftgetragener schwerflüchtiger chlororganischer Verbindungen in Norddeutschland und über See, *Diss. Fachbereich Chemie der Universität Hamburg*, 148 Seiten.
- Bd. 39** **Zeunert, A. (2000):** Feuchtekontrollierte Röntgendiffraktometrie – Entwicklung und Anwendung zur Untersuchung verwitterungsrelevanter Salze und Salzsysteme, *Diss. Fachbereich Chemie der Universität Hamburg*, 131 Seiten.
- Bd. 40** **Wiese, U. (2000):** Chemisch-physikalische Untersuchungen zur Deposition von Schwefeldioxid auf Gesteinsproben und anderen Absorberoberflächen, *Diss. Fachbereich Chemie der Universität Hamburg*, 129 Seiten.
- Bd. 41** **Schäfer, C. (1999):** Untersuchungen der Elementgehalte luftgetragener Stäube mittels Röntgenfluoreszenzspektrometrie, *Diss. Fachbereich Chemie der Universität Hamburg*, 123 Seiten.
- Bd. 42** **Röhl, A. (2000):** Vorkommen und Entstehung von Dicarbonsäuren in troposphärischen Aerosolen unterschiedlicher Prägung, *Diss. Fachbereich Chemie der Universität Hamburg*, 131 Seiten.
- Bd. 43** **Klaue, B. (2001):** Charakterisierung und Quantifizierung kristalliner Phasen in urbanen Aerosolen unter besonderer Berücksichtigung der Hygroskopizität sekundärer Ammoniumsalze, *Diss. Fachbereich Chemie der Universität Hamburg*, 276 Seiten.