Experimentelle Bestimmung und thermodynamische Modellierung von Löslichkeitsgleichgewichten im System Na<sup>+</sup>-Ca<sup>2+</sup>-OAc<sup>-</sup>-Cl<sup>-</sup>-H<sub>2</sub>O

Dissertation

Zur Erlangung des Doktorgrades des Fachbereiches Chemie der Universität Hamburg

vorgelegt von

Joachim Dorn, geb. Stier aus Hamburg

November 2003

- 1. Gutachter: Prof. Dr. W. Dannecker
- 2. Gutachter: Prof. Dr. J.A.C. Broekaert

Tag der letzten mündlichen Prüfung: 25. März 2004

Der praktische Teil der vorliegenden Arbeit wurde von April 1997 bis März 2001 im Arbeitskreis von Prof. Dr. W. Dannecker am Institut für Anorganische und Angewandte Chemie des Fachbereiches Chemie der Universität Hamburg durchgeführt.

## Danksagung

Im Folgenden möchte ich allen unten aufgeführten Personen meinen ausdrücklichen und herzlichen Dank für die Begleitung dieser Arbeit aussprechen.

Von Herrn Prof. Dr. Dannecker erfuhr ich stets größte Aufmerksamkeit und Unterstützung in jeglicher Hinsicht.

Herrn Dr. Michael Steiger zeigte stets größtes Interesse an dieser Arbeit und stand jederzeit für anregende Fachdiskussionen zur Verfügung und mit wissenschaftlichen Ratschlägen zur Seite. Seine positive Kritik war für die Anfertigung dieser Dissertation unentbehrlich.

Die Arbeitskreismitglieder insgesamt, und im speziellen Dr. Anke Zeunert, Kirsten Linnow, Dr. Roland Beyer, Torborg Krugmann sowie Katrin Brügmann, standen stets mit Rat und Tat zur Seite, auch um die alltäglichen kleinen und großen Probleme zu meistern.

Weitere Unterstützung erfuhr ich durch die Service-Analytik von Herrn Dr. Lenk / Herrn Dr. Frank Meyberg und insbesondere deren Mitarbeitern bei der Bewältigung der nassanalytischen Fragestellungen.

Last but not least wurden technische Problemstellungen in Zusammenarbeit mit der Feinmechanik-Werkstatt von Frau Zeise sowie der AC-Glasbläser-Werkstatt gelöst.

Ohne die finanzielle Förderung der Europäischen Kommission (EC) wäre diese Arbeit nicht möglich gewesen.

Meiner lieben Familie, meiner Frau Mailin und meinen beiden Kindern Jorrick und Jorina, möchte ich für die unendliche Geduld danken, die bis zur Fertigstellung dieser Arbeit von Ihnen abverlangt wurde.

Während des Studiums, welches schließlich in dieser Arbeit mündete, erfuhr ich zudem von meinen lieben Eltern Ingeborg und Werner Stier alle erdenkliche Unterstützung.

# Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	Einleitung und Problemstellung			
2	Thermodynamik von Elektrolytlösungen				
	2.1 Grundlegendes				
	2.2 Das	Ionenwechselwirkungsmodell nach PITZER	9		
	2.2.1	Einführung	9		
	2.2.2	Die PITZER-Gleichungen	11		
	2.2.2.1	Konzentrationsabhängigkeit	11		
	2.2.2.2	Temperaturabhängigkeit	16		
	2.2.2.3	Druckabhängigkeit	17		
	2.2.3	Ternäre Parametrisierung	17		
3	Methodik	der Salzlöslichkeitsbestimmung	20		
	3.1 Einf	ührung	20		
	3.2 Die i	3.2 Die isotherm gesättigten Salzlösungen			
	3.2.1	Herstellung und Probenentnahme der gesättigten Salzlösungen	21		
	3.2.1.1	Reagenzien	21		
	3.2.1.2	Aufbau der Apparatur und verwendete Materialien	22		
	3.2.1.3	Kalibrierung der Pt100-Fühler	24		
	3.2.1.4 Ansatz der Salzlösungen		24		
	3.2.1.5	Durchführung der Probenentnahme	24		
	3.2.2	Messungen der relativen Feuchten über den gesättigten Salzlösungen	25		
	3.2.3	Gewinnung des Bodenkörpers	25		
	3.2.3.1	Aufbau der Apparatur und Materialien	25		
	3.2.3.2	Durchführung der Bodenkörperfiltration	27		
	3.2.4	Fehlerbetrachtung	28		
4	Analytisc	he Methoden – Theoretisches, Experimentelles und Ergebnisse	30		
	4.1 Einführung		30		
	4.2 Anic	nenaustauschchromatographie (AAC)	31		
	4.2.1	Einführung	31		
	4.2.2	Theoretische Aspekte	33		
	4.2.3	Experimentelles	35		
	4.2.3.1	Apparative Ausstattung der Ionenchromatographie	35		
	4.2.3.2	Chemikalien und Vorgehensweise bei der ionenchromatographischen			
		Messung	36		
	4.2.3.3	Natrium- und pH-Messungen	36		
	4.2.3.4	Reinheit des NaOH-Eluenten	37		
	4.2.4	Ergebnisse und Diskussion	37		
	4.2.4.1	Trennung der Anionen	37		

	4.2	2.4.2 Überprüfung der Linearität der Kalibrierfunktionen	
	4.2	2.4.3 Ursache der Nichtlinearität	
	4.2	2.4.4 Das Krümmungsverhalten der Kalibrierfunktionen	
	4.2	2.4.5 Methodenvergleich AAC gegenüber Titrimetrie	53
	4.3	Atomspektrometrische Methoden: F-AES, ICP-OES	55
	4.3.1	Allgemeines	55
	4.3.2	F-AES	
	4.3.3	ICP-OES	
	4.3	3.3.1 Theoretische Aspekte	
	4.3	3.3.2 Experimentelles	
	4.3	3.3.3 Überprüfung der Linearität der Kalibrierbereiche	
	4.4	Titrimetrische Verfahren	59
	4.5	Kapazitive Feuchtemessung	
	4.5.1	Einführung	60
	4.5.2	Beschreibung des kapazitiven Feuchtensensors	
	4.5.3	Überprüfung des Sensors	
	4.6	Feuchteabhängige Röntgenpulverdiffraktometrie	
	4.6.1	Theoretische Aspekte	
	4.6.2	Apparatives	
	4.6	6.2.1 Das Diffraktometer	
	4.6	6.2.2 Probenkammer und Feuchteerzeugung	
	4.6.3	Durchführung der Messung und Auswertung	66
5	Die b	pinären Elektrolytsysteme – Löslichkeiten und Bodenkörper	67
	5.1	Einführung	67
	5.2	Das System NaOAc/H2O	67
	5.2.1	Überblick	67
	5.2.2	Löslichkeitsbestimmung	67
	5.2.3	Bodenkörperuntersuchung	71
	5.3	Das System Ca(OAc) <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> O	74
	5.3.1	Überblick	74
	5.3.2	Löslichkeitsbestimmung	74
5.3.3		Literaturüberblick	77
	5.3.4	Diskussion der Literatur	81
	5.3.5	Bodenkörperuntersuchung	
6	Die t	ernären Elektrolytsysteme – Löslichkeiten und Bodenkörper	87
	6.1	Einführung	
	6.2	Das System NaOAc/NaCl/H2O	87
	6.3	Das System Ca(OAc) <sub>2</sub> /NaOAc/H <sub>2</sub> O	
	6.4	Das System Ca(OAc) <sub>2</sub> /CaCl <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> O	110

	6.4.1	Einführung	110
	6.4.2	Die Isotherme bei 278.15 K	110
6.4.3		Die Isotherme bei 298.15 K	121
	6.4.4	Die Isotherme bei 323.15 K	126
7	Thermody	ynamische Modellierung	138
7	.1 Einf	ùhrung	138
7	.2 Die	Berechnung der Phasendiagramme	138
	7.2.1	Binäre Systeme	138
	7.2.1.1	Einführung	138
	7.2.1.2	Das System NaOAc/H <sub>2</sub> O	139
	7.2.1.3	Das System Ca(OAc) <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> O	147
	7.2.1.4	Die Systeme NaCl/H <sub>2</sub> O und CaCl <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> O	152
	7.2.2	Ternäre Systeme	155
	7.2.2.1	Einführung	155
	7.2.2.2	Das System NaOAc/NaCl/H <sub>2</sub> O	155
	7.2.2.3	Das System Ca(OAc) <sub>2</sub> /NaOAc/H <sub>2</sub> O	158
	7.2.2.4	Das System Ca(OAc) <sub>2</sub> /CaCl <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> O	161
	7.2.2.5	Das System CaCl <sub>2</sub> /NaCl/H <sub>2</sub> O	163
	7.2.3	Diskussion und Ausblick	164
8	Zusamme	enfassung	167
Sun	nmary		172
9	Literatur		176
10	Anhang .		A1

## 1 Einleitung und Problemstellung

Die Thermodynamik von Elektrolytlösungen spielt in vielen Bereichen der Chemie eine große Rolle, auch um die Grundlagen für übergeordnete Zusammenhänge zu liefern. In der Klimaforschung ist u. a. die Kenntnis der Aerosolzusammensetzung und des thermodynamischen Verhaltens der Aerosole von großer Bedeutung. BALTENSPERGER und NYEKI (1998) geben einen Überblick zum Stand der Aerosolforschung. Seit langem werden die anorganischen Aerosolbestandteile wie NH4<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup> und Cl<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> untersucht. Erst in den letzten zwei bis drei Jahrzehnten wurden auch organische Aerosolbestandteile, insbesondere freie Säuren wie Ameisen- und Essigsäure und ihre Salze, zunehmend Gegenstand der Forschung (CHEBBI und CARLIER, 1996). Die Arbeiten zum thermodynamischen Verhalten der elektrolytischen Aerosolbestandteile beschränkt sich dabei im Wesentlichen auch in jüngerer Zeit hauptsächlich auf die obengenannten anorganischen Ionen (u. a. HA et al., 2000; CHAN et al., 2000). Eine erste Arbeit von PENG und CHAN (2001) beinhaltet die Untersuchungen zum thermodynamischen Verhalten von organischen Salzen, u.a. des Natriumacetats. Im Bereich der Geochemie ist die Kenntnis des thermodynamischen Verhaltens von Elektrolytlösungen für das Verständnis der Bildung von Salzlagerstätten erforderlich (HARVIE und WEARE, 1980). Hier spielen insbesondere die Ionen Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup> und Cl<sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> eine große Rolle. Das Interesse an den thermodynamischen Eigenschaften von wässrigen Elektrolytsystemen in der industriellen Chemie besteht u. a. bei der Salzgewinnung (z. B. KONIGS-BERGER und ERIKSSON, 1999). Konversionsprozesse können bei der Kenntnis dieser Eigenschaften optimiert und damit die Wirtschaftlichkeit verbessert werden. Hauptaugenmerk soll im Folgenden aber auf die Bedeutung des thermodynamischen Verhaltens von Elektrolytsystemen für die Verwitterung poröser Materialien gelegt werden, da die vorliegende Arbeit im Rahmen eines entsprechenden Forschungsprojektes (PRICE, 2000) durchgeführt wurde.

Die sogenannte Salzverwitterung poröser Materialien ist ein seit langem bekanntes Phänomen. EVANS (1970) stellt eine Übersicht der wichtigsten Arbeiten auf diesem Gebiet zusammen. Mineralische Baustoffe sind poröse Systeme; dies gilt sowohl für Naturwerksteine als auch für moderne Baustoffe wie Beton. Die porösen Baustoffe unterliegen vielfältigen Umwelteinflüssen, u. a. der Temperatur und der relativen Feuchte. Dazu kommt das Vorhandensein von Salzen, die auf unterschiedlichen Wegen in die porösen Systeme eingetragen werden oder von vornherein schon aufgrund der Natur des Baustoffes vorhanden sind. Eintragswege sind u. a. nasse oder trockene Deposition atmosphärischer Aerosole, aufsteigende Grundfeuchte, Behandlung mit Steinkonservierungs- oder Reinigungsmitteln. Durch Zirkulation der wässrigen Lösungen im porösen Baustoff können die Salze weiter verteilt werden. Die Salzbelastung in einem porösen Baustoff kann nach MANSCH und BOCK (1998) aber auch noch durch mikrobielle Aktivitäten beeinflusst werden. Durch Metabolisierung kann eine Anreicherung von Salzen erfolgen oder deren Umwandlung hervorgerufen werden.

Das Vorhandensein der Salze in den porösen Baustoffen kann unter bestimmten Bedingungen zu deren Schädigung führen. In Abhängigkeit von der Temperatur und der relativen Feuchte als entscheidenden Umweltparametern unterliegen die Salze in den porösen Systemen der Deligueszenz, der Kristallisation und der Hydratation. Die thermodynamischen Hintergründe dazu werden in Kap. 2 beschrieben. Durch Kristallisations- und Hydratationsvorgänge kommt es zur mechanischen Beanspruchung des Porengefüges in den Baustoffen. Besonders groß werden die Schädigungen dann, wenn diese Phasenumwandlungen zyklisch verlaufen. Diese Form der mechanischen Belastung wird zusammen mit Frost-Tau-Wechseln, der thermischen und hygrischen Dehnung sowie der Erosion durch luftgetragene Partikel der physikalischen Verwitterung zugeordnet. Bei der chemischen Verwitterung wird der Zusammenhalt des Porengefüges durch chemische Reaktionen der mineralischen Bestandteile selbst geschädigt. Dabei können physikalische und chemische Verwitterung miteinander verknüpft sein. Kommt z. B. ein basischer Baustoff mit einer sauren Atmosphäre in Kontakt, so kann die Folge die Bildung eines löslichen Salzes sein, das obengenannten Phasenumwandlungen unterliegen kann. In Baustoffen, insbesondere in den Mauerwerken von Gebäuden, sind die am häufigsten anzutreffenden Elektrolyte Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup> sowie Cl<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> und HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> (ARNOLD, 1981). Daneben sind aber auch schon Salze der Oxalate (ARNOLD und ZEHN-DER, 1989) und der Formiate (ZEHNDER und ARNOLD, 1984) gefunden worden.

Der zugrundeliegende Mechanismus der Salzverwitterung durch Kristallisations- und Hydratationsvorgänge ist noch weitestgehend unbekannt, insbesondere das Zustandekommen der hohen Drücke, die in Verbindung mit dem Kristallwachstum durch Kristallisation und Hydratation für die Schädigung des Porengefüges verantwortlich sind (STEIGER, 2003). Frühe Arbeiten zur Klärung der Vorgänge von CORRENS und STEINBORN (1939) und MORTENSEN (1933) gehen von bestimmten Annahmen wie stark übersättigten Lösungen aus, um entsprechend hohe Kristallisations- bzw. Hydratationsdrücke als hinreichend große Gegenkraft zur makroskopischen Zugfestigkeit des porösen Materials berechnen zu können. Die Richtigkeit dieser Annahmen ist nach wie vor nicht geklärt. Weiterhin ist der Mechanismus der Hydratumwandlung, ob direkt über die feste Phase oder durch Kristallisation aus übersättigter Lösung nach einem Auflösungs- Kristallisationsmechanismus, nicht abschließend geklärt (STEIGER, 2003; ZEUNERT, 2000).

Andere poröse Systeme, die ganz analog den Baustoffen einer physikalischen und chemischen Salzverwitterung unterliegen können, sind Artefakte, die in Museen in Schaukästen ausgestellt werden. Das Vorhandensein von Salzausblühungen auf diesen Ausstellungsstücken ist seit langer Zeit bekannt. Eine der ersten Arbeiten hierzu wurde von BYNE (1899) veröffentlicht. Allerdings wurde die Bedeutung des Vorhandenseins der Salze für eine mögliche Salzverwitterung noch nicht erkannt. Die Bildung von Salzen auf Ausstellungsstücken unterschiedlichster Natur, wie z. B. kalkhaltigen Eierschalen (AGNEW, 1981), Bleiartefakten (TÉTREAULT et al., 1998) und Keramiken (WHEELER und WYPYSKI, 1993), ist wohl bekannt. Hierbei spielen die Materialien der Ausstellungsstücke selbst, Elektrolyte, die in den Ausstellungstücken vorhanden sind, und Dämpfe von Ameisen- und Essigsäure eine Rolle; diese haben ihren Ursprung in den Ausstellungskästen, in denen die Artefakte aufbewahrt werden. Holz, Kunststoffe, Gummi aber auch Farben, Beschichtungen und Klebstoffe tragen zur Emission bei (LÓPEZ-DELGADO, 1997). Die sauren Dämpfe reagieren mit den Materialien, aus denen die Ausstellungstücke bestehen, oder mit Salzen, die in den Porenräumen vorhanden sein können. Die Bedingungen wie Temperatur und relative Feuchte, die zur Bildung bestimmter Salze führen, sind dabei weitestgehend unbekannt. Die Bildung dieser Salze durch die chemische Verwitterung sind die eine Ursache von möglichen Schädigungen, eine zweite Ursache für Schädigungen besteht dann zusätzlich in der physikalischen Salzverwitterung bedingt durch Kristallisations- und Auflösungs- sowie durch Hydratations- und Dehydratationsprozesse der gebildeten Salze. Bei Durchsicht der Literatur sticht ein reziprokes Elektrolytsystem besonders hervor, das eine genauere Betrachtung verdient. Es beinhaltet die Ionen Na<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Cl<sup>-</sup>, OAc. FITZHUGH und GETTENS (1971) weisen auf die Bedeutung von Natriumchlorid, Calciumacetat-Hydraten und Calclacit (Ca(OAc)Cl · 5 H<sub>2</sub>O) für die Salzverwitterung im Allgemeinen hin.

Ob es sich nun um einen porösen Baustoff oder ein poröses Ausstellungsstück handelt, ist bei der Betrachtung der Schadensvorgänge durch die physikalische Salzverwitterung unerheblich. Die in dem porösen System vorhandenen Ionen können gelöst oder in Form der auskristallisierten Salze vorliegen, je nach den umgebenden Bedingungen von Temperatur und relativer Feuchte. Die porösen Systeme stehen in direktem Kontakt zur Umgebung, so dass bei Änderung der Umgebungsbedingungen Temperatur und relative Feuchte auch Änderungen der Phasengleichgewichte der Elektrolyte in dem porösen System erfolgen können. Nimmt die relative Feuchte bei bestimmter Temperatur ab, kommt es zur Verdunstung des Wassers aus der Porenlösung, bis schließlich Kristallisation des Salzes eintritt. Bei kristallisierten Salzen hat eine ansteigende relative Feuchte letztendlich bei genügend hohen Werten die Auflösung zur Folge, auch Deliqueszenz genannt. Durch Schwankungen der relativen Feuchte kann es zu Kristallisationszyklen kommen, die die Schädigung im porösen System vorantreiben. Ganz analog werden die Hydratstufen der Salze durch die relative Feuchte beeinflusst. Steigende Feuchte führt zur Hydratation, sinkende zur Dehydratation. Die Veränderung der Temperatur bei konstanter relativer Luftfeuchtigkeit hat prinzipiell den gleichen Einfluss auf die elektrolytischen Phasengleichgewichte.

Das thermodynamische Verhalten einfacher Elektrolytsysteme, der sogenannten binären Mischungen mit einem Salz, bestehend aus einem Kation und einem Anion, kann häufig aufgrund vorhandenen Datenmaterials (GREENSPAN, 1977) vorhergesagt werden. Aber bereits bei sogenannten ternären Systemen, zwei Salzen mit einem gemeinsamen Ion, ist die Vorhersage des Verhaltens auch bei Kenntnis des Verhaltens der Einzelsalze nicht mehr möglich (STEIGER und DANNECKER, 1995).

Ein Ansatz das thermodynamische Verhalten komplexer Salzsysteme zu beschreiben, ist das semiempirische Ionenwechselwirkungsmodell von PITZER (1973). Die Hintergründe dieses Modells sind in Kap. 2 beschrieben. Voraussetzung für die Anwendbarkeit ist das Vorhandensein experimenteller Daten für die entsprechenden binären und ternären Systeme des zu untersuchenden Elektrolytsystems. Ist das Modell einmal für das interessierende System angepasst, können Vorhersagen über das thermodynamische Verhalten in Abhängigkeit von der Temperatur und der relativen Feuchte getroffen werden. Dies eröffnet dann die Möglichkeit, im Falle der Ausstellungstücke in Museen Schädigungen, hervorgerufen durch physikalische und chemische Salzverwitterung, zu verringern oder sogar zu eliminieren, indem die Klimabedingungen so eingehalten werden, dass es nicht mehr zu den zerstörerischen Kristallisations-Deliqueszenz-Zyklen bzw. Hydratations-Dehydratations-Zyklen kommt bzw. die Bildung der Salze durch chemische Reaktion unterbunden wird. Der Erhalt der einmaligen Exponate und die Möglichkeit der Kosteneinsparung für zeitaufwendige Restaurationen durch Einhaltung entsprechender Klimabedingungen ist eine schon seit längerem vorgeschlagene Vorgehensweise (u. a. PRICE und BRIMBLECOMBE, 1994).

Ziel dieser Arbeit war es daher, die erforderliche Datenbasis unter Einbeziehung verfügbarer Literaturdaten für das Salzsystem mit den Ionen Na<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Cl<sup>-</sup>, OAc<sup>-</sup> zu schaffen, um unter Anwendung des semiempirischen PITZER-Modells die thermodynamischen Eigenschaften in Hinblick auf das Kristallisationsverhalten in Abhängigkeit von der Temperatur und der relativen Feuchte in einem Bereich berechnen zu können, der die klimatischen Bedingungen in Innenräumen von Bauwerken abdeckt. Hierzu sollten Löslichkeitsuntersuchungen unter Anwendung moderner analytischer Methoden wie der Ionenchromatographie, der Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppelter Plasmaanregung sowie der Röntgendiffraktometrie durchgeführt werden. Die Anwendbarkeit dieser Methoden war dabei zu überprüfen. Die Bestimmung der Löslichkeitsdaten in binären Systemen sollte zur Berechnung von thermodynamischen Löslichkeitsprodukten herangezogen werden. Die Löslichkeitsuntersuchungen in den entsprechenden ternären Salzsystemen sollten zur Parametrisierung des PITZER-Modells verwendet werden. Schließlich sollte beispielhaft gezeigt werden, welche Möglichkeiten das einmal parametrisierte Modell bietet. Zu diesem Zweck sollten Löslichkeiten im System Ca(OAc)<sub>2</sub>/NaCl/H<sub>2</sub>O, für das keine experimentellen Daten erhältlich sind, berechnet werden.

## 2 Thermodynamik von Elektrolytlösungen

## 2.1 Grundlegendes

Die Beschreibung von Elektrolytlösungen im Zusammenhang mit der in der Einleitung geschilderten Problematik erfordert die Berücksichtigung des realen Verhaltens solcher Lösungen. Die Abweichungen vom idealen Verhalten, das streng genommen nur für unendlich verdünnte Lösungen gilt, beruhen auf den Wechselwirkungen der Ionen untereinander und den Wechselwirkungen zwischen den Ionen und den Wassermolekeln.

Das reale Verhalten in Elektrolytlösungen wird für das Lösungsmittel Wasser und die gelösten Spezies ganz allgemein durch die Aktivitäten  $a_A$  berücksichtigt. Die Aktivität des Wassers  $a_W$ ist definiert nach der Gl. 2-1 (vgl. EWING *et al.*, 1995), wobei *R* die Gaskonstante, *T* die absolute Temperatur,  $\mu_W(l)$  das chemische Potential des Wassers in der Lösung und  $\mu_W^*(l)$ das chemische Potential des reinen Wassers sind:

$$RT \ln a_{\rm W} = \mu_{\rm W}(l) - \mu_{\rm W}^*(l)$$
2-1

Dabei ergibt sich das chemische Potential  $\mu_S$  einer Substanz S in einer Mischung nach:

$$\mu_{\rm S} = \left(\frac{\partial G}{\partial n_{\rm S}}\right)_{T,p,n_{\rm A\neq S}}$$
2-2

Bei der partiellen Ableitung der freien Enthalpie *G* der Mischung nach der Stoffmenge  $n_{\rm S}$  werden dabei die Temperatur *T*, der Druck *p* sowie die Stoffmengen  $n_{\rm A\neq S}$  aller anderen Komponenten A konstant gehalten. Das chemische Potential der reinen Substanz  $\mu_{\rm S}^*$  ist gleich der molaren freien Enthalpie der reinen Substanz  $G_{\rm m}^*$ .

Betrachtet man nun zunächst reines Wasser, das mit dem darüber befindlichen Wasserdampf im Gleichgewicht ist, so gilt:

$$\mu_{\rm W}^*(l) = \mu_{\rm W}^*(g) = \mu_{\rm W}^{\rm o} + RT \ln \frac{f_{\rm W}^*}{p^{\rm o}}$$
2-3

Dabei sind  $\mu_W^*(g)$  und  $\mu_W^\circ$  die chemischen Potentiale des reinen Wasserdampfes bzw. des Wassers im Standardzustand. Die Sättigungsfugazität des reinen Wassers ist  $f_W^*$  und der Standarddruck  $p^\circ$  (10<sup>5</sup> Pa). Die Fugazität selbst ist definiert als  $f = \gamma_f \cdot p$ , wobei  $\gamma_f$  der dimensionslose Fugazitätskoeffizient ist, der die Abweichung des Gases vom idealen Verhalten berücksichtigt, und p der zugehörige Druck des Gases. Damit besitzt die Fugazität die Dimension des Druckes, wohingegen die Aktivität eine dimensionslose Größe darstellt. Nach EWING *et al.* (1995) soll für den Fugazitätskoeffizienten das Symbol  $\phi$  Anwendung finden. Dieses Symbol wird in dieser Arbeit aber für den so genannten osmotischen Koeffizienten verwendet (siehe Gl. 2-7).

Ganz analog nach Gl. 2-3 ergibt sich für das chemische Potential des Wassers in einer Lösung  $\mu_{W}(l)$ :

$$\mu_{\rm W}(l) = \mu_{\rm W}(g) = \mu_{\rm W}^{\rm o} + RT \ln \frac{f_{\rm W}}{p^{\rm o}}$$
 2-4

Dabei ist  $\mu_W(g)$  das chemische Potential des Wasserdampfes über der Lösung und  $f_W$  die Fugazität des Wasserdampfes über der Lösung. Durch Einsetzen der Gl. 2-3 und 2-4 in die Gl. 2-1 und Auflösung nach der Wasseraktivität  $a_W$  folgt:

$$a_{\rm W} = \frac{f_{\rm W}}{f_{\rm W}^*}$$
 2-5

Betrachtet man den Wasserdampf über einer Lösung näherungsweise als ideales Gas, so werden die Fugazitätskoeffizienten jeweils gleich eins. Es folgt aus Gl. 2-5:

$$a_{\rm W} \approx \frac{p_{\rm W}}{p_{\rm W}^*} = r.F.$$
 2-6

Dabei entsprechen  $p_{W}$  und  $p_{W}^{*}$  dem Dampfdruck über der Lösung bzw. dem Sättigungsdampfdruck von reinem Wasser. Der Quotient ergibt die relative Feuchte *r. F.* über der Lösung. Die Wasseraktivität von Elektrolytlösungen kann somit näherungsweise durch Messungen der relativen Feuchte über diesen Lösungen bestimmt werden (Kap. 4.5.1). Soll die Wasseraktivität mit hoher Genauigkeit durch direkte Messung des Dampfdrucks über einer Lösung  $p_W$  bestimmt werden, ist es erforderlich, zusätzlich eine rechnerische Korrektur zur Berücksichtigung des nichtidealen Verhaltens des Wasserdampfes sowie der Druckabhängigkeit der Wasseraktivität vorzunehmen. Eine zusammenfassende Darstellung findet sich bei BEYER (2001).

Die Wasseraktivität gibt die Abweichungen vom idealen Verhalten allerdings nur wenig empfindlich wieder, so dass zweckmäßiger Weise eine neue Größe, der osmotische Koeffizient  $\phi$ , eingeführt wird, wobei  $M_W$  die Molmasse von Wasser (18.0153 g/mol) bedeutet und  $m_i$  die Molalität der jeweiligen in der Lösung befindlichen Ionen ist:

$$\phi = -\frac{1000}{M_{\rm W} \cdot \sum_{\rm i} m_{\rm i}} \ln a_{\rm W}$$
 2-7

In Kap. 1 wurde auf die Schädigung poröser Materialien durch die Vorgänge der Kristallisation, der Deliqueszenz und der Hydratation von Salzen hingewiesen. Die Deliqueszenz und die Hydratation werden im Wesentlichen durch die Wasseraktivität und damit durch die umgebende relative Feuchte bestimmt. Die Kristallisation eines Salzes  $M_{v_M} X_{v_X} \cdot v_W H_2 O$ , bestehend aus  $v_M$  Kationen M der Ladung  $z_M$ ,  $v_X$  Anionen X der Ladung  $z_X$  und  $v_W$  Molen Hydratwasser, wird durch die Reaktion nach Gl. 2-8 beschrieben:

$$v_{M}M^{z_{M}} + v_{X}X^{z_{X}} + v_{W}H_{2}O \Rightarrow M_{v_{M}}X_{v_{X}} \cdot v_{W}H_{2}O$$
2-8

Das Ionenprodukt  $K_{MX}$  obiger Reaktionsgleichung in logarithmierter Form lautet:

$$\ln K_{\rm MX} = v_{\rm M} \ln a_{\rm M} + v_{\rm X} \ln a_{\rm X} + v_{\rm W} \ln a_{\rm W}$$
2-9

Die Ionenaktivität *a*<sub>i</sub> ist definiert nach:

$$a_{i} = \frac{\gamma_{i} m_{i}}{m^{\circ}}$$
 2-10

Die Größe  $\gamma_i$  heißt Aktivitätskoeffizient und ist dimensionslos. Die Molalität  $m_i$  mit i = M bzw. X, bei der die Stoffmenge auf 1 kg des Lösungsmittels (hier Wasser) bezogen wird, bietet gegenüber der Molarität den Vorteil der Temperatur- und Druckunabhängigkeit.. Die Aktivität selbst ist ebenfalls dimensionslos, so dass durch die Standardmolalität  $m^\circ = 1$  mol/kg dividiert wird. Bei einer realen Lösung wird das nichtideale Verhalten der Solutspezies in dem Aktivitätskoeffizienten zusammengefasst, so dass im Grenzfall der unendlichen Verdünnung die Aktivität gegen  $m_i/m^\circ$  strebt und damit der Aktivitätskoeffizient gleich eins wird. Durch Einsetzen der Gl. 2-10 in Gl. 2-9 gelangt man zu:

$$\ln K_{\rm MX} = v_{\rm M} \ln \left(\frac{m_{\rm M}}{m^{\circ}}\right) + v_{\rm X} \ln \left(\frac{m_{\rm X}}{m^{\circ}}\right) + v_{\rm M} \ln \gamma_{\rm M} + v_{\rm X} \ln \gamma_{\rm X} + v_{\rm W} \ln a_{\rm W}$$
 2-11

Zur Vorhersage des Verhaltens der schädigenden Salze im porösen System ist es nach Gl. 2-11 erforderlich, die Aktivitätskoeffizienten aller ionischen Solutspezies und den osmotischen Koeffizienten zur Beschreibung der Wasseraktivität als Funktion der Konzentration, der Zusammensetzung und der Temperatur zu kennen. Die Berechnung der gesuchten Größen und deren Abhängigkeiten können mit Hilfe des PITZER-Modells durchgeführt werden, das im folgenden Kapitel näher erläutert wird.

## 2.2 Das Ionenwechselwirkungsmodell nach PITZER

## 2.2.1 Einführung

Die Beschreibung von Elektrolytlösungen mit Hilfe des von PITZER (1973) begründeten Modells beruht auf der Berücksichtigung weitreichender elektrostatischer Wechselwirkungen der Ionen in einem dielektrischen Medium und der Einbeziehung von so genannten Nahfeldwechselwirkungen, die u. a. durch Solvatation sowie Abstoßung zwischen den Elektronenhüllen der einzelnen Ionen hervorgerufen werden (vgl. PITZER, 1977). Die theoretische Behandlung der elektrostatischen Wechselwirkungen erfolgt nach einem erweiterten DEBYE-HÜCKEL-Grenzgesetz. Zur Beschreibung der Nahfeldwechselwirkungen wird ein empirischer Ansatz gewählt, der die Anpassung experimenteller thermodynamischer Daten beinhaltet. Die Grundgleichung zur Beschreibung der realen Elektrolytlösungen basiert auf einem Virialgleichungsansatz, in Anlehnung an die Virialgleichung zur Beschreibung realer Gase (vgl. einschlägige Lehrbücher der Physikalischen Chemie), und gibt die Abhängigkeit der thermodynamischen Größe  $G^{ex}$ , der freien Überschussenthalpie, von den elektrostatischen und den Nahfeldwechselwirkungen wieder:

$$\frac{G^{ex}}{w_w \cdot RT} = f(I) + \sum_i \sum_j m_i m_j \lambda_{ij}(I) + \sum_i \sum_j \sum_k m_i m_j m_k \mu_{ijk} + \dots$$
 2-12

Dabei sind *R*, *T*, und *m* die schon bekannten Größen. Das Symbol  $w_w$  beinhaltet die Masse Wasser in kg. Die Ionenstärke *I* wiederum ist definiert nach:

$$I = \frac{1}{2} \cdot \sum_{i} m_i z_i^2$$
 2-13

Der erste Term der Gl. 2-12 beinhaltet die von der Ionenstärke abhängigen elektrostatischen Wechselwirkungen, der zweite Term die Nahfeldwechselwirkungen zwischen zwei Solutspezies *i* und *j* in der Lösung. Der zweite Virialkoeffizient  $\lambda_{ij}$  besitzt für ionische Spezies ebenfalls eine Ionenstärke-Abhängigkeit, nicht jedoch für neutrale Spezies, sowie eine Abhängigkeit von Druck und Temperatur. Der dritte Term berücksichtigt die Nahfeldwechselwirkungen zwischen Tripeln von Solutspezies *i*, *j* und *k* in der Lösung. Der dritte Virialkoeffizient  $\mu_{ijk}$ kann als unabhängig von der Ionenstärke betrachtet werden, wobei aber die Druck- und Temperaturabhängigkeit ebenfalls zu berücksichtigen sind. Höhere Virialkoeffizienten, die die Nahfeldwechselwirkungen zwischen Quadrupeln etc. von Solutspezies beschreiben, werden in der Regel vernachlässigt (vgl. PITZER, 1991).

Die linke Seite der Gl. 2-12, also die freie Überschussenthalpie, kann nun direkt mit den zu berechnenden Größen zur Beschreibung des realen Verhaltens der Elektrolytlösungen, dem osmotischen Koeffizienten des Wassers als Lösungsmittel und den Aktivitätskoeffizienten der Solutspezies verknüpft werden:

$$\frac{G^{ex}}{w_w \cdot RT} = \sum_i m_i \cdot \left(1 - \phi + \ln\gamma_i\right)$$
2-14

Die Herleitung dieser Beziehung berücksichtigt die Änderung der freien Enthalpie bei der Lösung der Solutspezies in dem Lösungsmittel Wasser, die der freien Mischungsenthalpie  $\Delta G_{mix}$  entspricht. Die partielle Differentation der Gl. 2-14 nach  $m_i$  liefert eine Virialgleichung für ln  $\gamma_i$  und nach  $w_w$  eine Virialgleichung für  $\phi$  - 1. Die genaue Herleitung ist bei PITZER (1991) beschrieben. Da wie schon erwähnt die Nahfeldwechselwirkungsparameter empirisch aus thermodynamischen Daten ermittelt werden sollen, werden die Terme in f(I),  $\lambda_{ij}$  und deren Ableitungen sowie  $\mu_{ijk}$  jeweils in neu definierten Parametern zusammengefasst. Diese Vorgehensweise ergibt sich aus der Tatsache, dass nicht die individuellen Eigenschaften der einzelnen Ionen eines Elektrolyten bestimmt werden können. Es resultieren direkt die erforderlichen Gleichungen, die im folgenden Abschnitt vorgestellt werden.

#### 2.2.2 Die PITZER-Gleichungen

#### 2.2.2.1 Konzentrationsabhängigkeit

Die Gleichungen für die Aktivitätskoeffizienten  $\gamma$  der kationischen und der anionischen Spezies *M* bzw. *X* des Elektrolyten *MX* sowie für den osmotischen Koeffizienten  $\phi$  für gemischte Elektrolytsysteme ohne Neutralspezies zur Beschreibung deren Konzentrationsabhängigkeit lauten nach PITZER (1991):

$$\ln \gamma_{M} = z_{M}^{2}F + \sum_{A} m_{A} \left( 2B_{MA} + ZC_{MA} \right) + \sum_{C} m_{C} \left( 2\Phi_{MC} + \sum_{A} m_{A} \Psi_{MCA} \right) + \sum_{A < A'} m_{A} m_{A'} \Psi_{MAA'} + z_{M} \sum_{C} \sum_{A} m_{C} m_{A} C_{CA}$$
2-15

$$\ln \gamma_{X} = z_{X}^{2}F + \sum_{C} m_{C} (2B_{CX} + ZC_{CX}) + \sum_{A} m_{A} \left( 2\Phi_{XA} + \sum_{C} m_{C} \Psi_{CXA} \right) + \sum_{C < C'} m_{C} m_{C'} \Psi_{CC'X} + \left| z_{X} \right| \sum_{C} \sum_{A} m_{C} m_{A} C_{CA}$$
2-16

$$(\phi - 1) = \frac{2}{\sum_{i} m_{i}} \left[ \frac{-A_{\phi} \sqrt{I^{3}}}{1 + b\sqrt{I}} + \sum_{C} \sum_{A} m_{C} m_{A} \left( B_{CA}^{\phi} + ZC_{CA} \right) + \sum_{C < C'} m_{C} m_{C'} \left( \Phi_{CC'}^{\phi} + \sum_{A} m_{A} \Psi_{CC'A} \right) + \sum_{A < A'} m_{A} m_{A'} \left( \Phi_{AA'}^{\phi} + \sum_{C} m_{C} \Psi_{CAA'} \right) \right]$$

$$2-17$$

Die Funktion F ist dabei definiert als:

$$F = -A_{\phi} \left[ \frac{\sqrt{I}}{1 + b\sqrt{I}} + \frac{2}{b} \ln(1 + b\sqrt{I}) \right] + \sum_{C} \sum_{A} m_{C} m_{A} B'_{CA} + \sum_{C < C'} m_{C} m_{C'} \Phi'_{CC'} + \sum_{A < A'} m_{A} m_{A'} \Phi'_{AA'}$$
2-18

In den vorstehenden Gleichungen 2-15 bis 2-18 beziehen sich die Indizes M bzw. X auf den betrachteten Elektrolyten MX und C bzw. A jeweils auf die weiteren Kationen bzw. Anionen in der Elektrolytlösung. Die Indizierung i steht für ein beliebiges Ion beliebiger Ladung. Für die Gleichungen 2-15 und 2-16 gilt die Einschränkung, dass  $C \neq M$  sowie  $A \neq X$  sein muss. Bei der Summation über C < C' und analog über A < A' werden nur unterscheidbare Ionenpaare berücksichtigt.

Die Größen *m*, *z* und *I* wurden in den Kap. 2.1 bzw. 2.2.1 eingeführt. Der DEBYE-HÜCKEL-Koeffizient  $A_{\phi}$  wird in Anlehnung an ARCHER und WANG (1990) mit Hilfe eines vereinfachten Polynoms nach STEIGER (unveröffentlicht) bestimmt. Das Polynom ist im Anhang III angegeben. Die Größe  $b = 1.2 \text{ kg}^{1/2}/\text{mol}^{1/2}$  ist ein empirisch gewählter Wert. Die Funktion *Z* wird nach folgender Gleichung berechnet:

$$Z = \sum_{i} m_i |z_i|$$
 2-19

Die elektrostatischen Wechselwirkungen zur Berechnung der Aktivitätskoeffizienten in der gemischten Elektrolytlösung werden durch die ersten beiden Terme nach Gl. 2-18 und zur Berechung des osmotischen Koeffizienten durch den ersten Term nach Gl. 2-17 berücksichtigt. Der Parameter  $B_{MX}^{\phi}$  ergibt sich aus dem zweiten Virialkoeffizienten  $\lambda_{ij}$  der Gl. 2-12 (vgl. PITZER, 1991) und beinhaltet die Nahfeldwechselwirkungen der Ionenpaare MM, MX und XX. Ganz Analoges gilt für  $B_{MX}$ . Weiterhin gilt die Beziehung  $B_{MX}^{\phi} = B_{MX} + IB'_{MX}$ . Die Ionenstärkeabhängigkeiten der jeweiligen Größen ergeben sich nach Gl. 2-20 bis 2-22:

$$B_{MX}^{\phi} = \beta_{MX}^{(0)} + \beta_{MX}^{(1)} e^{\left(-\alpha_1 \sqrt{I}\right)} + \beta_{MX}^{(2)} e^{\left(-\alpha_2 \sqrt{I}\right)}$$
 2-20

$$B_{MX} = \beta_{MX}^{(0)} + \beta_{MX}^{(1)} \cdot g(\alpha_1 \sqrt{I}) + \beta_{MX}^{(2)} \cdot g(\alpha_2 \sqrt{I})$$
 2-21

$$B'_{MX} = \frac{1}{I} \Big[ \beta_{MX}^{(1)} \cdot g'(\alpha_1 \sqrt{I}) + \beta_{MX}^{(2)} \cdot g'(\alpha_2 \sqrt{I}) \Big]$$
 2-22

Die Parameter  $\beta_{MX}^{(0)}$ ,  $\beta_{MX}^{(1)}$  und  $\beta_{MX}^{(2)}$  besitzen wie die Parameter  $B_{MX}^{\phi}$  und  $B_{MX}$  die Dimension kg/mol. Die numerischen Konstanten  $\alpha_1$  und  $\alpha_2$  besitzen entsprechend die Einheit kg<sup>-1/2</sup>/mol<sup>-1/2</sup> und werden für das jeweilige betrachtete Elektrolytsystem empirisch bestimmt. Die Funktionen g(x) und g'(x), wobei  $x = \alpha \sqrt{I}$  ist, sind wie folgt definiert:

$$g(x) = \frac{2}{x^2} \left[ 1 - (1+x)e^{-x} \right]$$
 2-23

$$g'(x) = -\frac{2}{x^2} \left[ 1 - (1 + x + \frac{x^2}{2})e^{-x} \right]$$
2-24

Dabei ergibt sich die Funktion g'(x) nach:

$$g'(x) = I \cdot \frac{d(g(x))}{dx}$$
 2-25

Der Parameter  $C_{MX}$  wiederum ergibt sich nach:

$$C_{MX} = \frac{C_{MX}^{\phi}}{2\sqrt{|z_M z_X|}}$$
2-26

Dabei beschreibt  $C_{MX}^{\phi}$  die Nahfeldwechselwirkungen zwischen den Ionentripeln MMX und MXX. Dieser Parameter steht definitionsgemäß in Beziehung zum dritten Virialkoeffizienten  $\mu_{ijk}$  der Gl. 2-12 (vgl. PITZER, 1991) und besitzt die Einheit kg<sup>2</sup>/mol<sup>2</sup>. Die Wechselwirkungen zwischen den Ionentripeln gleicher Ladung MMM und XXX bleiben dabei aufgrund ihres geringen Beitrages unberücksichtigt.

Zusammenfassend werden die Parameter  $\beta_{MX}^{(0)}$ ,  $\beta_{MX}^{(1)}$  und  $\beta_{MX}^{(2)}$  sowie  $C_{MX}^{\phi}$  als so genannte binäre Wechselwirkungsparameter bezeichnet. Sie werden direkt aus experimentellen Daten bestimmt, die für binäre Elektrolytsysteme zur Verfügung stehen. Binäre Elektrolytsysteme sind solche, die aus einem Salz und Wasser bestehen. Dabei ist deren Temperatur- und Druckabhängigkeit zu berücksichtigen.

Zur vollständigen Beschreibung der thermodynamischen Eigenschaften von beliebigen Elektrolytsystemen sind neben den binären Wechselwirkungsparametern aber auch noch die so genannten ternären Wechselwirkungsparameter  $\Phi_{ij}$  und  $\Psi_{ijk}$  zu bestimmen. Dabei steht  $\Phi_{ij}$  mit dem zweiten Virialkoeffizienten  $\lambda_{ij}$  der Gl. 2-12 und  $\Psi_{ijk}$  zum dritten Virialkoeffizienten  $\mu_{ijk}$ der Gl. 2-12 in Beziehung (vgl. PITZER, 1991). Die beiden Parameter beschreiben zum einen die Wechselwirkungen zwischen zwei verschiedenen Kationen bzw. Anionen und zum anderen die Wechselwirkungen zwischen zwei verschiedenen Kationen mit einem Anion bzw. zwischen zwei verschiedenen Anionen mit einem Kation. Erhalten werden die Parameter aus experimentellen Daten, die für so genannte ternäre Elektrolytsysteme zur Verfügung stehen. Dazu zählen Systeme aus zwei Salzen mit einem gemeinsamen Kation und zwei verschiedenen Anionen oder einem gemeinsamen Anion und zwei verschiedenen Kationen sowie Wasser. Die Wechselwirkungen von drei ungleichen Ionen gleichen Ladungsvorzeichens (CCC', CC'C' oder AAA', AA'A') werden wie bei der Definition von  $C_{MX}^{\phi}$  auch hier aufgrund ihres geringen Beitrages nicht berücksichtigt. Die Ionenstärke-Abhängigkeit von  $\Psi_{ijk}$  wird vernachlässigt, so dass für diese Größe allein eine Abhängigkeit von der Temperatur und dem Druck verbleibt.

Liegen in der betrachteten Elektrolytlösung Ionen gleichen Ladungsvorzeichens aber unterschiedlichen Ladungsbetrages vor, so genannte unsymmetrische Mischungen, so ergibt sich für den Parameter  $\Phi_{ii}$  eine Abhängigkeit der Art:

$$\Phi_{ij} = \theta_{ij} + {}^{\scriptscriptstyle L} \theta_{ij}(I)$$
 2-27

Die erste Ableitung von  $\Phi_{ii}$  nach der Ionenstärke *I* ergibt sich zu:

$$\Phi_{ij}' = {}^{E} \Theta_{ij}'(I)$$
 2-28

Zudem gilt:

$$\Phi_{ij}^{\phi} = \Phi_{ij} + I \Phi_{ij}'$$
 2-29

Die Funktionen  ${}^{E}\Theta_{ij}(I)$  und  ${}^{E}\Theta_{ij}(I)$  sind abhängig von der Ionenstärke *I*, den Ladungen *z* der Ionen *i* und *j* sowie der Temperatur und dem Druck und berechnen sich nach den Gleichungen:

$${}^{E} \Theta_{ij}(I) = \left(\frac{z_i z_j}{4I}\right) \cdot \left[J\left(x_{ij}\right) - \frac{1}{2}J\left(x_{ii}\right) - \frac{1}{2}J\left(x_{jj}\right)\right]$$
2-30

$${}^{E} \Theta_{ij}'(I) = -\left(\frac{{}^{E} \Theta_{ij}(I)}{I}\right) + \left(\frac{z_{i}z_{j}}{8I^{2}}\right) \cdot \left[x_{ij} \cdot J'(x_{ij}) - \frac{1}{2}x_{ii} \cdot J'(x_{ii}) - \frac{1}{2}x_{jj} \cdot J'(x_{jj})\right]$$
 2-31

Die Variable  $x_{ij}$  ergibt sich nach folgender Gleichung, wobei  $A_{\phi}$  der DEBYE-HÜCKEL-Koeffizient ist:

$$x_{ij} = 6z_i z_j A_{\phi} \sqrt{I}$$
 2-32

Die Evaluierung der Funktion *J* kann durch numerische Integration erfolgen (HARVIE und WEARE, 1980; KIM und FREDERICK, 1988) oder durch die Anwendung einer Näherungsfunktion (PITZER, 1975), welche üblicherweise ausreichend für die Behandlung experimenteller Daten ist, so dass gilt:

$$J(x) = \frac{x}{4 + 4.581x^{-0.7237} \cdot \exp(-0.0120x^{0.528})}$$
 2-33

$$J'(x) = \frac{dJ(x)}{dx}$$
2-34

Die Funktionen J(x) bzw. J'(x) beschreiben die rein elektrostatischen Wechselwirkungen zwischen den Ionen gleichen Ladungsvorzeichens, da bei gleich geladenen Ionen die Nahfeldwechselwirkungen aufgrund der elektrostatischen Abstoßung vernachlässigbar klein sind (vgl. PITZER, 1975). Im Falle symmetrischer Mischungen, also wenn Ladungsvorzeichen und Ladungsbetrag der beiden Ionen *i* und *j* gleich sind, entfallen die unsymmetrischen elektrostatischen Mischungsterme und es gilt:

$$\Phi_{ij} = \Phi_{ij}^{\phi} = \theta_{ij}$$
 2-35

Dabei ist  $\theta_{ij}$  dann nur noch von der Temperatur und dem Druck abhängig. Dies ist der Fall bei den in dieser Arbeit untersuchten Mischungen aus 1-1 (NaOAc/NaCl) bzw. 2-1 (Ca(OAc)<sub>2</sub>/CaCl<sub>2</sub>) Elektrolyten. In allen anderen Fällen, also z. B. bei der Mischung von 1-1 mit 2-1 Elektrolyten (in dieser Arbeit betrifft das die Systeme NaOAc/Ca(OAc)<sub>2</sub> bzw. NaCl/CaCl<sub>2</sub>) finden die elektrostatischen Mischungsterme Anwendung. Dann muss auch die Ionenstärke-Abhängigkeit von  $\Phi_{ij}$  Berücksichtigung finden. Auf die Bestimmung der ternären Wechselwirkungsparameter wird in Kap. 2.2.3 eingegangen.

#### 2.2.2.2 Temperaturabhängigkeit

Neben der bisher betrachteten Konzentrationsabhängigkeit, muss auch noch die Temperaturabhängigkeit der thermodynamischen Eigenschaften der Elektrolytlösungen zu deren vollständiger Beschreibung im Rahmen dieser Arbeit Berücksichtigung finden. Dies kann zum einen direkt durch Einbeziehung der experimentell bestimmten Temperaturabhängigkeit von Aktivitätskoeffizienten bzw. des osmotischen Koeffizienten erfolgen. Die experimentell bei verschiedenen Temperaturen bestimmten Koeffizienten können dann direkt zur Bestimmung der Temperaturabhängigkeiten der binären Wechselwirkungsparameter der PITZER-Gleichungen verwendet werden. Zum anderen können aber auch Daten aus Enthalpie- und Wärmekapazitätsmessungen zur Berechnung der Temperaturabhängigkeiten der binären Wechselwirkungsparameter verwendet werden. BEYER (2001) gibt eine ausführliche Darstellung zu dieser Thematik, so dass hier nicht weiter darauf eingegangen werden soll. Zur Beschreibung der Temperaturabhängigkeit der binären Wechselwirkungsparameter  $\beta_{MX}^{(0)}$ ,  $\beta_{MX}^{(1)}$ und  $\beta_{MX}^{(2)}$  sowie  $C_{MX}^{\phi}$  wird in dieser Arbeit folgende empirische Funktion f(T) verwendet:

$$f(T) = q_1 + q_2 \left(\frac{T_0}{T} - \frac{T_0}{T_R}\right) + q_3 \ln\left(\frac{T}{T_R}\right) + q_4 \left(\frac{T - T_R}{T_0}\right) + q_5 \left(\frac{T^2 - T_R^2}{T_0^2}\right) + q_6 \ln\left(\frac{T - T_C}{T_0}\right)$$
2-36

Dabei entsprechen  $T_0 = 1$  K,  $T_R = 298.15$  K und  $T_C = 222-228$  K, wobei  $T_C$  so gewählt ist, dass bei niedrigen Temperaturen die Regressionsrechnungen zur Bestimmung der Koeffizienten  $q_i$  eine optimale Anpassung gewährleisten. Zur Berechnung der binären Wechselwirkungsparameter nach voranstehender Gleichung werden aber nicht immer alle Koeffizienten  $q_i$  benötigt. Im Rahmen dieser Arbeit lag der Schwerpunkt auf der ternären Parametrisierung mit Hilfe der in dieser Arbeit bestimmten Löslichkeitsdaten aus ternären Elektrolytsystemen unter Einbeziehung von Literaturdaten. Zur vollständigen Behandlung der ternären Elektrolytösungen wird auf die binären Parametrisierungen von BEYER und STEIGER (2002) für das Elektrolytsystem NaOAc/H<sub>2</sub>O, von BEYER (2001) für das System Ca(OAc)<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O sowie auf die binären Parametrisierungen von STEIGER (unveröffentlicht) für die Elektrolytsysteme NaCl/H<sub>2</sub>O und CaCl<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O zurückgegriffen. Die Koeffizienten nach Gl. 2-36 der binären Elektrolytsysteme sind in Tab. A5, Tab. A9 sowie Tab. 7-5 und Tab 7-7 angegeben.

## 2.2.2.3 Druckabhängigkeit

In den voranstehenden Kapiteln zur Konzentrations- und zur Temperaturabhängigkeit wurde die Druckabhängigkeit der binären und auch der ternären Wechselwirkungsparameter erwähnt. Diese wird durch die entsprechende partielle Ableitung der freien Überschussenthalpie nach dem Druck beschrieben und gestattet die Berechnung von Volumeneigenschaften der Elektrolytlösungen. Im Rahmen dieser Arbeit wurden die Druckabhängigkeiten aber nicht näher untersucht. Es wird auf STEIGER (2000) verwiesen.

## 2.2.3 Ternäre Parametrisierung

Die Bestimmung der ternären Parameter erfolgt in Anlehnung an PITZER (1991) bzw. HARVIE und WEARE (1980). Grundsätzlich können verschiedene experimentelle Größen wie osmotische Koeffizienten, Aktivitätskoeffizienten und insbesondere Löslichkeitsdaten aus ternären Systemen zur Bestimmung herangezogen werden. Die Berechnung der Wechselwirkungsparameter  $\theta_{ij}$  und  $\Psi_{ijk}$  unter Verwendung von osmotischen Koeffizienten erfolgt nach folgender Beziehung:

$$\Delta\phi \cdot \left(\frac{\sum_{l} m_{l}}{2m_{i}m_{j}}\right) = \Theta_{ij}^{\phi} + m_{k} \cdot \Psi_{ijk}$$
2-37

Dabei ergibt sich  $\Delta \phi$  aus der Differenz zwischen den experimentell bestimmten osmotischen Koeffizienten und den nach dem PITZER-Modell berechneten osmotischen Koeffizienten entsprechend der Gl. 2-17, unter Vernachlässigung der ternären Wechselwirkungsparameter gemäß  $\theta_{ij} = \Psi_{ijk} = 0$ . Es wird über alle Molalitäten  $m_i$  der in der Lösung befindlichen Ionen summiert. Die Indizes *i* und *j* bezeichnen die Ionen gleichen Ladungsvorzeichens und *k* das Ion mit entgegengesetzter Ladung. Durch Regressionsrechnung erhält man  $\theta_{ii}$  als Ordinatenabschnitt und  $\Psi_{ijk}$  als Steigung der Funktion bei Auftragung der linken Seite der Gl. 2-37 gegen die Molalität  $m_k$ .

Zur Auswertung experimenteller mittlerer Aktivitätskoeffizienten eines Salzes MX in einer ternären Mischung MX/NX/H<sub>2</sub>O kann eine ganz analoge Beziehung zu Gl. 2-37 aufgestellt werden:

$$\Delta \ln \gamma_{MX} \cdot \left(\frac{\nu}{2\nu_{M}m_{N}}\right) = \theta_{MN} + \frac{1}{2} \left(m_{X} + m_{M}\frac{\nu_{X}}{\nu_{M}}\right) \cdot \Psi_{MNX}$$
 2-38

Die Größe  $\Delta \ln \gamma_{MX}$  ergibt sich aus der Differenz zwischen den experimentellen Aktivitätskoeffizienten und den nach der Gl. 2-39 berechenbaren mittleren Aktivitätskoeffizienten unter Berücksichtigung der Gl. 2-15 und 2-16.

$$\ln\gamma_{MX} = \frac{\nu_M \ln\gamma_M + \nu_X \ln\gamma_X}{\nu}$$
2-39

Auch hier werden wiederum zur Berechnung des mittleren Aktivitätskoeffizienten nach dem PITZER-Modell die ternären Parameter zunächst gleich null gesetzt.  $v_i$  sind die stöchiometrischen Koeffizienten des Salzes MX. Die Indizes *M*, *N* und *X* bezeichnen die beiden Kationen und das Anion und  $z_i$  die Ladungen der Ionen. Es gilt zusätzlich  $v = v_M + v_X$ . Eine analoge Regressionsrechnung wie für die Auswertung von osmotischen Koeffizienten liefert auch hier die ternären Parameter.

Die Bestimmung der ternären Wechselwirkungsparameter mittels experimenteller Löslichkeitsdaten aus ternären Elektrolytsystemen erfolgt wiederum ganz analog. Durch Einsetzen der Gleichungen 2-7, 2-39, 2-15, 2-16 und 2-17 in die Gl. 2-11 lässt sich eine den Gleichungen 2-37 bzw. 2-38 ganz analoge Beziehung für  $\Delta \ln K_{MX}$  erhalten. Dabei entspricht diese Größe der Differenz aus experimentell ermittelten ln *K*-Werten und nach dem PITZER-Modell berechneten ln *K*-Werten unter Ausschluss der ternären Wechselwirkungsparameter.

$$\Delta \ln K_{MX} \cdot \left(\frac{1}{2m_N}\right) = \left(\nu_M - \nu_W \frac{M_W}{1000} m_M\right) \theta_{MN} + \left(\frac{\nu_M}{2} m_X + \frac{\nu_X}{2} m_M - \nu_W \frac{M_W}{1000} m_M m_X\right) \cdot \Psi_{MNX}$$
2-40

Die Temperaturabhängigkeiten der ternären Wechselwirkungsparameter wird durch den nachfolgenden Ausdruck beschrieben:

$$f(T) = q_1 + q_2 \left(\frac{T_0}{T} - \frac{T_0}{T_R}\right) + q_3 \ln\left(\frac{T}{T_R}\right) + q_4 \left(\frac{T - T_R}{T_0}\right)$$
 2-41

Es gelten die analogen Anmerkungen wie in Kap. 2.2.2.1 zu Gl. 2-36.

## 3 Methodik der Salzlöslichkeitsbestimmung

## 3.1 Einführung

Die Untersuchung der Lösungsgleichgewichte in wässrigen Elektrolytsystemen erfordert neben der eigentlichen Löslichkeitsbestimmung auch die Bestimmung des mit der Lösung im Gleichgewicht stehenden Bodenkörpers, wenn Systeme untersucht werden, die noch nicht ausreichend charakterisiert sind. Die Bestimmung von Salzlöslichkeiten in wässrigen Elektrolytlösungen kann prinzipiell anhand unterschiedlicher Vorgehensweisen erfolgen. Hierzu zählen die sogenannten indirekten Methoden, die visuellen Methoden und die analytischen Methoden (POTTER *et al.*, 1977).

Die indirekten Methoden beruhen auf der Messung einer intensiven Größe (z. B. Druck) in Abhängigkeit von einer vorgegebenen Lösungszusammensetzung. Dabei werden ungesättigte und gesättigte Lösungen untersucht, so dass aus der Änderung der beobachteten Größe beim Übergang vom ungesättigten zum gesättigten System die Löslichkeit bestimmt werden kann. Bei den visuellen Methoden wird das Lösen bzw. die Kristallisation in Abhängigkeit von der Temperatur für eine vorgegebene Lösungszusammensetzung beobachtet. Mit der bekannten Einwaage an Wasser und Salz in dem vorliegenden Elektrolytsystem wird die Löslichkeit für diejenige Temperatur bestimmt, bei der sich der letzte Salzkristall gerade auflöst. Dabei ist der entscheidende Nachteil dieser Vorgehensweisen die fehlende Bodenkörperanalytik. Diese ist aber gerade bei der Untersuchung von nicht bzw. nicht ausreichend charakterisierten Elektrolytsystemen von entscheidender Bedeutung zur Bestimmung des vorliegenden Gleichgewichts und des thermodynamischen Ionenaktivitätsproduktes.

Die weitaus häufiger angewendeten Methoden zur Bestimmung von Salzlöslichkeiten in Elektrolytsystemen sind die analytischen unter isothermen Bedingungen, die gleichzeitig auch die Untersuchung des Bodenkörpers erlauben, mit dem sich die Lösung im Gleichgewicht befindet. Hierbei werden eingewogene Mengen an Wasser und Salz unter Verbleib eines Bodenkörpers bis zur Gleichgewichtseinstellung bei einer bestimmten Temperatur thermostatisiert. Die Einstellung des Lösungsgleichgewichtes kann durch zeitlich versetzte Beprobung der Lösung verfolgt werden. Die Beprobung des Bodenkörpers muss so erfolgen, dass eine Umwandlung bei der Probenentnahme ausgeschlossen werden kann, damit die bestimmten Lösungskonzentrationen mit der zugehörigen festen Phase in Bezug gesetzt werden. Die Bodenkörperanalytik wird klassisch nach der Restmethode von SCHREINEMAKERS (1893) durchgeführt. Als direkte Methoden zur Untersuchung der festen Phase kommen die Differentialthermoanalyse (u. a. BLOCK und WATERS, 1968) sowie die Röntgendiffraktometrie (z. B. SHAFFER, 1967) zur Anwendung. Die Bestimmung der Masse an Wasser in der entnommenen Probelösung ist zur Angabe der Konzentration in Molalitäten erforderlich. Dies kann zum einen durch Trocknung der Probelösung erfolgen (z. B. FLEISCHMANN und MERSMANN, 1984) oder über die Bestimmung der Dichte der Lösung bei der gegebenen Temperatur (u. a. CRUMP *et al.*, 1995). Da die Trocknung von Elektrolytlösungen nicht unproblematisch ist (siehe Kap. 4.1) und die Bestimmung der Dichten in unserer Arbeitsgruppe nicht möglich war, wurde in dieser Arbeit die Masse an Wasser in den Proben durch Differenzbildung berechnet (siehe Kap. 3.2.1.5).

Im Rahmen dieser Arbeit wurde auf die analytische Methode unter isothermen Bedingungen zur Salzlöslichkeitsbestimmung zurückgegriffen, da die untersuchten wässrigen Elektrolytsysteme nicht bzw. nicht hinreichend charakterisiert waren und somit neben der Lösungszusammensetzung auch die Art des Bodenkörpers zu bestimmen war. Im Folgenden wird auf die Herstellung der Lösungen und die Probennahmen eingegangen. Die analytischen Methoden zur Konzentrationsbestimmung und Untersuchung der Bodenkörper werden in Kap. 4 vorgestellt und diskutiert.

## 3.2 Die isotherm gesättigten Salzlösungen

#### 3.2.1 Herstellung und Probenentnahme der gesättigten Salzlösungen

#### 3.2.1.1 Reagenzien

Zur Herstellung der gesättigten Salzlösungen wurden folgende Salze eingesetzt: Natriumacetat wasserfrei, Natriumchlorid und Calciumchlorid-Dihydrat der Qualität p.a. (Fa. MERCK, Darmstadt, Deutschland) sowie hydratisiertes Calciumacetat der Qualität purum p.a. (Fa. FLUKA, Buchs, Schweiz). Alle Salze wurden ohne weitere Reinigung oder Trocknung direkt eingesetzt. Im Falle des Calciumacetats wurde vom Hersteller keine Angabe bez. der Hydratstufe gemacht. Da aber, wie in Kap. 5.3.4 und 6.4.3 noch näher erläutert wird, die Hydratstufe des eingesetzten Salzes für die Löslichkeitsuntersuchungen von Interesse sein kann, wurde diese bei einer 1 kg-Packung mittels komplexometrischer Titration des Calciumgehaltes mit 0.01-molarer EDTA sowie röntgendiffraktometrisch bestimmt. Dabei wurde das Hemihydrat gefunden. Des Weiteren wurde deionisiertes Wasser aus einer Reinstwasseranlage (Typ

Seralpur pro 90c, Fa. SERAL, Hamburg, Deutschland) mit einem spezifischen Widerstand von 18 M $\Omega$  cm verwendet.

#### 3.2.1.2 Aufbau der Apparatur und verwendete Materialien

Die Apparatur zur Herstellung der gesättigten Lösungen ist in Abb. 3-1 wiedergegeben. Dabei war das Kernstück der Apparatur ein Kälte- und Umwälzthermostat F25-MH (Fa. JULABO, Selbach, Deutschland) mit Druck- und Saugpumpe, einer Auflösung von 0.01 K, einer Anzeigegenauigkeit von 0.5 % und einer Temperaturkonstanz intern sowie extern von  $\pm 0.01$  K. Die Temperaturmessung erfolgte intern und extern durch Pt100-Fühler. Das interne Thermostatenbad hatte ein Fassungsvermögen von ca. 4 L. Die Abdeckung des internen Thermostatenbades wurde mit einer Schaumstoffisolierung versehen.

Das doppelwandige externe Plexiglasbad – mit einem Füllvolumen von ca. 6 L (Innenabmessungen HxBxT 15x20x20 cm) – sowie die Zu- und Ableitung zum Thermostaten waren ebenfalls mit Schaumstoff isoliert. Während des Betriebes wurde zusätzlich eine Abdeckung des Bades mit handelsüblicher Frischhaltefolie und mit Aluminiumfolie umwickelten Schaumstoff vorgenommen, um die Verdunstung vor allem bei höheren Arbeitstemperaturen zu reduzieren. Die Anschlüsse für die Schlauchleitungen waren an einer Seite des Bades so angesetzt, dass das Wasser an der unteren Ecke einströmte und an der diagonal gegenüberliegenden Ecke der gleichen Seite abgepumpt wurde. Die Temperaturdifferenz zwischen internem und externem Bad konnte dadurch auf maximal 0.5 K bei allen Temperaturverteilung über das gesamte externe Bad von weniger als ±0.02 K bei der untersuchten Temperatur von 323.15 K erreicht. Die Konstanz des Wasserspiegels im externen Bad wurde mittels zweier Durchflussventile in der Zu- und Ableitung gewährleistet.

In der Zu- und Ableitung zum externen Bad waren zusätzlich je ein Y-Verteilerstück eingesetzt, so dass über einen angeschlossenen Wärmetauscher-Profilschlauch (Silikonkautschuk) ein Kupferrohr (I.d. 16.1 mm, W.s. 1.0 mm, l. 82.1 mm) thermostatisiert werden konnte. Dieses Kupferrohr diente zur Aufnahme der Spritzen für die Probenentnahme. Die Zuleitung zum Kupferrohr sowie das Rohr selbst wurden ebenfalls mit Schaumstoff isoliert.

Drei 250 mL-Rundkolben mit je einem Seitenhalsansatz und Quickfitverschluss mit Silikonsepten konnten zeitgleich in dem externen Bad thermostatisiert werden. Die Salzlösungen wurden zur schnelleren Gleichgewichtseinstellung mit Hilfe von Rührwerken der Fa. HEI-DOLPH (Kelheim, Deutschland; einmal Typ RZR 1, zweimal Typ RZR 50) über Rührwellen mit Rührblatt und Rührhülse der Fa. BRAND (Wertheim, Deutschland) durchmischt. Rührwelle und Rührhülse wurden mittels der zugehörigen Teflondichtungen gasdicht gegen die Umgebungsatmosphäre verschlossen. Alle Schliffe wurden zur Abdichtung mit KWS-Hochvakuumfett (Fa. Pöllath, Zeil a. Main, Deutschland) behandelt.



**Abb. 3-1** A: Thermostat mit Kältemaschine, B: Internes Bad, C: 250 mL-Becherglas, D: Befestigungsplatte für das Becherglas, E: Isolierung, F: Ventile, G: Isoliertes Cu-Rohr zur Spritzenthermostatisierung, H: Externes Bad, I: 250 mL-Rundkolben mit Salzlösung und Bodenkörper, J: KPG-Rührer, K: Rührwelle mit Rührblatt, L: Externer Pt100-Fühler

Die Probenentnahme der Salzlösungen erfolgte mit Hilfe von Sterican-Einmalkanülen (Fa. BRAUN, Melsungen, Deutschland; l. 120 mm, I.d. 0.8 mm) und 10 mL-Einwegspritzen mit doppeltem Dichtungsring und Luer Lok Anschluss (PP; Fa. BECTON DICKINSON, Basel, Schweiz). Zur Filtration wurden gebrauchsfertige Filterhalter mit Cellulosenitratmembran der Fa. SCHLEICHER & SCHUELL (Dassel, Deutschland) mit 5 µm Porendurchmesser verwendet.

#### 3.2.1.3 Kalibrierung der Pt100-Fühler

Der interne Arbeitsfühler des Thermostaten wurde vor jeder neuen Löslichkeitsmessung überprüft und gegebenenfalls kalibriert. Die Überprüfung erfolgte mittels eines geeichten Quecksilberthermometers der Fa. AMARELL (Kreuzwertheim, Deutschland; Eichscheinnummer 4/348/97) mit einem Messbereich von 288.15 bis 298.15 K und 0.02 K Teilung bei 293.15 K. Der externe Fühler wurde anschließend bei der entsprechenden Arbeitstemperatur überprüft und gegebenenfalls abgeglichen.

#### 3.2.1.4 Ansatz der Salzlösungen

Die Salze wurden auf 1 mg genau in die 250 mL-Rundkolben eingewogen (Waage: Analytical A 20S, Fa. SARTORIUS, Göttingen, Deutschland). Die Einwaagen wurde so berechnet, dass ein Bodenkörper verbleiben sollte. Dies gelang bei fast allen Ansätzen (Ausnahmen siehe Kap. 6.4.3 und 6.4.4). Auf diese Weise sollten Übersättigungen der Lösungen vermieden werden. Die Einwaagen aller Ansätze sind in den Anhängen IV bis VIII angegeben. Anschließend wurden die Kolben in das externe Bad verbracht und thermostatisiert. Die Zugabe des Wassers erfolgte unter Rühren über die Seitenhalsansätze der Kolben mit Hilfe von Vollpipetten entsprechender Volumina (alle Fa. BRAND). Dabei wurde das Wasser so langsam zugegeben, dass auftretende Lösungsenthalpien durch die Thermostatisierung kompensiert werden konnten.

## 3.2.1.5 Durchführung der Probenentnahme

Die Kanülen, Filterhalter und Spritzen wurden in dem internen Thermostatenbad über Nacht temperiert. Die Spritzen wurden vor Benutzung in das thermostatisierte Kupferrohr verbracht. Zur Probenentnahme wurde das Rühren der Lösungen für ca. 1 h unterbrochen, damit sich die Bodenkörper absetzen konnten. Anschließend wurde die temperierte Kanüle auf die Einmalspritze aufgesetzt und durch das Septum in die Lösung eingeführt. Nach Ansaugen von 10 mL Probelösung wurde das Volumen zu ungefähr gleichen Teilen auf zwei zuvor gewogene 50 mL-Messkolben (BRAND) verteilt und die Masse der Probelösung bestimmt. Die Wägungen wurden auf der schon erwähnten Analysenwaage auf 0.1 mg genau vorgenommen. Die Masse an Wasser in der Probelösung wurde aus der Differenz von Probenmasse und Salzmasse, die aus den analytischen Ergebnissen berechnet wurde, ermittelt. Auf ein Spülen der Einmalmaterialen wurde zugunsten der Temperaturkonstanz verzichtet, da die Materialien bez. der interessierenden Ionen bei den vorliegenden Konzentrationen der untersuchten Elektrolytlösungen als blindwertfrei betrachtet werden konnten.

Die Messkolben wurden auf 50 mL mit Wasser aufgefüllt und die so erhaltenen Lösungen in 30 mL-Schraubröhrchen der Fa. SARSTEDT (Nümbrecht, Deutschland) abgefüllt. Bis zur weiteren Verwendung wurden diese bei 253.15 K tiefgekühlt aufbewahrt.

Die Probenentnahmen wurden das erste Mal nach 24 h vorgenommen und dann noch dreimal innerhalb eines Zeitraumes von 6 d. Auf diese Weise wurden jeweils acht Proben zu jedem Ansatz erhalten. Im System Ca(OAc)<sub>2</sub>/NaOAc/H<sub>2</sub>O bei 298.15 K wurden bei der Untersuchung von drei Ansätzen innerhalb des 6 d-Zeitraumes nur jeweils vier Proben genommen (siehe auch Kap. 6.3). Die Untersuchung der Löslichkeiten im ternären System Ca(OAc)<sub>2</sub>/CaCl<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O bei 278.15 und 323.15 K erfolgte zum Teil nur über einen Zeitraum von 2-3 d. Auch hier wurden dann jeweils nur vier Proben erhalten (siehe auch Kap. 6.4.2 und 6.4.4).

#### 3.2.2 Messungen der relativen Feuchten über den gesättigten Salzlösungen

Nach der jeweils letzten Probenentnahme eines jeden Ansatzes wurden die relative Feuchten über den Lösungen mittels des in Kap. 4.5 beschriebenen Sensors gemessen. Dabei wurde der Sensor nach Entfernung des Quickfitverschlusses des Seitenhalsansatzes in diesen eingeführt, so dass der Sensor ca. 3 cm tief in die durchschnittlich 5.5 cm langen Seitenhalsansätze hineinragte. Auf diese Weise wurde eine Benetzung des vorderen Sensorteils durch verspritzende Salzlösung beim Rühren verhindert. Die Abdichtung erfolgte mittels einer Dichtungsmasse der Fa. TEROSON (Heidelberg, Deutschland). Die Kolben tauchten bei der Messung bis ca. 0.5 cm unter das Ende des Seitenhalsansatzes in das Wasser ein.

Die Datenaufnahme erfolgte, bis der aktuelle Messwert der relativen Feuchte um nicht mehr als  $\pm 0.2$  % r.F. von dem berechneten 1 h-Mittelwert abwich. Dies dauerte je nach Feuchtebereich ca. 2 bis 3 h.

## 3.2.3 Gewinnung des Bodenkörpers

#### 3.2.3.1 Aufbau der Apparatur und Materialien

Der Bodenkörper sollte so gewonnen werden, dass eine Umwandlung möglichst ausgeschlossen werden konnte, auch bei Temperaturen, die deutlich von der Raumtemperatur abwichen. Hierfür wurde die in Abb. 3-2 dargestellte Apparatur verwendet. Zur Temperierung diente ein Kälte- und Umwälzthermostat RCS 6 der Fa. LAUDA (Lauda-Königshofen, Deutschland) mit Druckpumpe, einer Auflösung von 0.1 K, einer Anzeigegenauigkeit von  $\pm 0.2$  % und einer Temperaturkonstanz von  $\pm 0.02$  K. Die Temperaturmessung erfolgte intern durch einen Pt500-Fühler. Das interne Thermostatenbad hatte ein Fassungsvermögen von ca. 5 L.

An den Thermostaten wurde über die Anschlussstutzen das gleiche Schlauchmaterial zur Temperierung eines Kupferrohres angeschlossen wie unter Kap. 3.2.1.2 beschrieben. Das Kupferrohr (I.d. 25.2 mm, W.s. 1.4 mm, l. 70.2 mm) diente zur Temperierung von selbst angefertigten Filterrohren (A.d. 24.0 mm, l. 125 mm) mit einer Frittenporosität G4. Diese waren zusätzlich oben mit einem NS 14.5 Hülsenschliff versehen. Die Filtration erfolgte über einen Filtrierapparat nach WITT (Fa. BRAND), an den eine Membranpumpe Typ MZ 2 C der Fa. VACUUBRAND (Wertheim, Deutschland) angeschlossen war. Die Belüftung erfolgte über einen Dreiwegehahn.

In dem internen Thermostatenbad wurde eine Befeuchterschlange (Abb. 3-3) aus Glas thermostatisiert, die zur Aufnahme der überstehenden gesättigten Salzlösungen aus den Rundkolben diente. Die Befeuchterschlange und das Filterrohr konnten über einen ca. 60 cm langen mit Schaumstoff isolierten PE-Schlauch (I.d. 0.5 cm) und einer Kappe, versehen mit einem NS 14.5 Kernschliff und einem Hahn (kurz: N<sub>2</sub>-Kappe), verbunden werden.



**Abb. 3-2** A: Thermostat mit Kältemaschine, B: Internes Bad, C: Luftbefeuchter (Seitenansicht), D: Isolierte Schlauchverbindung mit  $N_2$ -Kappe, E: Isoliertes Cu-Rohr zur Filterrohrthermostatisierung mit eingesetztem Filterrohr, F: Filtrierapparat nach WITT, G: Erlenmeyerkolben, H: Drei-Wege-Hahn, I: Membranpumpe



**Abb. 3-3** Schematische Darstellung des Luftbefeuchters (Aufsicht), Gesamtlänge der Glaswendel ca. 70 cm

Zur Überführung der gesättigten Salzlösung in den Luftbefeuchter und des Bodenkörpers in das Filterrohr wurden zwei handelsübliche PE-Trichter verwendet. Diese waren zusätzlich mit Aluminiumfolie umwickelt.

## 3.2.3.2 Durchführung der Bodenkörperfiltration

Nach Beendigung der Feuchtemessung über einer Salzlösung, wurde dem Bodenkörper Zeit zum Absetzen gegeben. Der Rundkolben wurde aus dem externen Thermostatenbad entnommen, dabei durch einen entsprechend temperierten 250 mL-Kolben ersetzt und sofort in temperiertes Isoliermaterial verbracht, welches den Kolben vollständig umgab. Das Abdekantieren der überstehenden Lösung in die Luftbefeuchterschlange und das Überführen des Bodenkörpers in das Filterrohr erfolgte zügig mit Hilfe der PE-Trichter, die ebenfalls temperiert waren. Anschließend wurde die temperierte Schlauchverbindung mit der N<sub>2</sub>-Kappe aufgesetzt. Die Temperierung der verschiedenen Materialien und Hilfsmittel erfolgte je nach untersuchter Temperatur im Kühl- oder Trockenschrank, die entsprechend eingestellt waren.

Die Filtrationen dauerten 15 bis 30 min, wobei die angesaugte Luft bei der Unterdruckfiltration über der in der Luftbefeuchterschlange befindlichen gesättigten Salzlösung entsprechend konditioniert wurde.

Nach Beendigung der Filtration wurden die Bodenkörper in temperierte 13 mL-Probenröhrchen der Fa. SARSTEDT überführt sowie mit Parafilm (AMERICAN NATIONAL CAN, Neenah, WI, USA) verschlossen und bis zur weiteren Verwendung bei der entsprechenden Temperatur aufbewahrt.

## 3.2.4 Fehlerbetrachtung

Grundsätzlich sind Fehlerquellen für die Bereiche der Herstellung der gesättigten Salzlösungen, der Probenentnahme der Lösungen, der Messung der relativen Feuchte, der analytischen Methoden sowie der Probennahme der Bodenkörper zu betrachten. Die Fehlerbetrachtung der Feuchtemessung über den gesättigten Salzlösungen erfolgt gesondert in Kap. 4.5.3.

Die Temperierung der Salzlösungen kann mit einer abgeschätzten Genauigkeit von ±0.05 K angegeben werden, bedingt durch die Anzeigegenauigkeit des Thermostaten und der Ablesegenauigkeit des zur Kalibrierung verwendeten Hg-Thermometers. Daraus ergibt sich ein möglicher Fehler in der Molalitätsbestimmung für das binäre System NaOAc/H<sub>2</sub>O – dieses untersuchte System besaß die stärkste Temperaturabhängigkeit der Löslichkeit – bei 328.15 K von ±0.47 %; die Steigung der Löslichkeitskurve wird in diesem Temperaturbereich nahezu maximal. Dagegen ist die Temperaturgenauigkeit der thermostatisierten Filter, Kanülen und Spritzen für die Ergebnisse der Löslichkeitsbestimmung von untergeordneter Bedeutung, da die Thermostatisierung lediglich zur Verhinderung von Kristallisationen während der Probennahme vorgenommen wurde. Durch die Thermostatisierung konnte dies sowohl für die Elektrolytsysteme mit zunehmender Löslichkeit bei steigender Temperatur als auch für diejenigen Systeme mit abnehmender Löslichkeit bei steigender Temperatur gewährleistet werden. Die Wägung der Probelösung zur Bestimmung des Wassergehaltes der Proben wiederum konnte mit einer Genauigkeit von  $\pm 0.0003$  g vorgenommen werden, wobei die Einwaagen der Probenlösungen stets 2 g überschritten, so dass der Fehler der Wägung keinerlei Relevanz für den Gesamtfehler des Verfahrens besitzt. Der Fehler bei der Probenvorbereitung wird im wesentlichen durch die Verdünnung verursacht. Die Fehler der Verdünnung wiederum werden vor allem bestimmt durch die Genauigkeiten der verwendeten EPPENDORF-Pipetten. Hierbei liegen die erreichbaren Genauigkeiten bei ±1.0%, wenn konsequent auf Vorbenetzung und langsames Pipettieren geachtet wird. Die Genauigkeit der verwendeten Messkolben wird vom Hersteller mit  $< \pm 0.2$  % angegeben. Insgesamt betrachtet dürfte der Gesamtfehler des Verfahrens weniger durch die Herstellung der gesättigten Lösungen und deren Beprobung als durch die nachgeschaltete Analytik inklusive der erforderlichen Verdünnungen hervorgerufen werden. Die Genauigkeiten der analytischen Methoden Ionenchromatographie (Kap. 4.2) und ICP-OES (Kap. 4.3.1.2) liegen im Bereich von  $\pm 2$  bis  $\pm 3$  %, so dass für die eigentliche Löslichkeitsbestimmung über das gesamte Verfahren eine Genauigkeit von ±5 % abgeschätzt werden kann.
Der Fehler der Probenentnahme der Bodenkörper teilt sich in den Fehler, der durch das Überführen von gesättigter Lösung verursacht wird und den Fehler während der eigentlichen Filtration. Das Überführen wurde – wie in Kap. 3.2.3.2 beschrieben – mittels temperierter Trichter durchgeführt. Dabei lag die abgeschätzte Genauigkeit der Temperierung bei 0.5 bis 1 K, bedingt durch die Regelbarkeit von Trockenschrank bzw. Kühlschrank. Da aber die Kontaktzeiten der Lösung bzw. der Bodenkörper mit den Trichtern kurz waren, war eine Beeinflussung der Lösungsgleichgewichte auszuschließen. Die Temperaturgenauigkeit während der Filtration wurde durch den hierfür zur Verfügung stehenden Thermostaten (siehe Kap. 3.2.3.1) bestimmt, welche laut Hersteller mit 0.2 % von der Anzeige angegeben wird. Dies hat eine Genauigkeit von 0.01 bis 0.1 K für den Temperaturbereich von 278.15 K bis 333.15 K zur Folge.

Die Genauigkeit der Temperierung war bei der Herstellung der gesättigten Lösungen größer als bei der Gewinnung der Bodenkörper, jedoch muss hier berücksichtigt werden, dass die Bodenkörper weniger empfindlich auf Temperaturdifferenzen reagieren als die Lösungsgleichgewichte.

# 4 Analytische Methoden – Theoretisches, Experimentelles und Ergebnisse

# 4.1 Einführung

Bei der Durchsicht der Literatur zum Thema Salzlöslichkeitsbestimmung zeigte sich, dass die Analytik, die zur Untersuchung der Lösungszusammensetzung eingesetzt wird, auch in jüngerer Zeit von klassischen Verfahren dominiert wird. Hier sind in erster Linie titrimetrische Verfahren zu nennen (z. B. APELBLAT und MANZUROLA, 1999; CHRISTOV, 2000; TRYPUC und LYJAK, 2000). Andere Arbeiten jüngerer Zeit wie von z. B. BALLERAT-BUSSEROLLES et al. (1999) stützen die Untersuchung der Lösungszusammensetzung auf die eingewogenen Massen an Wasser und Salz. Dies kann aber gerade bei hygroskopischen oder hydratbildenden Salzen durch anhaftendes Wasser bzw. falsch angenommene Hydratstufen problematisch sein. Andererseits ist eine entsprechende Konditionierung von Salzen durch Lagerung bei definierten relativen Feuchten sehr zeitaufwendig (DORN, 1997). BONNER (1988) bestimmt die Löslichkeit von Natriumacetat in Wasser durch vollständige Trocknung der Probelösungen. Diese Methode ist dann problematisch, wenn eine Trocknung bis zum wasserfreien Salz nicht möglich ist, ohne dass z. B. Zersetzung auftritt oder eine Hydratstufe erreicht wird, die sich nur schwer entwässern lässt. Des Weiteren kann bei der Trocknung das Kriechverhalten von Salzen problematisch werden (ERLENMEYER, 1927) und die Trocknung selbst erhebliche Zeit in Anspruch nehmen (DORN, 1997). Daher ist der analytischen Bestimmung der Lösungszusammensetzung der Vorzug zu geben.

In der vorliegenden Arbeit wurden erstmalig für die Untersuchung von Salzlöslichkeiten in gemischten, wässrigen Elektrolytlösungen moderne analytische Verfahren wie Ionenchromatographie und optische Emissionsspektrometrie mittels induktiv gekoppelter Plasmaanregung eingesetzt. Der Vorteil liegt in der universellen Einsetzbarkeit. So konnte hier die Bestimmung des Natriums erfolgen, welches in Arbeiten, die ausschließlich auf klassische Methoden allein zurückgreifen, nicht erfasst wird. Da die Genauigkeit der modernen analytischen Methoden die der klassischen Analysen nicht erreicht, war im Rahmen dieser Arbeit die Anwendbarkeit für die Salzlöslichkeitsbestimmung festzustellen.

## 4.2 Anionenaustauschchromatographie (AAC)

## 4.2.1 Einführung

Die Ionenchromatographie hat sich seit ihrer Einführung durch SMALL *et al.* (1975) zu einer der führenden analytischen Methoden für die Anionenbestimmung in wässrigen Matrices entwickelt. Auf den prinzipiellen Aufbau und den theoretischen Hintergrund soll im Folgenden nur soweit eingegangen werden, wie es im Rahmen dieser Arbeit zum Verständnis nötig ist. In allen anderen Fällen sei auf ein Standardwerk verwiesen (WEISS, 2001).

Für die Untersuchungen in dem relevanten reziproken Salzsystem Ca<sup>2+</sup>/Na<sup>+</sup>/OAc<sup>-</sup>/Cl<sup>-</sup>/H<sub>2</sub>O sollte mit Hilfe der AAC in erster Linie die Bestimmung von Acetat und Chlorid nebeneinander etabliert werden unter Verwendung der Leitfähigkeitsdetektion in Verbindung mit der Suppressortechnik. Unter Berücksichtigung des Rahmens, in dem diese Arbeit angefertigt wurde, war es aber gleichzeitig wünschenswert, zusätzlich auch noch die anorganischen Anionen Nitrat und Sulfat sowie die organischen Anionen Formiat und Oxalat simultan mit analysieren zu können. Die gleichzeitige Bestimmung anorganischer und organischer Anionen mit Hilfe der Ionenchromatographie erfolgt üblicherweise durch Anwendung der Gradiententechnik. Für den Routinebetrieb ist aber der weniger aufwendigen und robusteren isokratischen Ionenchromatographie der Vorzug zu geben. Aus diesem Grund wurde in dieser Arbeit eine Methode zur isokratischen Bestimmung der sechs Anionen Chlorid, Nitrat, Sulfat sowie Acetat, Formiat und Oxalat etabliert und bez. der Genauigkeit optimiert.

Die am häufigsten eingesetzte und universellste Detektionsart bei der Anionenchromatographie ist die Leitfähigkeitsdetektion. Da die in der Regel verwendeten Eluenten aus Natriumcarbonat-/Natriumhydrogencarbonat-Puffern oder Natronlauge bestehen, kann ein so genannter Membransuppressor verwendet werden, der die Grundleitfähigkeit der Eluenten durch Ionenaustausch über einen kationenselektive Membran herabsetzt und so zu einer erhöhten Nachweisempfindlichkeit führt. Zur Veranschaulichung ist in Abb. 4-1 die Funktionsweise eines elektrochemisch arbeitenden Suppressors bei der Verwendung eines NaOH-Eluenten skizziert.



Abb. 4-1 Schematische Funktionsweise eines elektrochemischen Suppressors bei Verwendung eines NaOH-Eluenten

Der hier gezeigte Suppressortyp kann mit dem Eluenten im Gegenstromprinzip betrieben werden. Durch den Eluentenkanal gelangt der Eluent zusammen mit dem Analyten in die Leitfähigkeitszelle und von dort in einen Anoden- und einen Kathodenraum. Durch Elektrolyse des Wassers aus dem rückgeführten Eluat werden im Anodenraum H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>-Ionen (in der Abb. 4-1 kurz H<sup>+</sup>) erzeugt, die über eine Kationenaustauschermembran in den Eluentenkanal gelangen und dort den Eluenten neutralisieren. Zum Ladungsausgleich wandern die Na<sup>+</sup>-Ionen des Eluenten über eine zweite Kationenaustauschermembran in den Kathodenraum, wo entsprechend Natronlauge zurückgebildet wird.

Zur Etablierung der isokratischen ionenchromatographischen Methode zur Bestimmung der sechs oben erwähnten anorganischen und organischen Anionen wurde die kürzlich entwickelte Anionenaustauschersäule AS 10, die die Bestimmung von Anionen in Matrices hoher Ionenstärke erlaubt, eingesetzt (TOOFAN *et al.*, 1997). Die letztere Eigenschaft ist für die Bestimmung von Anionen in konzentrierten Elektrolytlösungen, wie sie bei den in dieser Arbeit durchgeführten Löslichkeitsbestimmungen vorlagen, ideal. Die Autoren erreichen durch Verwendung eines 80 mmol/L NaOH-Eluenten eine simultane isokratische Bestimmung der Anionen Fluorid, Acetat, Formiat, Chlorid und Sulfat. Die Erhöhung der Konzentration des NaOH-Eluenten auf 85 mmol/L erlaubt die zusätzliche Bestimmung von Oxalat. Die isokratische Erfassung von Nitrat ist nicht vorgesehen, da – bedingt durch das Säulenmaterial – stark polarisierbare Anionen wie das Nitrat lange Retentionszeiten besitzen. Dies ergibt sich aufgrund von nicht-ionischen Adsorptionsprozessen an dem Trennmaterial, weshalb die Autoren auch von einem hydrophoben Anion im Falle des Nitrats sprechen. Um

das Nitrat trotzdem erfassen zu können, wird in den DIONEX INSTALLATION INSTRUCTIONS (1997) eine Gradientenmethode vorgeschlagen.

#### 4.2.2 Theoretische Aspekte

Bei der Anwendung der Leitfähigkeitsdetektion in Verbindung mit der Suppressortechnik unter Verwendung von Eluenten, die wässrige Lösungen von Salzen schwacher Säuren sind, wie z. B. Natriumcarbonat-/Natriumhydrogencarbonat-Puffer, wird in der Literatur über das Auftreten nichtlinearer Kalibrierfunktionen bei der Bestimmung anorganischer Anionen in niedrigen Konzentrationsbereichen berichtet (VAN OS et al., 1984; DOURY-BERTHOD et al., 1985; MIDGLEY und PARKER, 1989; TARTARI et al., 1995). Die Ursache hierfür ist in der oben beschriebenen Funktionsweise des Suppressors begründet, wobei im Folgenden unterschieden werden muss zwischen vollständiger und unvollständiger Suppression. Bei vollständiger Suppression werden sowohl die Eluentkationen als auch die Analytkationen gegen H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>-Ionen (im Folgenden kurz H<sup>+</sup>) ausgetauscht, so dass letztendlich die konjugierten Säuren H<sub>n</sub>L resultieren. Im Falle von Carbonat-/Hydrogencarbonat-Puffern entsteht so Kohlensäure. Das Dissoziationsgleichgewicht der resultierenden zweiprotonigen konjugierten Säure  $H_2L \Rightarrow H^+ + HL^-$  wird dann durch die Dissoziation der konjugierten Analytsäuren  $HX \rightarrow H^+ + X^-$  beeinflusst. Der daraus resultierende Effekt ist in der Abb. 4-2 dargestellt. Dabei ist der Leitfähigkeitsbeitrag zum resultierenden Signal durch den Analyten durch GI beschrieben. Das ungestörte Signal des Eluenten wird durch GIII dargestellt, welches aber durch die Beeinflussung des Dissoziationsgleichgewichtes der Kohlensäure durch den Analyten in den Signalverlauf GII übergeht. Die resultierende Leitfähigkeit ergibt sich dann zu GI + GII. Dieses Signal hat keinen gaußförmigen Verlauf aufgrund seiner komplexen Abhängigkeit von der Analytkonzentration im Eluat. Die Gleichungen, die hinter den einzelnen Leitfähigkeitsbeiträgen stehen, sollen hier nicht weiter erläutert werden. Es sei auf DOURY-BERTHOD et al. (1985) verwiesen.



Elutionsvolumen

**Abb. 4-2** Signalverlauf der unterschiedlichen Leitfähigkeitsbeiträge bei Anwendung der Suppressortechnik; Erläuterung zu den einzelnen Beiträgen siehe Text

Dieser Effekt wurde für die starken konjugierten Säuren von Chlorid, Nitrat und Sulfat durch die vier oben genannten Arbeitsgruppen beobachtet. Entsprechend dieses Mechanismus sollten bei vollständiger Suppression für reine NaOH-Eluenten, da das Suppressorprodukt Wasser ist, keine nichtlinearen Kalibrierfunktionen beobachtet werden (HADDAD und JACKSON, 1990; LUCY, 1998). Dies wurde experimentell in einer kürzlich erschienenen Publikation (BRINKMANN et al., 2002) untersucht. Die Autoren postulieren einen nichtlinearen Funktionsverlauf der Kalibrierkurven basierend auf der Beeinflussung des Autoprotolyse-Gleichgewichtes des Wassers sowie unvollständiger Dissoziation schwachsaurer Analyten. Im Falle nicht vollständiger Suppressionen wurden Nichtlinearitätseffekte bez. der Kalibrierfunktionen auch bei der Verwendung von NaOH-Eluenten beobachtet (TIAN et al., 1988). Die Autoren untersuchen den Einfluss unterschiedlicher verbleibender Natriumkonzentrationen verschiedener verwendeter Eluenten nach der Suppression auf die Peakhöhe bei verschiedenen Analytkonzentrationen. Dabei kommt es bei der Anwendung eines bestimmten Eluenten für kleine Analytkonzentrationen zur Peakhöhendepression, die mit steigender verbleibender Natriumkonzentration zunimmt. Die gewünschte unvollständige Suppression findet in der Ionenchromatographie Anwendung bei der Bestimmung von Anionen schwacher Säuren (CALIAMA-NIS et al., 1997; HUANG et al., 1999). Hierbei beobachten letztere Autoren das Auftreten von nichtlinearen Kalibrierfunktionen für niedrige Restnatriumkonzentrationen von 0.01 bis 0.2 mmol/L. Weiterhin ist zu bedenken, dass NaOH-Eluenten leicht Carbonatkontaminationen aufweisen, die dann eine mögliche Nichtlinearität hervorrufen könnten.

Die Kalibrierung bei der isokratischen Ionenchromatographie mit Leitfähigkeitsdetektion und Suppressortechnik ist somit nicht trivial und mit einer linearen Anpassung nicht immer hinreichend genau. Für die Anwendung im Bereich der Salzlöslichkeitsuntersuchung war daher eine Optimierung der Kalibrierung in Hinblick auf die erreichbare Genauigkeit dringend erforderlich. Im Folgenden wird auf die Methodenetablierung und Optimierung genauer eingegangen.

### 4.2.3 Experimentelles

### 4.2.3.1 Apparative Ausstattung der Ionenchromatographie

Das in dieser Arbeit verwendete chromatographische System besteht aus einer inerten isokratischen Doppelkolbenpumpe P 1000 (THERMO SEPARATION PRODUCTS, San Jose, CA, USA), einem Autosampler BT 7041 (BIOTRONIK/EPPENDORF, Hamburg, Deutschland) mit einem 6-Wege-Injektionsventil 7010 (RHEODYNE, Rohnert Park, CA, USA) und einem Ionenchromatographen 2010i mit einem Leitfähigkeitsdetektor CDM-I (DIONEX, Sunnyvale, CA, USA). Der Detektor wird temperaturkompensiert (Faktoreinstellung 1.7). Die Suppression erfolgt elektrochemisch mittels eines ASRS-Ultra Suppressors in Verbindung mit einem SRS-Steuergerät (Stromstärke i = 300 mA) im so genannten "Autosuppression Recycle Mode" (DIONEX). Als Trennsäulen dienen die nacheinandergeschalteten Anionenaustauschersäulen AG 10 (Vorsäule 50 x 4 mm) und AS 10 (Analytische Trennsäule 250 x 4 mm) der Fa. DIONEX. Die Kapillarleitungen (Länge vom Injektionsventil bis zur Detektorzelle 0.38 m, A.d. 1.57 mm, I.d. 0.254 mm) und die 50  $\mu$ L-Probenschleife (A.d. 1.57 mm, I.d. 0.508 mm) bestehen aus PEEK (UPCHURCH SCIENTIFIC, Oak Harbor, WA, USA).

Die Datenaufnahme erfolgt mittels eines Advanced Computer Interface der Fa. DIONEX in Verbindung mit einem Personalcomputer. Die Datenanalyse erfolgte durch die DIONEX Chromatographiesoftware AI-450 Version 3.33 unter Anwendung der Peakflächenauswertung.

#### 4.2.3.2 Chemikalien und Vorgehensweise bei der ionenchromatographischen Messung

Alle Lösungen und die Eluenten wurden mittels 0.2 µm Porenweite filtrierten, deionisierten Wassers aus einer Reinstwasseranlage hergestellt (siehe Kap. 3.2.1.1).

Es wurden drei verschiedene Eluentkonzentrationen mit 50, 80 und 100 mmol/L NaOH verwendet, welche stets frisch vor jeder Messung angesetzt wurden. Dazu wurden 5 L Wasser unter Vakuum und Rühren für 45 min entgast. Es wurden entsprechend abgewogene Mengen an NaOH-Plätzchen (p.A., Merck, Darmstadt, Deutschland) – 10, 16 und 20 g – zugegeben und für weitere 15 min entgast. Der Fluss des Eluenten lag bei 1 mL/min.

Die Stammstandardlösungen mit 1 g/L Chlorid, Nitrat und Sulfat wurden als Fertigstandards von der Fa. Merck bezogen und bei Raumtemperatur gelagert. Die Stammstandardlösungen für Acetat, Formiat und Oxalat mit je 1 g/L wurden aus den bis zur Gewichtskonstanz getrockneten wasserfreien Natriumsalzen der Qualität p.a. (Merck) hergestellt und bei 253.15 K aufbewahrt. Alle Kalibrierstandards wurden durch volumetrische Verdünnung aus den Stammstandards hergestellt und ebenfalls bei 253.15 K aufbewahrt. Vor der Benutzung der gekühlten Lösungen wurden diese auf Raumtemperatur erwärmt. Bei der Untersuchung der Linearität der Kalibrierfunktionen lagen die Kalibrierbereiche für Acetat, Formiat, Oxalat, Chlorid, Nitrat und Sulfat im Bereich von 0.5-5.0, 0.25-2.5, 0.5-5.0, 0.2-2.0, 0.75-7.5 und 0.5-5.0 mg/L. Für die Messungen der Proben aus den Salzlöslichkeitsuntersuchungen hingegen wurde für Acetat im Bereich von 1.0 bis 10.0 mg/L und für Chlorid von 0.5 bis 5.0 mg/L kalibriert.

Die nach Kap. 3.2.1.5 gewonnenen Probenlösungen wurden durch volumetrische Verdünnung für die IC-Messungen vorbereitet. Dabei wurde zunächst die erste Verdünnungsstufe von bis zu 1:1000 mit Hilfe von Messkolben (BRAND) durchgeführt. Die zweite Verdünnung erfolgte direkt in den IC-Probengefäßen (bis 1:20).

Zur Abnahme der Volumina wurden in allen Fällen EPPENDORF-Pipetten (Fa. EPPENDORF, Hamburg, Deutschland) entsprechender Volumenbereiche verwendet.

### 4.2.3.3 Natrium- und pH-Messungen

In Kap. 4.2.1 wurde auf die Bedeutung des Suppressors für das Kalibrierverhalten bei der Ionenchromatographie mit Leitfähigkeitsdetektion hingewiesen. Zur Bestimmung der Suppressoreffizienz bei Verwendung des 100 mmol/L-NaOH-Eluenten wurden die Natriumkonzentrationen vor und nach der Suppression mittels Flammen-Atomemissionsspektrometrie (F-AES) bestimmt (Kap. 4.3.2). Dies erfolgte bei der standardmäßig verwendeten Stromstärke i = 300 mA. Zusätzlich wurden Messungen des pH-Wertes im Eluat nach der Suppression durchgeführt. Das pH-Meter pH40 (WTW, Weilheim, Deutschland) wurde in Verbindung mit einer pH-sensitiven Glaselektrode InLab 406 (METTLER TOLEDO, Urdorf, Schweiz) verwendet und mittels zweier Pufferlösungen (MERCK) mit pH = 4 und pH = 7 kalibriert. Während der Probennahme und der pH-Messung wurde das Probengefäß mit Parafilm® (Kap. 3.2.3.2) verschlossen. Für diese Messungen wurde bei der Suppression im "Autosuppression External Water Mode" gearbeitet, wobei als Regenerent im Gegenstrom entgastes Reinstwasser verwendet wurde.

### 4.2.3.4 Reinheit des NaOH-Eluenten

Die NaOH-Eluenten wurden in Hinblick auf eine eventuell vorhandene Carbonatkontamination weiterhin mittels Acidimetrie (Kap. 4.4) untersucht. Für diese Untersuchungen wurde 1 L einer 0.1 mol/L-Natronlauge in der in Kap. 4.2.3.2 beschriebenen Weise hergestellt, wobei zusätzlich der Verdunstungsverlust bei der Vakuumentgasung berücksichtigt wurde (da dieser aber mit 0.02 Gew.-% bezogen auf die Masse Wasser sehr gering ausfällt, wurde dieser Verlust bei der eigentlichen Eluentherstellung vernachlässigt). Es wurden 3.9956 g NaOH-Plätzchen in 998.058 mL entgastem Wasser gelöst. Die so erhaltene Natronlauge wurde dann undotiert und mit Natriumcarbonat dotiert titrimetrisch bestimmt. Das Natriumcarbonat für die Dotierungen wurde bis zur Gewichtskonstanz bei 383.15 K im Trockenschrank (HERAEUS, Düsseldorf, Deutschland) getrocknet und auf 0.1 mg genau in 100 mL-Messkolben (BRAND) eingewogen (Waage wie Kap. 3.2.1.4). Die Kolben wurden dann mit der Natronlauge aufgefüllt. Die Einwaagen betrugen 5.8 mg, 7.8 mg und 11.2 mg entsprechend einer resultierenden Natriumcarbonatkonzentration in der NaOH von 0.55 mmol/L, 0.74 mmol/L und 1.06 mmol/L.

#### 4.2.4 Ergebnisse und Diskussion

#### 4.2.4.1 Trennung der Anionen

Die simultane isokratische Bestimmung der sechs Anionen wurde bei allen drei Eluentkonzentrationen untersucht. Abb. 4-3 zeigt die Trennung von Acetat, Formiat, Chlorid, Sulfat, Oxalat und Nitrat für je einen Standard mit 5.0, 2.5, 2.0, 5.0, 5.0, und 7.5 mg/L. Für Acetat und Formiat wird bei keinem Eluenten eine vollständige Basislinienauflösung erreicht. Die Auflösungen  $R_s$  von Acetat und Formiat liegen für den 100 mmol/L-NaOH-Eluenten bei  $R_{\rm s} = 2.27$  bis 2.12 über den gesamten Kalibrierbereich. Damit ist nach WEISS (1995) eine Quantifizierung möglich. Das Nitrat kann dabei in weniger als 30 min eluiert werden. Für die schwächeren Eluenten mit 80 bzw. 50 mmol/L steigen die mittleren Auflösungen auf  $R_{\rm s} = 2.37$  bzw. 3.45, wobei die Retentionszeiten für Nitrat auf  $t_{\rm R} = 33.43$  bzw. 50.60 min zunehmen.

Als Qualitätskriterium für die Peakauswertung ist neben der Peakauflösung auch noch die Peakasymmetrie zu betrachten. Die Peakasymmetrien  $A_s$  für das am stärksten retardierte Anion Nitrat erreichen im Falle des 100 mmol/L-NaOH-Eluenten Werte zwischen  $A_s = 1.38$ und  $A_s = 2.32$  für die kleinste (0.75 mg/L) und die größte (7.5 mg/L) Standardkonzentration. Für die 80 mmol/L und 50 mmol/L liegen die Peakasymmetrien im Bereich von  $A_s = 1.31$  bis 2.38 bzw. 1.46 bis 2.57. Im Vergleich dazu ergeben sich die Peakasymmetrien für die Bestimmung von Sulfat zu  $A_s = 1.27$  und  $A_s = 1.48$  für die niedrigste (0.5 mg/L) und die höchste (5.0 mg/L) Standardkonzentration bei der Verwendung des 80 mmol/L-NaOH-Eluenten, welcher von TOOFAN *et al.* (1997) zur Sulfatbestimmung eingesetzt wird. Das Asymmetrieverhalten bei der Bestimmung des Nitrats im Vergleich zur Bestimmung des Sulfats ist akzeptabel.

Bei der Verwendung des 100 mmol/L-NaOH-Eluenten wird eine ausreichende Peakauflösung von Acetat und Formiat bei gleichzeitig akzeptablen Peakformen des Nitrats erreicht. Dabei bleibt die Laufzeit eines Chromatogramms von weniger als 30 min auch für den Routinebetrieb in einem annehmbaren Rahmen, zumal die vorgeschlagene Gradientenapplikation (siehe Kap. 4.2.1) unter Berücksichtigung der noch erforderlichen Equilibrierzeit mehr als 30 min in Anspruch nimmt.



Abb. 4-3 Isokratische Trennung der Anionen Acetat (5.0 mg/L), Formiat (2.5 mg/L), Chlorid (2.0 mg/L), Sulfat (5.0 mg/L), Oxalat (5.0 mg/L) und Nitrat (7.5 mg/L) mit A: 100 mmol/L, B: 80 mmol/L und C: 50 mmol/L NaOH

## 4.2.4.2 Überprüfung der Linearität der Kalibrierfunktionen

Die Diskussion in Kap. 4.2.2 macht die Notwendigkeit der Linearitätstests, die im Folgenden erläutert werden, deutlich. Für die Linearitätstests wurde für die Anionen Acetat und Chlorid ein etwas anderer Kalibrierbereich verwendet als bei der Messung der Probelösungen aus den Salzlöslichkeitsbestimmungen. Insgesamt wurden die Konzentrationsbereiche aller Anionen für die Überprüfung der Linearität am unteren Limit der Kalibrierbereiche gewählt, um Effekte durch Säulenüberladungen, wie von DOURY-BERTHOD *et al.* (1985) beobachtet, auszuschließen. Der höher gewählte Kalibrierbereich für die Probenanalytik, garantierte bei maximalen Verdünnungsstufen von 1:20000, dass die Verdünnungen in maximal zwei Schritten erfolgen konnten. Nach FUNK *et al.* (1995) werden Linearitätstest an Kalibrierfunktionen durchgeführt, die zehn möglichst äquidistant verteilte Standardkonzentrationen x umfassen. Dazu wurden die gemessenen Peakflächen y aller erhaltenen Kalibrierfunktionen gemäß den Gl. 4-1 und Gl. 4-2 einer linearen und einer quadratischen Regression unterworfen.

$$y = a_l + b_l x \tag{4-1}$$

$$y = a_q + b_q x + c_q x^2 \tag{4-2}$$

Die Regression liefert die Ordinatenabschnitte  $a_i$ , die Steigungen  $b_i$  sowie die Krümmung  $c_q$ . Die Ergebnisse der Linearitätsprüfung werden im Detail nur für den 100 mmol/L-NaOH-Eluenten angegeben, da dieser zur Routineanwendung kam. Es sei jedoch erwähnt, dass die Ergebnisse für die schwächeren Eluenten ganz analog ausfallen. Die Anwendung der quadratischen Regression im Vergleich zur linearen führt zu einer Verbesserung sowohl der Bestimmtheitsmaße  $r^2$  als auch der Reststandardabweichungen  $s_R$  für die Anionen Acetat, Oxalat, Chlorid, Nitrat und Sulfat. Im Falle des Formiats zeigt sich keine signifikante Verbesserung (siehe Tab. 4-1).

Anionen	Kalibrierfunktionstyp				
(Anzahl der	linear	quadratisch	linear	quadratisch	
Kalibrierfunktionen)	$r^2$	$r^2$	S <sub>R</sub>	<i>S</i> <sub>R</sub>	
Acetat (13)	$0.99705 \pm 0.00115$	$0.99913 \pm 0.00036$	$893\pm162$	$515 \pm 114$	
Formiat (12)	$0.99915 \pm 0.00059$	$0.99924 \pm 0.00054$	$640\pm213$	$647\pm218$	
Oxalat (10)	$0.99927 \pm 0.00027$	$0.99978 \pm 0.00011$	$1195\pm205$	$690\pm188$	
Chlorid (11)	$0.99833 \pm 0.00077$	$0.99963 \pm 0.00030$	$1101\pm252$	$534\pm208$	
Nitrat (9)	$0.99887 \pm 0.00075$	$0.99973 \pm 0.00017$	$1668\pm498$	$858\pm287$	
Sulfat (12)	$0.99913 \pm 0.00024$	$0.99978 \pm 0.00008$	$1457\pm216$	$776 \pm 150$	

**Tab. 4-1** Vergleich der Bestimmtheitsmaße  $r^2$  und der Reststandardabweichungen  $s_R$  für lineare und quadratische Regression bei der Anwendung von 10-Punkt-Kalibrierungen und Verwendung eines 100 mmol/L-NaOH-Eluenten

Die Residualanalysen der linearen und der quadratischen Regressionen ergeben für die Anionen Acetat, Oxalat, Chlorid, Nitrat und Sulfat im Falle der linearen Regressionen systematische Abweichungen, während die quadratischen Regressionen keine systematischen Trends aufweisen. Die Abb. 4-4 zeigt dies für Acetat und Chlorid. Im Falle des Acetats nimmt die Empfindlichkeit mit steigender Standardkonzentration ab, wohingegen die Empfindlichkeit für die Chloridbestimmung mit steigender Standardkonzentration zunimmt. Die Kalibrierfunktionen der Anionen Oxalat, Nitrat und Sulfat zeigen den gleichen Trend wie im Falle des Chlorids, so dass auf eine gesonderte Darstellung verzichtet wird. Die Kalibrierfunktion für das Formiat zeigt für beide Regressionsrechnungen keine systematischen Trends der Residuen, sondern einen nahezu gleichen Verlauf für lineare und quadratische Regression (Abb. 4-5).



Abb. 4-4 Kalibrierung von Acetat (A), (B) und Chlorid (C), (D); ( $\bullet$ ): Messwerte; (—): Kalibrierfunktionen, berechnet nach linearer (A), (C) und nach quadratischer (B), (D) Regression; ( $\circ$ ): Residuen



**Abb. 4-5** Kalibrierung von Formiat; (•): Messwerte; (—): Kalibrierfunktionen, berechnet nach linearer (A) und nach quadratischer (B) Regression; (•): Residuen

Die anhand dieser Ergebnisse sichtbare Verbesserung der Wiedergabe der wahren Kalibrierfunktion durch quadratische Regressionen wurde zusätzlich durch Anwendung eines statistischen Tests abgesichert. Hierfür wurde der Signifikanztest nach MANDEL (1964) auf alle erhaltenen Kalibrierfunktionen für alle Anionen angewendet. Es werden die Reststandardabweichungen der linearen und der quadratischen Regressionen, syl und syq, berechnet. Nach Gl. 4-3 ergibt sich aus diesen beiden Größen der Prüfwert f zu:

$$f = \frac{(N-2) \cdot s_{yl}^2 - (N-3) \cdot s_{yq}^2}{s_{yq}^2}$$
(4-3)

Dabei ist N die Anzahl der Standardkonzentrationen (hier: N = 10). Der berechnete Prüfwert f wird dann mit den entsprechenden F-Werten  $F(f_1 = 1, f_2 = N-3, P = 0.99) = 12.25$  und  $F(f_1 = 1, f_2 = N-3, P$  $f_2 = N-3$ , P = 0.95) = 5.59 der *F*-Tabellen für die zweiseitige Fragestellung verglichen. Die Ergebnisse der Signifikanzprüfung sind in Tab. 4-2 zusammengefasst. Für die Anionen Acetat, Chlorid und Sulfat wird auf dem 5 %-Niveau (P = 0.95) in allen Fällen eine signifikant bessere Anpassung durch die quadratische Kalibrierung erreicht. Auf dem 1 %-Niveau werden in 6, 8 bzw. 7 von 10 Fällen signifikante Werte für f berechnet. Im Falle des Oxalats und des Nitrats werden in 2 von 10 bzw. in 1 von 9 Fällen nicht signifikante Prüfwerte f berechnet. In allen anderen Fällen bei der Bestimmung dieser beiden Anionen werden signifikant genauere Anpassungen durch quadratische Regressionen erreicht. Für das Formiat ist die lineare Regression mit einer Ausnahme ausreichend zur Beschreibung der Kalibrierfunktion.

Es bleibt festzuhalten, dass die Bestimmung aller Anionen mit Ausnahme des Formiats durch quadratische Kalibrierungen zu erfolgen hat.

Anionen <sup>a</sup>	Prozentualer Anteil der Kalibrierfunk- tionen mit <i>f</i> > 12.25 <sup>b</sup>	Prozentualer Anteil der Kalibrierfunk- tionen mit <i>f</i> > 5.59°	Prozentualer Anteil der Kalibrierfunk- tionen mit <i>f</i> < 5.59°
Acetat	61.5	38.5	0
Formiat	0	8.3	91.7
Oxalat	81.8	18.2	0
Chlorid	75.0	25.0	0
Nitrat	70.0	10.0	20.0
Sulfat	77.8	11.1	11.1

Tab. 4-2 Ergebnisse des Signifikanztests nach MANDEL (1964) für 10-Punkt-Kalibrierungen unter Verwendung eines 100 mmol/L-NaOH-Eluenten

<sup>a</sup> Anzahl der getesteten Kalibrierfunktionen siehe Tab. 4-1

<sup>b</sup> Wert für  $F(f_1 = 1, f_2 = 7, P = 0.99)$ <sup>c</sup> Wert für  $F(f_1 = 1, f_2 = 7, P = 0.95)$ 

## 4.2.4.3 Ursache der Nichtlinearität

Die im Rahmen dieser Arbeit beobachteten nichtlinearen Kalibrierfunktionen sollten in Hinblick auf Ihre Ursache überprüft werden, da – wie in Kap. 4.2.2 eingehend diskutiert – das Problem nicht trivial ist. Dazu war zunächst die Suppressoreffizienz zu überprüfen. Hierzu wurde die Natriumkonzentration vor und nach der Suppression durch F-AES (siehe Kap. 4.3.2) bestimmt. Die Natriumkonzentration des Eluenten vor der Suppression betrug  $c(Na^+) = 100.3$  mmol/L. Nach der Suppression wurde für i = 300 mA eine verbleibende Konzentration von  $c(Na^+) = 0.0035$  mmol/L gemessen. Diese Natriumkonzentration liegt hier im Bereich der Nachweisgrenze des Verfahrens (siehe Kap. 4.3.2). Die gemessene Natriumkonzentration entspricht dabei einer Suppressoreffizienz von 99.997 %, so dass für die standardmäßig verwendete Stromstärke i = 300 mA von vollständiger Suppression ausgegangen werden kann und somit hier nicht die Ursache zu finden ist.

Eine weitere denkbare Ursache für das Auftreten nichtlinearer Kalibrierfunktionen bei vollständiger Suppression ist eine Kontamination des NaOH-Eluenten mit Carbonat. In der Praxis ist es sehr schwierig, absolut reine Hydroxid-Eluenten zu erhalten. Ein neuer Weg, der in jüngster Zeit beschritten wird, ist die Herstellung reiner Hydroxid-Eluenten im Sinne einer Online-Elektrolyse, um dieses all gegenwärtige Problem zu umgehen (SMALL *et al.*, 1998). Im Rahmen dieser Arbeit wurden die NaOH-Eluenten aber noch auf konventionellem Wege hergestellt, so dass eine Carbonat-Kontamination nicht auszuschließen war.

Aufgrund der Arbeitsweise des beschriebenen Suppressors und vorliegender vollständiger Suppression war zu vermuten, dass Carbonatverunreinigungen im Eluat nach der Suppression durch das resultierende Suppressorprodukt Kohlensäure pH-Werte kleiner 7 zur Folge haben. Genau dies konnte mittels pH-Wert-Messungen bestätigt werden, wobei der gemessene pH-Wert bei pH = 5.05 lag. Unter der berechtigten Annahme, dass dieser pH-Wert allein auf vorhandene Kohlensäure zurückgeführt werden kann, ist eine Abschätzung der Konzentration nach Gl. 4-4 möglich unter näherungsweiser Verwendung von Konzentrationen anstelle von Aktivitäten. Die Konzentration der H<sup>+</sup>-Ionen und der Kohlensäure sind  $c(H^+)$  bzw.  $c(H_2CO_3)$ . Die Dissoziationskonstante der 1. Deprotonierungsstufe der Kohlensäure ist  $K_1$ :

$$c(H^{+}) = \sqrt{K_{a1} \cdot c(H_2 C O_3)}$$
(4-4)

Die Gl. 4-4 ergibt nach Umformung:

$$c(H_2 CO_3) = \frac{c(H^+)^2}{K_1}$$
(4-5)

Durch Einsetzen von pH = 5.05 und pK<sub>1</sub> = 6.35 (LIDE, 1998) ergibt sich eine abgeschätzte Carbonatkonzentration von  $c(H_2CO_3) \approx 0.18 \text{ mmol/L}$ .

Die acidimetrische Bestimmung von Carbonatspuren in NaOH-Lösungen ist in der Literatur beschrieben (COVINGTON *et al.*, 1978), wobei die Autoren ausgehend von einer 0.1 molaren NaOH-Lösung eine Nachweisgrenze von 0.5 Mol-% angeben, die aber unter bestimmten Voraussetzungen auch noch unterschritten werden kann.

Eine mögliche Kontamination der NaOH-Eluenten kann bedingt sein durch Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Gehalte der NaOH-Plätzchen, wobei vom Hersteller (MERCK) bis zu 1 Gew.-% als möglich angegeben werden. Als zweite Quelle einer Kontamination kommt das Wasser bzw. die fertige Lösung in Frage, zum einen bedingt durch noch gelöstes CO<sub>2</sub> im Wasser (trotz Entgasung) und durch CO<sub>2</sub>-Absorption aus der Luft beim Umfüllen. Denkbar ist auch eine Kombination aus beiden Quellen. Da die zu erwartende Carbonatkontamination in der NaOH-Lösung gemäß der Abschätzung nach der pH-Wert-Messung im Bereich der Nachweisgrenze zu erwarten war, wurden neben der NaOH-Lösung, die als Eluent dient, auch mit Natriumcarbonat dotierte NaOH-Lösungen titriert. Die bei der Titration erhaltenen Wertepaare an Verbrauch von H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Maßlösung und pH-Wert sind für einzelne Titrationen beispielhaft in der Abb. 4-6 wiedergegeben. Dabei wurde nur der interessierende Bereich um den pH-Sprung dargestellt. Zusätzlich wurde die erste Ableitung durch Bildung der Differenzenquotienten  $\Delta pH/\Delta V$  eingetragen.



**Abb. 4-6** Experimentelle Titrationskurven für A: undotierte 0.1 mol/L-NaOH, B: 0.1 mol/L-NaOH dotiert mit 0.55 mmol/L-Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, C: 0.1 mol/L-NaOH dotiert mit 0.74 mmol/L-Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, D: 0.1 mol/L-NaOH dotiert mit 1.06 mmol/L-Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (Maßlösung 0.05 mol/L-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), und deren erste Ableitungen; (•): Messwerte, linke y-Achse; (—): 1. Ableitung, rechte y-Achse

Die Titrationskurve für die undotierte NaOH-Lösung lässt keinen Carbonatsprung erkennen, wobei für die erste Ableitung neben der deutlichen Asymmetrie des Peaks auch eine Schulter zu erkennen ist. Die dotierten NaOH-Lösungen dagegen zeigen in den Titrationskurven einen Carbonatsprung, und in den ersten Ableitungen ist jeweils ein zusätzliches Maximum zu erkennen. Mit zunehmender Carbonatkonzentration kommt es zur Peakverbreiterung und damit zu einer schlechteren Auflösung beider Maxima. Die Peakverbreiterung resultiert aus der Differenzenquotientenbildung, da die Steigungen der Titrationskurven am Equivalenzpunkt bedingt durch die größere Carbonatkonzentration abflachen. Die durch die senkrechten Linien eingetragenen Verbräuche nehmen entsprechend der größeren Carbonatkonzentrationen zu. Allerdings sind die Titrationskurven und deren Ableitungen und die daraus resultierenden Verbräuche allein nicht ausreichend zur exakten quantitativen Bestimmung des Carbonatgehaltes des undotierten Eluenten. Eine quantitative Abschätzung kann aber vorgenommen werden, wenn bestimmte Annahmen getroffen werden (siehe weiter unten).

Die qualitative Identifizierung des Carbonats ist aber zweifelsfrei möglich, wenn die experimentellen Kurven mit theoretisch berechneten verglichen werden. Die theoretisch berechneten Titrationskurven für verschiedene simulierte Carbonatkonzentrationen sind in der Abb. 4-7 dargestellt. Die erforderliche Gleichung mit der Wasserstoffionenkonzentration (genauer Hydroniumkonzentration) als Variablen, wird in Analogie zu COVINGTON *et al.* (1978) erhalten. Hierzu sind zunächst alle relevanten Reaktionsgleichungen in der wässrigen Lösung zu berücksichtigen:

$$2 \text{ NaOH} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Na}_2\text{SO}_4 + 2 \text{ H}_2\text{O}$$
$$\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{CO}_3$$
$$\text{H}_2\text{CO}_3 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HCO}_3^- \text{ und } \text{HCO}_3^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{CO}_3^{2-}$$
$$\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{OH}^-$$

Die Schwefelsäure wird als vollständig dissoziiert angenommen und das Gleichgewicht  $H_2CO_3 \Rightarrow H_2O + CO_2$  vernachlässigt. Die Aufstellung der Ladungsbilanz liefert:

$$[Na^{+}] + [H^{+}] = 2[SO_{4}^{2^{-}}] + [HCO_{3}^{-}] + 2[CO_{3}^{2^{-}}] + [OH^{-}]$$
(4-6)

und die Massenbilanzierung:

 $[NaOH] = c_1 \tag{4-7}$ 

$$[Na_2CO_3] = c_2 \tag{4-8}$$

$$[Na^+] = c_1 + 2 \cdot c_2 \tag{4-9}$$

$$[SO_4^{2^-}] = (0.5 \cdot c_1 + c_2) \cdot x \tag{4-10}$$

$$[\mathrm{H}^+] = h \tag{4-11}$$

$$[H_2CO_3] + [HCO_3^-] + [CO_3^{2-}] = c_2$$
(4-12)

Dabei entspricht *x* dem Molverhältnis von Säure zu Base. Des Weiteren sind folgende Gleichgewichte zu berücksichtigen:

$$K_{1} = \frac{\left[\mathrm{H}^{+}\right] \cdot \left[\mathrm{HCO}_{3}^{-}\right]}{\left[\mathrm{H}_{2}\mathrm{CO}_{3}\right]} \tag{4-13}$$

$$K_2 = \frac{\left[\mathrm{H}^+\right] \cdot \left[\mathrm{CO}_3^{2-}\right]}{\left[\mathrm{HCO}_3^{2-}\right]} \tag{4-14}$$

$$K_{\rm W} = \left[ {\rm H}^+ \right] \cdot \left[ {\rm O} {\rm H}^- \right] \tag{4-15}$$

Mit  $K_1 = 4.467 \cdot 10^{-7}$ ,  $K_2 = 4.677 \cdot 10^{-11}$  und  $K_W = 1.012 \cdot 10^{-14}$ . Durch Umstellung der Gln. 4-13 und 4-14 nach [H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>] bzw. [HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>] und Einsetzen erhält man Gleichungen für diese beiden Spezies als Funktion von [CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>]. Diese Ausdrücke werden wiederum in Gl. 4-12 eingesetzt, so dass man nach Umformung Gl. 4-16 erhält:

$$\left[\mathrm{CO}_{3}^{2^{-}}\right] = \frac{K_{1} \cdot K_{2} \cdot c_{2}}{K_{1} \cdot K_{2} + h \cdot K_{1} + h^{2}}$$
(4-16)

In die nach [HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>] aufgelöste Gl. 4-14 wird nun Gl. 4-16 eingesetzt, so dass folgt:

$$\left[\text{HCO}_{3}^{-}\right] = \frac{h \cdot K_{1} \cdot c_{2}}{K_{1} \cdot K_{2} + h \cdot K_{1} + h^{2}}$$
(4-17)

Durch Einsetzen der Gln. 4-9, 4-10, 4-11, 4-16 und 4-17 sowie der nach  $[OH^-]$  aufgelösten Gl. 4-15 in die Gl. 4-6 wird schließlich ein Polynom vierten Grades in *h*, der Wasserstoffionenkonzentration, erhalten. Näherungsweise werden hier nur die Konzentrationen und nicht die Aktivitäten der beteiligten Spezies betrachtet.

$$0 = h^{4} + (c_{1} + 2 \cdot c_{2} + K_{1} - c_{1} \cdot x - 2 \cdot c_{2} \cdot x) \cdot h^{3} + (c_{1} \cdot K_{1} + c_{2} \cdot K_{1} + K_{1} \cdot K_{2} - c_{1} \cdot x \cdot K_{1} - 2 \cdot c_{2} \cdot x \cdot K_{1} - K_{W}) \cdot h^{2} + (c_{1} \cdot K_{1} \cdot K_{2} - c_{1} \cdot x \cdot K_{1} \cdot K_{2} - 2 \cdot c_{2} \cdot x \cdot K_{1} \cdot K_{2} - K_{1} \cdot K_{W}) \cdot h - K_{1} \cdot K_{2} \cdot K_{W}$$

$$(4-18)$$

Grundsätzlich sind Polynome vierten Grades analytisch lösbar (GELLERT *et al.*, 1965), wobei die Lösungsgleichung allerdings sehr kompliziert wird. In dieser Arbeit wurde daher ein numerisches Näherungsverfahren verwendet, um h zu berechnen. Durch Variation der Molverhältnisse x und der Wasserstoffionenkonzentration h wurden Fehlerkurven y(x, h) für die jeweiligen x, h Werte erhalten (SCHEFFERS, 1958). Die Bereiche der Fehlerkurven y(x, h) um die Schnittpunkte der Kurve mit der x-Achse wurden dann durch quadratische Gleichungen angepasst. Die Nulldurchgänge wurden durch Gleichsetzung der quadratischen Gleichungen mit Null und Auflösung nach den jeweiligen *x*-Werten dieser quadratischen Gleichungen berechnet. Durch Umrechnung der Molverhältnisse von Säure zu Base in den Säureverbrauch in mL konnten so theoretische Titrationskurven erhalten werden, die in der Abb. 4-7 dargestellt sind. Auch hier wurden dann die ersten Ableitungen mit Hilfe der Bildung von Differenzenquotienten erhalten. Auf eine Berechnung der ersten Ableitung der Titrationskurve, wie bei COVINGTON *et al.* (1978), wurde zur besseren Vergleichbarkeit von Experiment und Theorie verzichtet.



**Abb. 4-7** Theoretische Titrationskurven für A: reine 0.1 mol/L-NaOH, B: 0.1 mol/L-NaOH mit 0.18 mmol/L-Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, C: 0.1 mol/L-NaOH mit 0.54 mmol/L-Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, D: 0.1 mol/L-NaOH mit 1.00 mmol/L-Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (Maßlösung 0.05 mol/L-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), und deren erste Ableitungen; (•): Berechnete Werte, linke y-Achse; (—): 1. Ableitung, rechte y-Achse

Die erste Ableitung der Titrationskurve für die reine NaOH (A) zeigt wie zu erwarten symmetrisches Verhalten bez. des Equivalenzpunktes. Dagegen führt schon eine geringe Kontamination der NaOH zur Ausbildung eines asymmetrischen Verlaufs, wie in B zu sehen ist. Mit steigender Carbonatkonzentration nimmt die Asymmetrie zu und hat gleichzeitig eine Verringerung des Maximums zur Folge. Der direkte Vergleich des Kurvenverlaufs der theoretischen und der experimentellen Kurven zeigt die beste Übereinstimmung für die berechnete Kurve D (Abb. 4-7) mit der Kurve A aus Abb. 4-6, wobei die Ableitung keine Bildung eines zweiten Maximums zeigt. Gemäß des graphischen Verlaufs der Kurven lässt sich eine Carbonatkontamination im Bereich von 0.5 bis 1.0 mmol/L annehmen.

Im Folgenden wird eine Abschätzung der vorhandenen Carbonatkonzentration in den verwendeten NaOH-Eluenten vorgenommen. In Tab. 4-3 sind die theoretischen Verbräuche für die 0.1 mol/L-Natronlauge aus Kap. 4.2.3.4 angegeben, unter der Annahme verschiedener Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Kontaminationen der NaOH-Plätzchen. Die zur Berechnung benötigten Molmassen von NaOH und Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> finden sich im Anhang II. Die Einwaage an NaOH-Plätzchen war  $m_{NaOH} = 3.9956$  g, welche in 998.058 mL H<sub>2</sub>O gelöst wurden. Die H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Konzentration ist  $c(H_2SO_4) = 0.050225$  mol/L.

Salz	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> Gew%	Masse (g)	Stoffmengenequivalent OH (mol)	Verbrauch H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ber. (mL)
NaOH	-	3.9956	0.09989724	9.964
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	0.0	0.0000		
NaOH	-	3.9916	0.09987272	9.962
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	0.1	0.0040		
NaOH	-	3.9856	0.09983592	9.958
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	0.25	0.0100		
NaOH	-	3.9756	0.09977461	9.952
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	0.5	0.0200		
NaOH	-	3.9556	0.09965197	9.940
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	1.0	0.0400		
NaOH	-	3.7958	0.09867208	9.842
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	5.0	0.1998		

**Tab. 4-3** Theoretische Verbräuche bei der acidimetrischen Titration von 0.1 mol/L-Natronlauge, hergestellt aus NaOH-Plätzchen verschiedener angenommener Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Kontaminationen

Der Tab. 4-3 ist zu entnehmen, dass der theoretische Verbrauch an H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Maßlösung mit zunehmender Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Belastung der NaOH-Plätzchen ausgehend von der experimentellen Einwaage abnimmt. Dies liegt in der um Faktor 2.6 höheren Molmasse des Natriumcarbonats gegenüber der des Natriumhydroxids begründet. Dadurch verringert sich das Stoffmengenäquivalent an Hydroxidionen, da die Einwaage als feste Größe bestehen bleibt.

Die experimentellen Verbräuche bei der acidimetrischen Titration der undotierten und der dotierten NaOH-Lösungen sind der Tab. 4-4 zu entnehmen. Dabei liegt der experimentelle Verbrauch an H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Maßlösung für die undotierte 0.1 mol/L-NaOH mit 10.079 mL über dem theoretisch berechneten von 9.964 mL. Da wie im Absatz vorher diskutiert eine Kontamina-

tion der NaOH-Plätzchen niedrigere Verbräuche an Säure zur Folge hat, kann davon ausgegangen werden, dass der experimentelle Mehrverbrauch gegenüber dem theoretisch berechneten durch Carbonatkontaminationen verursacht werden muss, die durch gelöstes CO<sub>2</sub> im entgasten Wasser und oder CO<sub>2</sub>-Absorptionen der angesetzten Natronlauge aus der Umgebungsluft hervorgerufen werden. Dies wiederum bietet die Möglichkeit die Carbonatkontamination aus den Differenzen zwischen den experimentellen und den theoretisch berechneten Verbräuchen abzuleiten; diese sind ebenfalls in Tab. 4-4 angegeben.

experimentelle Verbräuche an H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> für undotierte und dotierte NaOH-Lösungen						
Konz. NaOH (mmol/L)	Dotierung Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (mmol/L)	OH <sup>-</sup> Equivalente (mmol/L)	Verbrauch H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> theor. (mL)	Verbrauch H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ex- perim. (mL)	Differenz ΔV (mL)	Kontam. Carbonat (mmol/L)
100.092	0.00	100.092	9.964	$\begin{array}{c} 10.079 \pm \\ 0.005^{a} \end{array}$	0.115	0.58
100.092	0.55	101.192	10.074	$10.165 \pm 0.010^{b}$	0.091	0.46
100.092	0.74	101.572	10.112	$10.226 \pm 0.017^{\circ}$	0.114	0.57
100.092	1.06	102.212	10.175	$10.283 \pm 0.018^{\rm d}$	0.108	0.54

Tab. 4-4 Acidimetrische Bestimmung von 0.1 mol/L-NaOH: theoretisch berechnete und

<sup>a, b, d</sup> n = 3 und <sup>c</sup> n = 4, *n* Anzahl der Wiederholmessungen:

Im Rahmen des experimentellen Fehlers der Probenvorbereitung und der acidimetrischen Titration stimmen die einzelnen nach Tab. 4-4 berechneten Carbonatkontaminationen überein, so dass sich im Mittel eine Kontamination von 0.54 mmol/L ergibt. Dieser Wert entspricht nicht genau der abgeschätzten Konzentration entsprechend der pH-Wert-Messung des Eluates nach der Suppression von 0.18 mmol/L. Beide Ergebnisse liegen aber in einer ähnlichen Größenordnung. Im Rückblick auf den Vergleich der experimentellen und der theoretisch berechneten Titrationskurven ist die Übereinstimmung für eine Carbonatkonzentration von 0.54 mmol/L zwar nicht sehr gut, es muss aber berücksichtigt werden, dass die Unterschiede bedingt sein können zum einen auf der Seite der theoretisch berechneten Kurven durch Nichtberücksichtigung von Aktivitätskoeffizienten, Vernachlässigung des Verdünnungseffektes bei der Titration und die Annahme vollständiger Dissoziation der Schwefelsäure. Zum anderen ergeben sich experimentelle Unzulänglichkeiten durch die fehlende Möglichkeit der Kalibrierung der verwendeten pH-Elektrode über den gesamten pH-Bereich und durch eventuelle Carbonatkontaminationen der Probelösung während der Titrationsdauer von 15 min, da zur besseren Gleichgewichtseinstellung die Lösungen gerührt wurden.

Wenn sich die genaue Konzentration der Carbonatkontamination auch nicht bestimmen ließ, so bleibt festzuhalten, dass sie mit rund 0.2 bis 0.5 mmol/L ausreichend groß ist, um die Ursache für das nichtlineare Kalibrierverhalten zu sein. Dies zeigt der Vergleich mit Eluenten, die in Verbindung mit einem anderen Säulentyp (AS 9, Fa. DIONEX) Verwendung finden. Diese bestehen standardmäßig aus 2.0 mmol/L-Natriumcarbonat und 0.75 mmol/L-Natriumhydrogencarbonat. Auch hier wurden nichtlineare Kalibrierfunktionen bei der Bestimmung von Chlorid und Nitrat erhalten (DORN, 1997). Trotz der Carbonatkontaminationen des NaOH-Eluenten werden aber andererseits die Trenneigenschaften der in dieser Arbeit verwendeten Säule nicht nachhaltig verschlechtert.

## 4.2.4.4 Das Krümmungsverhalten der Kalibrierfunktionen

Die Carbonatkontaminationen im NaOH-Eluenten führen zur Bildung von Kohlensäure nach der Suppression. Das Protolysengleichgewicht  $H_2CO_3 \Rightarrow H^+ + HCO_3^-$  wird bei Durchgang der nach der Suppression gebildeten Analytsäuren hin zur Kohlensäure verschoben. Da bei der vorliegenden Methode anorganische und organische Anionen erfasst wurden, deren konjugierte Säuren sehr unterschiedliche Säurestärken aufweisen, kann man einen unterschiedlich starken Einfluss auf das Krümmungsverhalten der Kalibrierfunktionen erwarten. Genau dies konnte erstmals beobachtet werden. In Abb. 4-8 sind die quadratischen Koeffizienten der Regressionen, die ein Maß für die Krümmung der Kalibrierfunktion darstellen, gegen die Säurestärke aufgetragen. Die Konzentrationen wurden in mmol/L umgerechnet, um die Koeffizienten vergleichen zu können. Es zeigt sich, dass für die einprotonigen Säuren das Krümmungsverhalten von der Salzsäure bis zur Ameisensäure abnimmt. Je schwächer die Säure ist, desto geringer wird der Einfluss auf das Protolysengleichgewicht der Kohlensäure, was zu einer weniger ausgeprägten Abnahme der gemessenen Hintergrundleitfähigkeit des Eluenten führt. Das Formiat kann durch eine lineare Kalibrierung bestimmt werden (siehe Kap. 4.2.4.2). Im Falle der Essigsäure wird der Einfluss offensichtlich so gering, dass ein zusätzlicher Effekt in Erscheinung tritt. CALIAMANIS et al. (1999) berichten bei der ionenchromatographischen Bestimmung von Acetat mittels Leitfähigkeitsdetektion von einer Abnahme der Empfindlichkeit mit steigender Konzentration im Bereich bis ungefähr 1.0 mmol/L. Diese geringen Konzentrationen reichen offensichtlich aus, die Eigendissoziation der Essigsäure zurückzudrängen. Das Resultat ist eine rechtsgekrümmte Kalibrierfunktion, wie sie hier beobachtet wurde. Ein Effekt der nicht ganz vollständigen Peakauflösung auf die Form der Kalibrierfunktionen von Acetat und Formiat kann ausgeschlossen werden, da dieses Kalibrierverhalten für alle drei untersuchten Eluentkonzentrationen festgestellt wurde. Im Falle der zweiprotonigen Säuren sind die Krümmungen der Kalibrierfunktionen gegenüber den der einprotonigen Säure signifikant erhöht. Hier scheint das zusätzlich zur Verfügung stehende Proton die Ursache zu sein.



**Abb. 4-8** Einfluss der Säurestärken der konjugierten Säuren auf die Krümmung der Kalibrierfunktionen. Angegeben sind die Mittelwerte mit den Standardabweichungen (Anzahl der berücksichtigten Kalibrierungen siehe Tab. 4-1). pK<sub>s</sub>-Werte der 1. Dissoziationsstufe: Salzsäure -7.00<sup>a</sup>, Schwefelsäure -3.00<sup>a</sup>, Salpetersäure -1.37<sup>a</sup>, Oxalsäure +1.23<sup>b</sup>, Ameisensäure +3.75<sup>b</sup>, Essigsäure +4.76<sup>b</sup>; pK<sub>s</sub>-Werte der zweiten Dissoziationsstufe: Schwefelsäure +1.96<sup>a</sup>, Oxalsäure +4.19<sup>b</sup>.<sup>a</sup> Werte aus PERRIN (1969), <sup>b</sup> Werte aus LIDE (1998)

#### 4.2.4.5 Methodenvergleich AAC gegenüber Titrimetrie

Zu Beginn der Löslichkeitsuntersuchungen des ersten ternären Elektrolytsystems NaOAc/NaCl/H<sub>2</sub>O stand die ionenchromatographische Methode zur Analytik noch nicht zur Verfügung, so dass alternativ auf die klassische Titrimetrie zurückgegriffen wurde. Nach Etablierung der ionenchromatographischen Methode wurde zur Absicherung eine Anzahl von Proben, die schon titrimetrisch bestimmt waren, noch einmal mit der ionenchromatographischen Methode überprüft. Unter Anwendung quadratischer Kalibrierfunktionen wurden dabei sowohl für die Bestimmung des Acetats als auch des Chlorids sehr gute Übereinstimmungen erzielt. Dabei wurde wie in Kap. 4.2.4.2 ein höher konzentrierter Kalibrierbereich gewählt als für die Linearitätstests. Außerdem wurde standardmäßig lediglich mit fünf anstelle von zehn Standards kalibriert. Dabei ergab ein Vergleich der Regressionskoeffizienten von quadratischer Kalibrierung mit zehn gegenüber fünf Standards keine statistisch signifikanten Unterschiede. Die Ergebnisse des Methodenvergleichs für die 22 untersuchten Proben ist in der Abb. 4-9 dargestellt. Die prozentualen Abweichungen  $\Delta A$  der beiden Methoden voneinander wurden in Anlehnung an Gl. 5-2 nach folgender Gleichung berechnet:

$$\Delta A = \frac{2 \cdot (c_{\text{Titr}} - c_{\text{IC}})}{c_{\text{Titr}} + c_{\text{IC}}} \cdot 100 \tag{4-19}$$

Dabei bedeutet  $c_{\text{Titr}}$  die durch Titration bzw.  $c_{\text{IC}}$  die durch Ionenchromatographie bestimmte Konzentration. Ein positives Vorzeichen entspricht einem Mehrbefund und ein negatives Vorzeichen einem Minderbefund der titrimetrischen gegenüber der ionenchromatographischen Konzentrationsbestimmung.

Die prozentualen Abweichungen beider Methoden voneinander sind im Einzelfall immer kleiner 3 % für Acetat und Chlorid, wobei die mittlere Abweichung für Acetat  $-0.27 \pm 1.47$  % und für Chlorid  $+0.05 \pm 0.97$  % beträgt. Bei Durchführung einer linearen Kalibrierung zur Bestimmung beider Anionen werden für Acetat mittlere Abweichungen von  $+0.22 \pm 1.82$  % und für Chlorid  $+2.64 \pm 0.98$  % erhalten. Für das Acetat ergeben sich hier keine wesentlichen Unterschiede bei der Anwendung beider Kalibiermodelle, was aber zum einen in der geringeren Krümmung der quadratischen Kalibrierfunktion begründet ist, zum anderen aber vor allem durch Probengehalte nach der Verdünnung nahe der Schnittpunkte von linearer und quadratischer Funktion erklärbar ist. Liegen die Probengehalte nach der Verdünnung in Bereichen, wo die Unterschiede zwischen linearer und quadratischer Kalibrierung maximal werden – also an den Rändern und in der Mitte des Kalibrierbereiches – so können systematische Fehler resultieren, wie es hier am Beispiel des Chlorids deutlich wird.



**Abb. 4-9** Vergleich der bestimmten Konzentrationen von Chlorid (•) und Acetat (▲) bei ausgewählten Proben des ternären Salzsystems NaOAc/NaCl/H<sub>2</sub>O (bei 278.15 K)

Da in der Regel bei der Bestimmung der Anionengehalte nicht bekannt ist, wo die Messergebnisse in dem Kalibrierbereich liegen werden, sollte in jedem Fall einer quadratischen Kalibrierung der Vorzug gegeben werden, um mögliche systematische Fehler bedingt durch das Kalibriermodell auszuschließen.

# 4.3 Atomspektrometrische Methoden: F-AES, ICP-OES

### 4.3.1 Allgemeines

Die Grundlagen der Atomspektrometrie und ein Überblick über die verschiedenen Methoden sind u. a. bei MEYERS (2000) nachzulesen. Im Falle der ICP-OES wird etwas näher auf theoretische Hintergründe eingegangen, da Überlegungen bez. möglicher Störungen bei der Messung der Probenlösungen anzustellen waren. Der Einsatz der F-AES und der ICP-OES erfolgte hinsichtlich ihrer unterschiedlichen Leistungsfähigkeiten. Im Zusammenhang mit der Aufklärung der Ursachen für die im voranstehenden Kap. 4.2 diskutierten Nichtlinearitätseffekte bei der AAC wurde die F-AES für die Natriumanalyse aufgrund ihrer höheren Nachweisempfindlichkeit eingesetzt. Die ICP-OES dagegen wurde für die Salzlöslichkeitsuntersuchungen herangezogen, da sie einerseits eine Multielementmethode ist und andererseits die Messung der Probelösungen in geringeren Verdünnungsstufen erlaubt.

## 4.3.2 F-AES

Eine Beschreibung der Methode hinsichtlich der theoretischen Grundlagen und der Anwendungsmöglichkeiten wird von SCHRENK (1975) gegeben. Der Einsatz der F-AES zur Bestimmung der Suppressoreffizienz bei der AAC konnte ohne weitergehende Untersuchungen erfolgen, da die Probenmatrix keine besonderen Anforderungen an die Methode stellte. Es wird im Folgenden daher nur das verwendete Gerät und die experimentellen Parameter genannt. Zur Anwendung kam das AAS-Gerät PERKIN ELMER 5000 (Überlingen, Deutschland), das auch im Emissionsbetrieb arbeitet. Die Anregung der 589.0 nm Emissionslinie erfolgte mit einer Luft-Acetylenflamme. Die Kalibrierung wurde linear mit einer Blanklösung und zwei Standardlösungen (0.5 und 2.0 mg/L) vorgenommen. Standardmäßig wurden sowohl die Proben- als auch die Kalibrierlösungen angesäuert (65 %ige HNO<sub>3</sub>, suprapur, MERCK) und mit Cäsiumchlorid-Lanthanchlorid-Pufferlösung nach SCHINKEL (MERCK) versetzt. Die Nachweisgrenze für Natrium liegt bei 0.05 mg/L (= 0.0022 mmol/L).

# 4.3.3 **ICP-OES**

Der Einsatz der ICP-OES zur Kationenanalytik erfolgte aus den oben schon angesprochenen Gründen. Auch wenn die Eigenschaft als Multielementmethode in dieser Arbeit nicht wirklich zum Tragen kam, da maximal zwei Kationen in den Probenlösungen zugegen waren, sollte die Eignung in Hinblick auf zukünftige Untersuchungen mit erweitertem Kationenspektrum unter Beweis gestellt werden. Eine ausführliche Beschreibung der Methode findet sich bei MONTASER und GOLIGHTLY (1995), so dass hier nur kurz auf Details eingegangen werden soll, die für die zu untersuchenden Probenlösungen relevant sein konnten.

#### 4.3.3.1 Theoretische Aspekte

Entscheidend für die erreichbaren Genauigkeiten und Wiederholpräzisionen bei der ICP-OES sind die Probenzuführung und die Plasmaanregung. Die Probenzuführung wird beeinflusst durch die Viskosität der Probenlösung und deren Oberflächenspannung, da die Probenlösungen als Aerosole in das Plasma injiziert werden. Zur Erzeugung dieser Aerosole kommen Zerstäuber zum Einsatz. Es muss daher sicher gestellt sein, dass Probenlösung und Standardlösung gleiche Transport- und Zerstäubungseigenschaften besitzen. Nach Einführung

der zerstäubten Lösung in das Plasma erfolgt die Anregung der Emissionslinien, die prinzipiell Atom- oder Ionenlinien sein können. Dabei werden die Anregungsbedingungen durch die eingeführte Probe und deren Matrix beeinflusst. Die verschiedensten Einflussgrößen werden von SPERLING (1986) beschrieben und eingehend diskutiert. Bei den in der vorliegenden Arbeit untersuchten wässrigen Lösungen waren die Probeninhaltsstoffe die Ionen Calcium, Natrium, Acetat und Chlorid neben der Hauptmatrix Wasser. Bezüglich der Kationen sind dabei grundsätzlich für die Proben, die sowohl Calcium als auch Natrium zusammen enthalten, Störungen möglich. Bei beiden Elementen handelt es sich um leicht ionisierbare Elemente. Liegt ein Element in großem Überschuss im Vergleich zu dem anderen vor, so kann dieses Matrixelement eine Verschiebung des Intensitätsmaximums bzw. eine Erhöhung der Nettointensitäten der Emissionslinien des eigentlichen Analytelements zur Folge haben. In Bezug auf das Acetat ist eine Beeinflussung der Anregungsbedingungen aufgrund der erforderlichen Energieaufwendung für die Bindungsdissoziationen denkbar.

Zur Vermeidung von Störungen bei der Probenzuführung wurden sowohl die Probenlösungen als auch die Standards in gleichem Maße angesäuert. Eine gegenseitige Beeinflussung der Emissionsintensitäten für Calcium und Natrium konnte ausgeschlossen werden, da die Konzentrationen der Kationen jeweils 1 g/L nicht überschritten und die vorgegebenen Parameter Beobachtungshöhen, Generatorleistung und Trägergasstrom in dem verwendeten Standardmessprogramm von MEYBERG (1986) eine Matrixbeeinflussung nach Untersuchungen von SPERLING (1986) nicht erwarten ließen. Bezüglich des Acetats konnte ebenfalls davon ausgegangen werden, dass dieses keinen Matrixeffekt bewirkt, da der Fremdmassenstrom in das Plasma für alle Probelösungen mindestens zu 99.9 % durch das Wasser dominiert wird. Da nach SPERLING (1986) das Wasser selbst aber nur einen Anteil von rund 2 Mol-% an der Trägergaszusammensetzung ausmacht und damit der Anteil des Acetats nur noch bei  $8 \cdot 10^{-4}$  Mol-% liegt, konnten thermodynamische Effekte auf die Plasmazusammensetzung bedingt durch Acetat in der Probelösung ausgeschlossen werden.

## 4.3.3.2 Experimentelles

Es kamen zwei ICP-OES-Geräte, das Plasma II und das Plasma 2000 (PERKIN ELMER, Überlingen, Deutschland), zum Einsatz. Eine genaue Beschreibung der Geräte ist in den jeweiligen Bedienungsanleitungen gegeben (GERÄTEHANDBUCH PLASMA II, 1988; USERS MANUAL PLASMA 1000/2000, 1993), wobei die verschiedenen Messparameter für beide Geräte gleichermaßen verwendet wurden. Die Emissionsintensitäten des Calciums wurden auf den Linien 317.933 und 422.673 nm bei einer Beobachtungshöhe von 15 mm registriert. Im Falle des Natriums wurde auf die Linien bei 588.995 und 589.592 nm (Beobachtungshöhe 12 mm) zurückgegriffen. Die Generatorleistung betrug jeweils 1200 W. Für den Betrieb des Zerstäubers und des Plasmas wurde jeweils technisches Argon (Linde, Wiesbaden, Deutschland) verwendet, wobei der Zerstäubergasfluss bei 1 L/min, der Hilfsgasfluss bei 1 L/min und der Plasmagasfluss bei 15 L/min lag. Die Equilibrierzeit für das Plasma war auf 15 s eingestellt, und dann wurde die Probelösung noch weitere 10 s angesaugt, bevor die Messung gestartet wurde. Die Ergebnisse von jeweils drei Wiederholmessungen und jeweils beider Wellenlängen wurden gemittelt.

Die Kalibrierung erfolgte mit externen Standards mit je 100 mg/L Calcium, Natrium bzw. Calcium und Natrium je nach Probenzusammensetzung sowie einer Blanklösung. Die Standards, die Blanklösung sowie die Proben wurden mit 65 %iger HNO<sub>3</sub> (Qualität suprapur, MERCK) angesäuert, wobei der Säuregehalt auf rund 1.5 % eingestellt wurde. Die Standards wurden durch volumetrische Verdünnung von käuflichen Fertigstandardlösungen (RIEDEL-DE HAEN, Seelze, Deutschland; MERCK) von je 10 bzw. 1 g/L bezogen auf das jeweilige Kation hergestellt. Die Probenlösungen für die ICP-OES-Messung wurden ebenfalls durch volumetrische Verdünnung hergestellt. Die maximale Verdünnung lag bei 1:1000, so dass in allen Fällen ein Verdünnungsschritt ausreichte. Für die Verdünnungen kamen Messkolben und EPPENDORF-Pipetten zum Einsatz (siehe auch Kap. 4.2.3.2).

# 4.3.3.3 Überprüfung der Linearität der Kalibrierbereiche

Zur Überprüfung der Linearität der vorgesehenen Messbereiche wurden Standards aus obigen Fertiglösungen mit je 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90 und 100 mg/L Calcium und Natrium angesetzt und mehrfach an verschiedenen Tagen vermessen. Dabei wurde die Kalibrierung entsprechend Kap. 4.3.3.2 vorgenommen. Die Abb. 4-10 zeigt, dass sowohl für Calcium als auch für Natrium die Standardwiederfindung im Rahmen der Streuung eine lineare Kalibrierung mit zwei Messpunkten rechtfertigt.



Abb. 4-10 Linearitätsüberprüfung der Kalibrierbereiche von Calcium bzw. Natrium in den Konzentrationsbereichen von 10 bis 100 mg/L

Nach SACHS (1978) kann auf mathematische Linearitätstests verzichtet werden, wenn bei der Kalibrierfunktion visuell keine Abweichungen von der Linearität festgestellt werden. Sowohl für das Calcium als auch das Natrium wurden im Rahmen dieser Arbeit visuell keine Abweichung von der Linearität der Kalibrierfunktionen festgestellt, so dass keine weiteren Tests durchgeführt wurden.

## 4.4 Titrimetrische Verfahren

Die Grundlagen der Titrimetrie werden ausführlich von JANDER und JAHR (2001) beschrieben. Die Bestimmungen von Carbonat in Natriumhydroxideluenten und von Acetat sowie Chlorid für die Salzlöslichkeitsuntersuchungen wurden mittels eines Titroprozessors 686 (METROHM, Herisau, Schweiz) in Verbindung mit potentiometrischer Endpunktsanzeige durchgeführt.

Die acidimetrischen Titrationen zur Carbonatbestimmung erfolgten mit einer 0.05 mol/L- $H_2SO_4$ . Die Ganggrößen betrugen jeweils 10 mL. Die Zugabe von Maßlösung erfolgte in 100 bis 150 µL-Schritten auf 1 µL genau. Es wurden drei- bzw. vierfach Bestimmungen durchgeführt (siehe auch Kap. 4.2.4.3). Die acidimetrischen Acetatbestimmungen wurden ebenfalls mit 0.05 mol/L- $H_2SO_4$  durchgeführt. Das Chlorid wurde durch Fällungstitration mit 0.01 mol/L-AgNO<sub>3</sub>-Maßlösungen bestimmt. Die Acetat- und Chloridtitrationen wurden als Doppelbestimmungen durchgeführt und die Volumenzugabe erfolgte auf 1 µL genau. Zur

Endpunktsindikation wurde für die acidimetrischen Titrationen eine pH-sensitive Elektrode der Fa. METROHM und für die Fällungstitrationen eine Ag/AgCl Einstabmesskette der Fa. METROHM verwendet. Die Genauigkeit der titrimetrischen Methoden liegt bei ±0.5 %.

### 4.5 Kapazitive Feuchtemessung

## 4.5.1 Einführung

Die Bodenkörper, die nach Kap. 3.2.3 erhalten wurden, sollten mittels einer direkten Methode, der Röntgendiffraktometrie (Kap. 4.6), untersucht werden. Eine Umwandlung des Bodenkörpers sollte dabei möglichst ausgeschlossen werden. Dies setzt voraus, dass die Messung des Bodenkörpers unter solchen Bedingungen erfolgt, wie sie in der gesättigten Lösung vorgelegen haben. Dazu gehören insbesondere die Parameter Temperatur und relative Feuchte. Die in unserem Institut durch KLAUE und DANNECKER (1994) eingeführte und durch ZEUNERT (2000) weiterentwickelte Methode der feuchteabhängigen Röntgendiffraktometrie erlaubt die Untersuchung der Bodenkörper unter vorgegebenen Temperaturund Feuchtebedingungen. Zur Vorgabe dieser Bedingungen war die Messung der relativen Feuchten über den gesättigten Salzlösungen bei den entsprechend untersuchten Temperaturen notwendig.

Die Bestimmung der relativen Feuchte, die nach Gl. 2-6 mit der Wasseraktivität verknüpft ist, mit hohen Anforderungen an die Genauigkeit und Präzision erfolgt nach der isopiestischen Methode (u. a. RARD und PLATFORD, 1991) oder mit Hilfe von Dampfdruckmessungen (u. a. BEYER, 2001). Beide Verfahren benötigen einen nicht unerheblichen apparativen Aufwand und konnten somit nicht in Verbindung mit der aufgebauten Methode zur Salzlöslichkeitsbestimmung angewendet werden. Im Rahmen dieser Arbeit war es ausreichend, die Wasseraktivitäten der gesättigten Salzlösungen mittels der Messung der relativen Luftfeuchtigkeiten zu bestimmen

Die direkte Feuchtemessung in der Luft kann nach verschiedenen Methoden erfolgen. Einen Überblick über die verschiedenen Sensortypen und deren Charakteristika geben CAROTENUTO *et al.* (1995). Aus der Vielzahl an möglichen Methoden, um die relativen Feuchten über den gesättigten Salzlösungen zu messen, wurde die Messung mittels eines kapazitiven Feuchtesensors ausgewählt. Durch diese Art von Sensor wird der interessierende Temperaturbereich von 278.15 bis 333.15 K sowie der Feuchtebereich von 5 – 90 % r. F. abgedeckt, wobei Messunsicherheiten bis  $\pm 2$  % r. F. zu erwarten sind. Des Weiteren sollte die

Integration der Feuchtemessung in die bestehende Apparatur zur Untersuchung der Salzlöslichkeiten (Kap. 3.2) kostengünstig und ohne Umbau möglich sein.

## 4.5.2 Beschreibung des kapazitiven Feuchtensensors

Die Feuchtemessung mittels eines solchen Sensortyps beruht auf der Veränderung der kapazitiven Eigenschaften eines dünnen hygroskopischen Polymerfilms. Die Wassereinlagerung in den Film bzw. die Wasserabgabe wird dabei von der umgebenden relativen Feuchte bestimmt und erfolgt, bis der Gleichgewichtszustand erreicht ist.

Zur Anwendung kam ein Sensor der Fa. HYGROTEC (Titisee-Neustadt, Deutschland) des Typs H1307 mit Temperatur- und Feuchtemessteil. Die Arbeitsbereiche umfassen 233.15 bis 353.15 K sowie 0 bis 100 % relative Feuchte (Herstellerangaben). Die Abmessungen des Sensors sind LxHxB 78 mm x 5 mm x 9 mm. Die freiliegende Sensorelektronik wurde in eine 1000 µL-Pipettenspitze (Fa. EPPENDORF, Hamburg, Deutschland) eingepasst, deren Ende abgeschnitten wurde. Das Sensorelement wurde gegen Lösungsspritzer während der Messung durch einen Teflonmembranfilter geschützt. Dadurch wurden die Ansprechzeiten verlängert. Die Messwerte werden frequenzmoduliert an einen PC über die serielle Schnittstelle übertragen und mit der zugehörigen Software aufgezeichnet.

# 4.5.3 Überprüfung des Sensors

Der Sensor wurde mittels dreier gesättigter Salzlösungen von Magnesiumchlorid, Natriumchlorid sowie Kaliumnitrat bei jeweils drei Temperaturen von 278.15, 298.15 sowie 323.15 K zwischen 1998 bis 2000 einmal jährlich überprüft. Dabei erfolgte die Herstellung der gesättigten Salzlösungen sowie die eigentliche Feuchtemessung analog der Durchführung nach Kap. 3.2.

Die erhaltenen Einzelergebnisse sind als Mittelwerte mit ihrer Standardabweichung in der Tab. 4-5 eingetragen. Im Vergleich mit Literaturdaten (GREENSPAN, 1977) zeigt sich, dass der Sensor im unteren Temperaturbereich die größte Messunsicherheit besitzt und diese mit steigender Feuchte zunimmt, so dass für gesättigte KNO<sub>3</sub>-Lösungen im Mittel die Feuchten im Vergleich mit der Literatur um über 7 % zu niedrig ausfallen. Bei in Betriebnahme des Sensors im Jahre 1998 waren bei den ersten Überprüfungen die Abweichungen in allen Fällen kleiner  $\pm 3$  % r. F., so dass bewusst auf eine Rekalibrierung des werkseitig vorgenommenen Abgleichs verzichtet wurde, da ansonsten der Kalibrieraufwand unter Berücksichtigung der verschiedenen Betriebstemperaturen sowie der Hystereseeigenschaft des Sensors den Nutzen des erneuten Abgleichs überstiegen hätte. Obgleich der größeren Abweichungen bei den weiteren Überprüfungen in den Jahren 1999 und 2000 für hohe Feuchten bei 278.15 K wurde kein erneuter Abgleich des Sensors vorgenommen, da die Bodenkörper in der Probenkammer des Röntgendiffraktometers bei 278.15 K nur bei relativen Feuchten von 50 - 60 % konditioniert werden konnten (siehe auch Kap. 4.6.2.2).

Salzlösung, gesättigt	Temperatur (K)	r. F. über der gesättigten Lösung, gemessen (% r. F.)	r. F. nach GREENSPAN (1977) (% r. F.)	Abweichung der gemessenen Feuchten gegenüber Literatur-Daten Δ = r. F. <sub>exp</sub> -r. F. <sub>Lit</sub>	Messun- sicherheit (% r .F.) <sup>a</sup>
MgCl <sub>2</sub>	278.15	$31.5 \pm 0.6$	$33.60 \pm 0.28$	-2.1	+2.2
0-2	298.15	$32.4 \pm 0.5$	$32.78 \pm 0.16$	-0.4	±0.6
	323.15	$30.5 \pm 0.1$	$30.54 \pm 0.14$	$\pm 0$	±0.1
NaCl	278.15	$71.3 \pm 4.7$	$75.65\pm0.27$	-4.4	±6.4
	298.15	$74.4 \pm 3.2$	$75.29\pm0.12$	-0.9	±3.3
	323.15	$75.1 \pm 1.6$	$74.43\pm0.19$	+0.7	±1.7
KNO <sub>3</sub>	278.15	$88.7\pm5.2$	$96.27\pm2.1$	-7.6	±9.2
	298.15	$90.8\pm3.9$	$93.58\pm0.55$	-2.8	$\pm 4.8$
	323.15	$87.4 \pm 0.8$	$84.78 \pm 2.5$	+2.6	±2.7

 Tab. 4-5
 Vergleich der mit einem kapazitiven Sensor gemessenen relativen Feuchten über gesättigten

 Salzlösungen mit Literaturdaten nach GREENSPAN (1977)

<sup>a</sup> berechnet nach Messunsicherheit  $f: f = \sqrt{s^2 + \Delta^2}$ , mit s: Standardabweichung der Feuchtemessung, (vgl. ZEUNERT, 2000)

# 4.6 Feuchteabhängige Röntgenpulverdiffraktometrie

## 4.6.1 Theoretische Aspekte

Der Einsatz der feuchtekontrollierten Röntgenpulverdiffraktometrie zur Bodenkörperanalytik in gesättigten Elektrolytlösungen ist ein neuartiger Ansatz. Die allgemeinen Grundlagen der Röntgenpulverdiffraktometrie sowie neuere Entwicklungen werden von KLUG und ALEXANDER (1974) bzw. JENKINS und SNYDER (1996) beschrieben.

Aus der großen Anzahl von Parametern, die die röntgenographische Messung beeinflussen (HURST et al., 1997), sollen im Folgenden nur die Einflussgrößen erwähnt werden, die im

Besonderen Relevanz für die Anwendung der feuchteabhängigen Röntgendiffraktometrie besitzen. ZEUNERT (2000) betrachtet die möglichen Einflussgrößen Temperatur, relative Feuchte sowie das Fenstermaterial, das für die Konstruktion der Probenkammer Verwendung fand (siehe Kap. 4.6.2.2). Die in dieser Arbeit untersuchten Bodenkörper wurden im Bereich von 278.15 bis 333.15 K vermessen. Eine mögliche 2@-Verschiebung durch eine Veränderung der Probenoberfläche in Abhängigkeit von der Temperatur fällt vernachlässigbar klein aus. Die durch ZEUNERT (2000) beobachtete Beeinflussung der Reflexlage bei Variation der relativen Feuchte in der Probenkammer beruht auf der Veränderung des Massenschwächungskoeffizienten in Folge der Wasseraufnahme der Probe (oder umgekehrt der Wasserabgabe). Dieses Phänomen kann aber im Rahmen dieser Arbeit vernachlässigt werden, da die feuchteabhängige Röntgendiffraktometrie nicht als dynamische, sondern als statische Methode eingesetzt wurde. D. h. die Bedingungen bez. Temperatur und relativer Feuchte wurden vor Einbringung der Proben entsprechend eingestellt, so dass die Probe keine Wasseraufnahme oder Wasserabgabe zeigen sollte. Dagegen hat die Wassermenge in der Probenkammeratmosphäre bedingt durch die eingestellte relative Feuchte bei einer Messung sehr wohl einen Einfluss auf die erhaltenen Diffraktogramme. Eine Erhöhung der Wassermenge in der Atmosphäre führt zu einer zusätzlichen Absorption der einfallenden als auch der gebeugten Röntgenstrahlung, so dass eine Intensitätsschwächung die Folge ist. Gleiches gilt für das Folienmaterial, mit dem die Probenkammer versehen ist. Beide Effekte haben eine Intensitätsverminderung von rund 5 % zur Folge. Eine weitere und wichtigere Einflussgröße auf die röntgenographische Messung ist die Korngröße des Probenmaterials (PARRISH und HUANG, 1983). Bei Korngrößen > 10 µm kommt es zu Intensitätsverlusten durch Extinktionseffekte. Des Weiteren führen Kristallitgrößen über 10 µm zusätzlich zu einer Verschlechterung der Wiederholpräzision bei der Intensitätsmessung in Folge einer Verschlechterung der Partikelstatistik (SMITH, 1992). Da in der vorliegenden Arbeit die qualitative Identifizierung der Bodenkörper im Vordergrund stand, wurde auf eine Probenpräparation verzichtet. Dies wird von JENKINS und SNYDER (1996) explizit verlangt, wenn eine unbekannte Probe bei der Präparation einer Veränderung unterliegen würde. Damit sind aber bei den Bodenkörperuntersuchungen im Rahmen dieser Arbeit Ungenauigkeiten in der Intensitätsmessung zu erwarten.

Die untersuchten Bodenkörper waren nach der Filtration zum Teil noch sehr feucht durch anhaftende Lösung. Dies hat ebenfalls einen Einfluss auf die gemessenen Intensitäten, da nach Gl. 4-20 die Intensität von dem Massenanteil in der Probe abhängt.

$$I(\lambda) = I_0(\lambda) \cdot e^{-\left(\left(\sum_{i=1}^n \mu_i w_i\right) \cdot \rho \cdot d\right)}$$
(4-20)

Es sind  $I(\lambda)$  die Intensität der gebeugten Strahlung bei der Wellenlänge  $\lambda$ ,  $I_0(\lambda)$  die Intensität der einfallenden Strahlung,  $\mu_i$  der Massenschwächungskoeffizient des Elementes *i*, w<sub>i</sub> der Massenanteil des Elements *i*,  $\rho$  die Materialdichte und *d* die Materialdicke.

Bei der Anwendung der Pulverdiffraktometrie werden zur Identifizierung unbekannter Feststoffe in der Regel sowohl die Reflexlagen als auch deren Intensitäten herangezogen, vor allem bei Gemischen aus mehreren Komponenten. Da die zu untersuchenden Bodenkörper keine komplexen Gemische erwarten ließen, war eine Identifizierung aber auch allein über die Reflexlagen möglich.

#### 4.6.2 Apparatives

#### 4.6.2.1 Das Diffraktometer

Das in dieser Arbeit verwendete Röntgenpulverdiffraktometer D5000 (Fa. SIEMENS, München, Deutschland) wurde zusammen mit einer von ZEUNERT (2000) konzipierten Probenkammer und Feuchteerzeugungseinheit betrieben.

Das Diffraktometer arbeitet im  $\theta/2\theta$ -Goniometerbetrieb, bei dem die Probe mit einer konstanten Winkelgeschwindigkeit und der Detektor mit der doppelten Winkelgeschwindigkeit bewegt wird. Bei der Röntgenröhre handelt es sich um eine luftisolierte Röhre mit einer maximalen Leistungsaufnahme von 2200 Watt. Die Röhre (Typ FL CU 4 Ke mit einer Kupferanode) ist ortsfest, der ortsempfindliche Detektor beweglich auf dem  $\theta$ -Kreis des nach BRAGG-BRENTANO fokussierten Goniometers installiert. Die Probenkammer ist im  $\theta$ -Kreis des Goniometers eingebaut. In das Gerät integriert ist der Hochspannungsgenerator (Typ Kristalloflex 710 H). Weitere Einzelheiten zum Diffraktometer finden sich in der BETRIEBSANLEITUNG DIFFRAKTOMETER D5000 (1989), der BETRIEBSANLEI-TUNG RÖNTGENGENERATOR KRISTALLOFLEX 710/710H (1984) sowie dem MANUAL OED-MEASUREMENTSYSTEM (1989). Die Steuerung des Diffraktometers und die Datenbearbeitung erfolgte mit der Software Diffrac AT Version 3 der Fa. SOCABIM (Paris, Frankreich).
#### 4.6.2.2 Probenkammer und Feuchteerzeugung

Die zylindrische Probenkammer besteht aus einem Edelstahlgehäuse und der eigentliche Probenhalter aus Messing. Beides wird über einen Thermostaten (Typ MH F20, JULABO) temperiert. Durch die Rückseite der Kammer erfolgt die Zuführung der Temperierflüssigkeit und der feuchten Luft. Die Frontseite wird durch einen Deckel verschlossen, durch den ein Temperaturfühler Pt100 (JULABO) und ein kapazitiver Feuchtesensor (HMP 233, VAISALA, Helsinki, Finnland) geführt sind. Die Bestrahlung der Probe wird durch eine halbkreisförmige Aussparung, die durch eine 6 µm dicke Mylar-Folie (CHEMPLEX INDUSTRIES, Palm City, FL, USA) verschlossen ist, gewährleistet.

Das grundlegende Prinzip der Erzeugung der feuchten Luft beruht auf der Vermischung eines feuchten und eines trockenen Luftstromes. Ein zuvor mittels eines Adsorptionstrockners KEN 6 (ZANDER, Essen, Deutschland) praktisch vollständig getrockneter Luftstrom wird mit Hilfe zweier thermischer Massendurchflussregler - kurz TMDR - (BROOKS, Chelmsford, MA, USA) aufgeteilt. Der eine Luftstrom wurde in einer Befeuchtungseinheit konditioniert und mit dem zweiten trockenen Luftstrom je nach Einstellung der TMDRs in dem gewünschten Verhältnis in einer temperierten Kammer vermischt. Die Befeuchtungseinheit besteht aus einer mit Wasser gefüllten Frittenwaschflasche und einem Kondensatabscheider. Die Waschflasche wurde für Messungen bis 298.15 K in der Probenkammer auf ca. 338 K und bei Messungen bis 333.15 K auf ca. 358 K temperiert. Bei den höheren Messtemperaturen wurden sonst keine relativen Feuchten > 60 % erreicht. Die Temperierung der Waschflasche erfolgte mittels eines Heizbandes. Die Temperierung des Kondensatabscheiders und der Mischkammer erfolgte mittels des Thermostaten, der auch zur Temperierung der Probenkammer eingesetzt wurde. Für Messungen bei 278.15 K konnten keine Feuchten > 60 % r. F. erreicht werden, bedingt durch Kondensationen an der Edelstahlgehäusewand der Probenkammer.

Die Datenaufnahme und Regelung der Feuchteerzeugung wurden nach ZEUNERT (2000) mittels eines PC unter Verwendung der Regel- und Steuerungssoftware GENIE der Fa. ADVANTECH (Hannover, Deutschland) realisiert.

Die Details zur Konstruktion, Regelung und zur Charakterisierung der Apparatur sowie zu Kalibrierungen der Sensoren sind bei ZEUNERT (2000) beschrieben. Die Messunsicherheit

der Feuchtemessung wird mit  $\pm 1$  bis  $\pm 2$  % r. F. über den Temperaturbereich von 283.15 bis 323.15 K angegeben.

### 4.6.3 Durchführung der Messung und Auswertung

Vor der eigentlichen röntgenographischen Messung der Bodenkörper wurde die Probenkammer entsprechend der Ergebnisse aus den Feuchtemessungen über den gesättigten Salzlösungen konditioniert. Die Bodenkörper wurden mit einem Spatel auf den Probenträger aufgebracht und mit einer Glasscheibe glattgestrichen. Dabei wurden alle Hilfsmittel vorher entsprechend temperiert. Im Anschluss daran wurde die Probe sofort in die Probenkammer verbracht und die Messung gestartet (Messzeit ca. 20 min). Die Messungen erfolgten im Modus "PSD fast" bei einer Messzeit von 20 s pro Schritt und einer Schrittweite von 0.02° im Bereich 10-70° 2Θ. Nach Beendigung der ersten Messung wurde der Probenträger um 90° gedreht und die Probe nochmals vermessen. Dies diente zum einen zur Erkennung von Kristallitorientierungen, im Idealfall sollte eine Rotation der Probe erfolgen, zum anderen konnte so überprüft werden, ob Bodenkörper während des Messvorganges einer Umwandlung unterlagen.

Die erhaltenen Diffraktogramme wurden manuell nachbearbeitet. Hierzu wurde eine gleitende Polynomglättung angewendet, die zum einen den Abzug des amorphen Untergrundes – bedingt durch den Probenhalter – sowie eine Verminderung des Rauschens erlaubt.

### 5 Die binären Elektrolytsysteme – Löslichkeiten und Bodenkörper

# 5.1 Einführung

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse der experimentellen Löslichkeitsbestimmungen sowie der Bodenkörperuntersuchungen in den binären Elektrolytsystemen NaOAc/H<sub>2</sub>O und Ca(OAc)<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O, die in dieser Arbeit durchgeführt wurden, vorgestellt und unter Einbeziehung von Literaturdaten diskutiert. Die weiteren binären Systeme NaCl/H<sub>2</sub>O und CaCl<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O sind in der Literatur hinreichend beschrieben, so dass eine kurze Vorstellung dieser Systeme zusammen mit dem zugehörigen ternären System NaCl/CaCl<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O, das ebenfalls ausreichend charakterisiert ist, in Kap. 7.2.1.4 und Kap. 7.2.2.5 erfolgt. Die thermodynamischen Eigenschaften sowohl der binären als auch der ternären Elektrolytsysteme werden zur vollständigen Beschreibung des reziproken Salzsystems Ca<sup>2+</sup>/Na<sup>+</sup>/OAc<sup>-</sup>/Cl<sup>-</sup>/H<sub>2</sub>O benötigt.

### 5.2 Das System NaOAc/H<sub>2</sub>O

# 5.2.1 Überblick

Das binäre System NaOAc/H<sub>2</sub>O wird in der Literatur bez. der Löslichkeiten und auftretenden Bodenkörper einheitlich beschrieben. Das binäre System zeichnet sich durch das Auftreten zweier thermodynamisch stabiler Bodenkörper im Temperaturbereich von 273.15 – 373.15 K, dem Natriumacetat-Trihydrat und dem wasserfreien Natriumacetat, sowie durch eine starke Temperaturabhängigkeit der Löslichkeit – über nahezu eine Größenordnung – aus. Daher eignet sich dieses System sehr gut zur Überprüfung der eigenen experimentellen Vorgehensweise und zur Absicherung der erzielten Ergebnisse in den noch folgenden Systemen Ca(OAc)<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O, NaOAc/NaCl/H<sub>2</sub>O, Ca(OAc)<sub>2</sub>/NaOAc/H<sub>2</sub>O sowie Ca(OAc)<sub>2</sub>/CaCl<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O.

### 5.2.2 Löslichkeitsbestimmung

In Tab. 5-1 sind die experimentell bestimmten Salzlöslichkeiten der verschiedenen Ansätze (Einwaagen siehe Anhang IV Tab. A2) als Mittelwerte mit ihren Standardabweichungen (n = 8) sowie die mittleren Ionenbilanzen angegeben. Die Berechnung der Molalitäten  $m_{NaOAc}$  in mol/kg ergibt sich nach Gl. 5-1 und beruht bei den binären Systemen einheitlich auf den bestimmten Kationenkonzentrationen, da zum Zeitpunkt der Untersuchungen die Anionenbestimmung noch nicht etabliert war. Die Ionenbilanzierungen wurden demzufolge auch zu einem späteren Zeitpunkt anhand tiefgekühlt gelagerter Proben vorgenommen. Die verwende-

ten Molmassen sowie die Natrium-, Acetatkonzentrationen und Massen der einzelnen Probelösungen sind im Anhang II Tab. A1 bzw. Anhang IV Tab. A3 angegeben.

$$m_{NaOAc} = \frac{\frac{c_{Na}}{20 \cdot M_{Na^{+}}} \cdot V^{\circ}}{w_{\text{Probelösung}} - \frac{c_{Na} \cdot M_{NaOAc}}{20 \cdot M_{Na^{+}}} \cdot V^{\circ}}$$
(5-1)

Die verwendeten Größen sind die Natriumkonzentration  $c_{Na}$  in g/L,  $V^{\circ} = 1$  L, die Molmassen  $M_i$  der Komponenten *i* in g/mol und die Masse der Probelösung  $w_{Probelösung}$  in g. Die Erweiterung des Bruches der Gl. 5-1 um den Faktor 1000 ermöglicht die Umrechnung von mol/g in die für die Molalität gebräuchliche Einheit mol/kg.

Die Ionenbilanzen *IB* der einzelnen Proben, die ebenfalls im Anhang IV Tab. A3 angegeben sind, ergeben sich nach Gl. 5-2 in Anlehnung an GIBSON *et al.* (1997):

$$IB = \frac{2 \cdot \left[\sum_{k} \left(\frac{c_{k}}{M_{k}} \cdot \left|z_{k}\right|\right) - \sum_{a} \left(\frac{c_{a}}{M_{a}} \cdot \left|z_{a}\right|\right)\right]}{\sum_{k,a} \frac{c_{k,a}}{M_{k,a}} \cdot \left|z_{k,a}\right|},$$
(5-2)

wobei c, M und z die Konzentrationen, die Molmassen und die Ladungen der Kationen k bzw. der Anionen a sind.

 von Na<sup>+</sup> mittels ICP-OES und OAc<sup>-</sup> mittels Titrimetrie (Proben der Ansätze NAcCl) bzw. IC/LD (Proben der Ansätze TNAc)

 Ansatz
 Temperatur

 Mittlere Molali Abweichung vom em 

 Mittlere Ionen 

 (W)
 töton und

Tab. 5-1 Ergebnisse der Löslichkeitsbestimmungen im binären System NaOAc/H<sub>2</sub>O; Bestimmung

Ansatz	Temperatur (K)	Mittlere Molali- täten und Stdabw. (mol/kg)	Abweichung vom em- pirischen Fit ∆ <sub>e</sub> (%)	Mittlere Ionen- bilanzen und Stdabw. (%)
NAcCl14 <sup>a</sup>	278.15	$4.739\pm0.060$	+1.72	$+0.01\pm0.94$
NAcCl6 <sup>a</sup>	298.15	$6.214\pm0.040$	+0.11	$-0.44\pm0.45$
TNAc1 <sup>a</sup>	313.15	$7.705\pm0.082$	-2.62	$+4.53 \pm 4.11$
NAcCl24 <sup>a</sup>	323.15	$10.682 \pm 0.099$	+6.23	$+1.45\pm0.83$
TNAc2 <sup>a</sup>	328.15	$12.533\pm0.168$	+2.64	$-0.59\pm2.56$
TNAc3 <sup>b</sup>	333.15	$16.992\pm0.403$	-0.40	$-1.73 \pm 2.65$

<sup>a</sup> Bodenkörper Natriumacetat-Trihydrat

<sup>b</sup> Bodenkörper Natriumacetat wasserfrei



Abb. 5-1 Löslichkeitspolythermen des binären Systems NaOAc/H<sub>2</sub>O, Daten sowie Regressionen, die Symbole repräsentieren experimentelle und interpolierte Daten: (•): eigene Daten; (+): BONNER (1988), exp.; ( $\Box$ ): BROUL *et al.* (1981), int.; ( $\diamond$ ): DUNNINGHAM (1912), int.; ( $\Delta$ ): GREEN (1908), exp.; ( $\nabla$ ): GREEN (1908), int.; ( $\circ$ ): MORGEN und WALKER (1945), exp.; ( $\times$ ): SIDGWICK und GENTLE (1922), int.; (-): Fits nach Gl. 5-3; (---): Fit des NaOAc · 3 H<sub>2</sub>O-Zweiges nach Gl. 5-4

Die Salzlöslichkeiten der Tab. 5-1 sind in der Abb. 5-1 zusammen mit Literaturdaten eingetragen. Zur Abschätzung der Genauigkeit der bestimmten Löslichkeiten wurden die experimentell ermittelten Löslichkeitsdaten von GREEN (1908), GUTHRIE (1876), SCHIAVON (1902), BONNER (1988) sowie MORGEN und WALKER (1945) unter Einbeziehung des Umwandlungspunktes vom Trihydrat zum wasserfreien Salz mit Hilfe zweier Funktionen nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate angepasst. Dabei wurde die Temperatur als feste Größe gewählt, da der Fehler der Temperierung von untergeordneter Bedeutung war (Kap. 3.2.4). Der Umwandlungspunkt, an dem das Trihydrat in das wasserfreie Natriumacetat übergeht, wird von GREEN (1908), Miller (1908) und DUNNINGHAM (1912) einheitlich mit 331.15 K angegeben. Der Teil des NaOAc-Zweiges, der unterhalb dieser Umwandlungstemperatur verläuft, gibt die Löslichkeiten metastabiler Lösungsgleichgewichte wieder. BROUL *et al.* (1981) geben eine Gleichung zur Anpassung der Löslichkeitsdaten beider Zweige der Polythermen an, die auf der Annahme basiert, dass die Lösungswärmen linear von der Temperatur abhängen.

$$\log x_{Salz} = A + \frac{B}{T} + C \cdot \log T \tag{5-3}$$

Dabei sind  $x_{Salz}$  der Molenbruch des betreffenden Salzes, *A*, *B*, und *C* die Koeffizienten der Regressionsanalyse sowie *T* die Temperatur. Die Löslichkeitspolytherme des NaOAc-Zweiges mit wasserfreiem Natriumacetat als Bodenkörper wird durch die Gl. 5-3 sehr gut angepasst. Die Abweichungen zwischen experimentellen und berechneten Löslichkeiten sind kleiner  $\pm 1$  %. Die in dieser Arbeit experimentell bestimmte Löslichkeit bei 333.15 K weicht von dem Fit um nur –0.40 % ab. Die Anpassung der experimentellen Literaturdaten des Natriumacetat-Trihydrat-Zweiges nach Gl. 5-3 ist dagegen nur eingeschränkt möglich. Der Fit gibt den Verlauf des Natriumacetat-Trihydrat Zweiges bis zu einer Temperatur von 315 K annähernd wieder, verläuft aber für höhere Temperaturen zu flach, so dass eine zu große Umwandlungstemperatur resultiert. Zur Anpassung der Literaturdaten des Natriumacetat-Trihydrat-Zweiges wurde daher eine empirische Funktion gewählt, die auf Gl. 5-3 basiert, aber zusätzlich einen exponentiellen Term enthält. Die Molalität *m* ergibt sich danach in Abhängigkeit von der Temperatur *T* (in K) zu:

$$m = a + \frac{b}{T_P - T} + c \cdot \log T + d \cdot e^{(k + l(T - T_P))}$$
(5-4)

Die Koeffizienten *a*, *b*, *c* und *d* werden durch eine Regressionsanalyse erhalten. Des Weiteren werden die numerischen Parameter  $T_P$ , *k*, *und l* verwendet. Die Koeffizienten der Regressionsanalysen und die gewählten Parameter von Gl. 5-3 bzw. Gl. 5-4 sind im Anhang IV Tab. A4 angegeben.

Die Literaturdaten können mit Gl. 5-4 über den gesamten Natriumacetat-Trihydrat-Zweig mit einer Abweichung von maximal  $\pm 2.8$  % wiedergegeben werden. Die eigenen Daten werden mit einer mittleren Abweichung von  $\pm 1.62$  % angepasst, wobei für den Ansatz NAcCl24 eine maximale Abweichung von  $\pm 6.23$  % vorliegt. Die Genauigkeit in der Löslichkeitsbestimmung, die in dieser Arbeit erreicht wurde, stimmt damit mit den Genauigkeiten der Löslichkeitsdaten der verschiedenen Autoren im Wesentlichen überein. Die mittleren Ionenbilanzen mit kleiner als  $\pm 5$  % bestätigen die erreichbare Genauigkeit des Verfahrens zur Salzlöslichkeitsbestimmung. Die in Abb. 5-1 eingetragenen Literaturdaten beinhalten sowohl experimentell bestimmte als auch interpolierte Werte. Die Daten von BROUL *et al.* (1981) sind interpolierte Werte. Ihre Verlässlichkeit ist fraglich, da die Autoren keine Angaben zur zugrunde liegenden Datenbasis machen. In Folge dessen werden diese Daten nicht bei den weiteren Auswertungen verwendet. Die zu niedrigen Molalitäten für Temperaturen größer 323.15 K nach dem Fit durch Gl. 5-3 lassen sich dadurch begründen, dass BROUL *et al.* (1981) den Umwandlungspunkt bei 331.15 K nicht mit in ihre Anpassung einbezogen haben. In der vorliegenden Arbeit wurde dagegen der Umwandlungspunkt für den Fit nach Gl. 5-3 mit einbezogen.

DUNNIGHAM (1912) untersuchte das System Na<sub>2</sub>O/(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>O/H<sub>2</sub>O, so dass das System NaOAc/H<sub>2</sub>O lediglich als Randsystem bei Molverhältnissen von 1:1 in dem Dreikomponentensystem auftritt. Da für diese Molverhältnisse keine experimentellen Daten angegeben sind, musste auf das System NaOAc/H<sub>2</sub>O interpoliert werden.

# 5.2.3 Bodenkörperuntersuchung

Mit Hilfe der feuchteabhängigen Röntgendiffraktometrie wurden die in der Literatur beschriebenen jeweiligen thermodynamisch stabilen Bodenkörper bestätigt. Die Abb. 5-2 gibt die Diffraktogramme von Natriumacetat-Trihydrat (A) und wasserfreiem Natriumacetat (B) wieder, die bei den Löslichkeitsbestimmungen nach Abtrennung von der Lösung (Kap. 3.2.3) bei 328.15 K und 333.15 K erhalten wurden. Als Vergleich sind die Reflexe aus der Literatur zur besseren Übersicht farbig eingetragen. Die Reflexlagen beider Messungen zeigen mit der Literatur gute Übereinstimmung über den gesamten Bereich von 10 bis 70° 20. Dies steht im Einklang mit den Erwartungen gemäß der Diskussion in Kap. 4.6.1. Die vorgegebenen Temperaturen von 328.15 und 333.15 K tragen offensichtlich noch zu keiner merklichen Beeinflussung der Probenoberfläche bei, und die relativen Feuchten liegen mit jeweils ca. 50 % im Bereich typischer Raumbedingungen, wie sie in der Regel bei diffraktometrischen Messungen vorherrschen. Lediglich die Reflexintensitätsverteilung weicht zum Teil erheblich von der Literatur ab, was sich aber durch eine nicht statistisch verteilte Lage der verschiedenen Netzebenen erklären lässt, da bei der Probenpräparation auf ein Mörsern der kristallinen Bodenkörper verzichtet wurde (Kap. 4.6.1). In der vorliegenden Arbeit ging es nicht um exakte quantitative Bestimmungen der Bodenkörper, sondern um eine qualitative Beurteilung. Dabei war es wichtiger, eine Umwandlung der Bodenkörper bis zur Messung zu vermeiden und damit auf eine Probenpräparation zu verzichten.



**Abb. 5-2** Diffraktogramme der Bodenkörper der Ansätze TNAc2 (A) bei 328.15 K und TNAc3 (B) bei 333.15 K. Zum Vergleich Reflexdaten für NaOAc  $\cdot$  3 H<sub>2</sub>O (grün, JCPDS-ICDD-Standard 28-1030) und NaOAc wasserfrei (pink, JCPDS-ICDD-Standard 28-1029)

Die Messungen der Bodenkörper mit der RHXRD wurden unter entsprechenden Temperaturund Feuchtebedingungen vorgenommen, wie sie auch über den gesättigten Lösungen vorlagen. Die Messunsicherheit der über den gesättigten Lösungen bestimmten relativen Feuchten lag im Mittel bei bis zu ±4.8 % mit Ausnahme der Messungen bei hohen Feuchten und niedrigen Temperaturen (Kap. 4.5.3), und es kommt der Fehler der Feuchtemessung bei der Diffraktometrie von 1-2 % r. F. hinzu (LINNOW, 2000). Damit sind Fehler von bis zu 7 % in der r. F. möglich. Dennoch ist dieser neuartige Ansatz der Bodenkörperbestimmung zuverlässiger als bisher in der Literatur beschriebene Vorgehensweisen zur Identifizierung der thermodynamisch stabilen Phasen in gesättigten Elektrolytlösungen, da nach LINNOW (2000) die Zeit zur vollständigen Phasenumwandlung, bedingt durch kinetische Effekte, auch von der Differenz der vorliegenden Feuchte zur eigentlichen Phasenumwandlungsfeuchte abhängt. Die Tab. 5-2 gibt die experimentellen Daten zur Bodenkörperuntersuchung wieder. Zur weiteren Überprüfung der gemessenen Feuchten wurde auf die Charakterisierung und Parametrisierung des NaOAc/H<sub>2</sub>O-Systems durch BEYER und STEIGER (2002) sowie die eigenen thermodynamischen Rechnungen nach Kap. 7.2.1.2 zurückgegriffen. Die Koeffizienten zur Berechnung der binären Wechselwirkungsparameter nach BEYER und STEIGER (2002) sind im Anhang IV Tab. A5 angegeben.

**Tab. 5-2** Relative Feuchten der gesättigten Salzlösungen des binären Systems NaOAc/H<sub>2</sub>O sowie Messbedingungen während der diffraktometrischen Messung der Bodenkörper

Ansatz	Temperatur bei der Lös- lichkeits-Un-	r. F. über der gesättigten Lösung, ge-	r. F. über der gesättigten Lösung, be-	Temperatur und r. F. w der diffraktometrische sung, Mittelwert 1. Messung 2. Me		vährend en Mes- t	
	tersuchung	messen <sup>c</sup>	rechnet <sup>d,e</sup>			2. Mes	Messung
		(%)	(%)	(K)	(%)	(K)	(%)
	(K)						
NAcCl14 <sup>a</sup>	278.15	$73.2\pm6.4$	$79.7\pm0.3$	293.15	72.2	293.15	73.7
NAcCl6 <sup>a</sup>	298.15	$71.9\pm3.3$	$72.8\pm0.3$	298.15	72.1	298.15	72.0
TNAc1 <sup>a</sup>	313.15	$67.1\pm3.3$	$65.3\pm0.3$	314.15	67.0	313.45	67.8
NAcCl24 <sup>a</sup>	323.15	$62.2 \pm 1.7$	$58.1\pm0.2$	323.15	63.1	323.15	62.3
TNAc2 <sup>a</sup>	328.15	$56.1 \pm 1.7$	$52.9\pm0.2$	326.45	56.7	326.65	56.5
TNAc3 <sup>b</sup>	333.15	$48.9 \pm 1.7$	$45.7\pm0.2$	332.15	49.7	330.15	49.1

<sup>a</sup> Bodenkörper Natriumacetat-Trihydrat

<sup>b</sup> Bodenkörper Natriumacetat wasserfrei

<sup>c</sup> angegeben ist die Messunsicherheit (siehe Kap. 4.5.3)

<sup>d</sup> r. F. berechnet mit Hilfe des PITZER-Modells, Parametrisierung von BEYER und STEIGER (2002) sowie Rechnungen nach Kap. 7.2.1.2

angegebener Fehler gemäß Abschätzung nach BEYER 2001

Für den Bodenkörper des Ansatzes NAcCl14 wurde eine Temperatur von 293.15 K vorgegeben (siehe hierzu die Erläuterungen in Kap. 6.2 zur Tab. 6-2). Insgesamt konnten die Bedingungen bei den diffraktometrischen Messungen gut auf die vorgegebenen Werte eingestellt werden. Bedingt durch die Ungenauigkeiten des verwendeten Feuchtefühlers kam es dabei für Temperaturen, die von 298.15 K abwichen, zu Fehlern in der eingestellten Feuchte von bis zu 7 % r. F., wenn man die berechneten Werte der relativen Feuchte als Vergleich heranzieht. Für die Untersuchungen zwischen 278.15 und 313.15 K lagen die vorgegebenen Feuchten, wenn überhaupt, nur leicht über den Deliqueszenzfeuchten, so dass eine Auflösung der Bodenkörper nicht zu erwarten war und auch nicht beobachtet wurde. Die Phasenumwandlungsfeuchten liegen für diesen Temperaturbereich deutlich unter 40 % r. F., so dass durch die Vorgaben der Bodenkörper nicht dehydratisiert werden konnte. Die Deligueszenzfeuchten waren bei den Untersuchungen bei 323.15 und 333.15 K zwar zum Teil recht deutlich überschritten, aber anhand der Diffraktogramme wurde dennoch keine Deliqueszenz beobachtet. Eine Phasenumwandlung des bei 323.15 vorliegenden Natriumacetat-Trihydrats zum wasserfreien Salz war nicht möglich, da die Phasenumwandlungsfeuchte mit 40.1 % deutlich unter den vorgegebenen r. F. von mehr als 56 % liegt. Bei der Untersuchung des wasserfreien Natriumacetats bei 333.15 K und einer relativen Feuchte von größer 49 % wäre eine Hydratisierung denkbar, wurde aber nicht beobachtet. Dies mag in einer kinetischen Hemmung der Umwandlungsreaktion begründet sein oder dadurch, dass kein metastabiler Zweig für das Trihydrat existiert. In der Literatur gibt es für solch einen metastabilen Zweig bisher keine Hinweise. Obwohl zum Teil keine thermodynamisch stabilen Bedingungen vorgegeben wurden, lieferten die Wiederholmessungen dennoch identische Diffraktogramme aufgrund der verhältnismäßig kurzen Messzeiten der Proben.

# 5.3 Das System Ca(OAc)<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O

# 5.3.1 Überblick

Im Gegensatz zu Natriumacetat nimmt die Löslichkeit des Calciumacetats mit steigender Temperatur ab. Für das Ca(OAc)<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O-System existieren in der Literatur aber widersprüchliche Daten bezüglich der Löslichkeiten sowie der zugehörigen thermodynamisch stabilen Bodenkörper, so dass hier zusätzliche Löslichkeitsmessungen und Bodenkörperuntersuchungen angezeigt waren. Im Folgenden sollen die eigenen erzielten Ergebnisse und eine Diskussion der Literatur zu einer Klärung des Sachverhaltes beitragen.

# 5.3.2 Löslichkeitsbestimmung

Die Tab. 5-3 beinhaltet die experimentell ermittelten Salzlöslichkeiten als Mittelwerte mit ihren Standardabweichungen (n = 8) und die mittleren Ionenbilanzen, soweit diese bestimmt wurden. Die Berechnung der Molalitäten  $m_{Ca(OAc)_2}$  erfolgt in Analogie zur Gl. 5-1 und die der Ionenbilanzen *IB* nach Gl. 5-2. Die verwendeten Molmassen sind dem Anhang II Tab. A1 und die Daten zu den einzelnen Ansätzen dem Anhang V Tab. A6 und Tab. A7 zu entnehmen.

Ansatz	Temperatur (K)	Mittlere Molali- täten und Stdabw. (mol/kg)	Abweichung vom em- pirischen Fit ∆ <sub>e</sub> (%)	Mittlere Ionen- bilanzen und Stdabw. (%)
CNAc13 <sup>a</sup>	278.15	$2.287\pm0.017$	-1.43	-
CNAc1 <sup>a</sup>	298.15	$2.152\pm0.014$	-0.85	$-2.25\pm3.80$
TCAc11 <sup>a</sup>	313.15	$2.134 \pm 0.019^{\circ}$	+1.15	$+0.50\pm0.28$
TCAc12 <sup>a</sup>	313.15	$2.066\pm0.013$	-2.08	$+3.13\pm3.49$
CNAc21 <sup>b</sup>	323.15	$2.071\pm0.023$	-0.82	-
TCAc21 <sup>b</sup>	328.15	$2.012\pm0.021$	-3.36	$-2.20\pm1.67$
TCAc22 <sup>b</sup>	328.15	$2.005\pm0.020$	-3.70	$-2.77\pm4.16$
TCAc3 <sup>b</sup>	333.15	$1.989\pm0.018$	-4.32	$-4.73 \pm 5.11$

**Tab. 5-3** Löslichkeitsuntersuchungen im binären System  $Ca(OAc)_2/H_2O$ , Ergebnisse der Löslichkeitsbestimmungen, Bestimmung von  $Ca^{2+}$  mittels ICP-OES, Bestimmung von  $OAc^-$  mittels IC/LD

<sup>a</sup> Bodenkörper Calciumacetat-Monohydrat

<sup>b</sup> Bodenkörper Calciumacetat-Halbhydrat

n = 2

Für die Löslichkeitsbestimmungen bei 313.15 K der Ansätze TCAc11 und TCAc12 wurden unterschiedlich lange Zeiten zur Gleichgewichtseinstellung vorgegeben. Im Falle des Ansatzes TCAc11 wurde die Zeit zur Einstellung des Gleichgewichtes auf 24 h begrenzt. Beim Ansatz TCAc12 wurde wie üblich ein Zeitraum von 6 d vorgegeben wie in Kap. 4.2.1.5 beschrieben. Die ermittelten Löslichkeiten der beiden Ansätze weichen um 3.2 % voneinander ab, wobei die Abweichung in Analogie zur Ionenbilanzierung berechnet wurde. Diese Abweichung liegt aber im Rahmen der Genauigkeit des Verfahrens der Salzlöslichkeitsbestimmung, so dass hier kein signifikanter Unterschied festzustellen ist. Mit Hilfe der verkürzten Zeit für die Einstellung des Lösungsgleichgewichtes sollte überprüft werden, ob eventuell ein metastabiler Bodenkörper auftritt. Dies konnte aber nicht bestätigt werden. Die Löslichkeitsbestimmung des Verfahrens bei Temperaturen (328.15 K), die deutlich von der Raumtemperatur abwichen und zeigen sehr gute Übereinstimmung. Die Ionenbilanzen zeigen, dass keine systematischen Fehler in der Konzentrationsbestimmung vorlagen.

Die Abb. 5-3 gibt die eigenen sowie die in der Literatur veröffentlichten Löslichkeiten in Abhängigkeit von der Temperatur wieder. Dabei sind die in dieser Arbeit bestimmten Löslichkeiten für 313.15 und 328.15 K jeweils über alle Einzeldaten der Ansätze TCAc11 und 12 bzw. TCAc21 und 22 gemittelt.



**Abb. 5-3** Löslichkeitspolythermen des binären Systems Ca(OAc)<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O, die Symbole repräsentieren experimentelle und interpolierte Daten: (•): eigene Daten; (□): APELBLAT und MANZUROLA (1999), exp.; (+): ARTERNOVA *et al.* (1985), exp.; (•): BALAREV und STOILOVA (1972), exp.; (•): BROUL *et al.* (1981), int.; (⊞): DUNN und PHILIP (1934), exp.; (⊕): HENSTOCK (1933), exp.; (△): KRASNICKI (1887), exp.; (◇): LUMSDEN (1902), int.; (▽): SAURY *et al.* (1993), exp.; (×): STOILOVA und STANEVA (1987); (▲): ZLATEVA und SPASOVA (1983); (—) Fit nach Gl. 5-3

Zur Bewertung der eigenen Löslichkeitsdaten wurden ausgewählte Literaturdaten (siehe Kap. 5.3.3) herangezogen. Dazu wurden diese Literaturdaten analog zu Kap. 5.2.2 nach Gl. 5-3 bis einschließlich 343.15 K angepasst. Die Regressionsdaten sind im Anhang V Tab.A8 angegeben. Die ausgewählten Literaturdaten streuen dabei im Bereich von  $\pm 2.3$  % um den Fit. Die eigenen Löslichkeiten weichen maximal  $\pm 2.1$  % von dem Fit ab, mit Ausnahme der Löslichkeiten systematisch. Die Ursache hierfür liegt in einer Phasenumwandlung des Bodenkörpers begründet (siehe Kap. 5.3.5).

#### 5.3.3 Literaturüberblick

Die Löslichkeitsdaten in der Literatur zeigen einen sehr unterschiedlichen Verlauf der Polythermen und insbesondere für 298.15 K starke Streuungen.

Die ersten systematischen Löslichkeitsbestimmungen des Ca(OAc)<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O-Systems wurden von KRASNICKI (1887) durchgeführt. Es wurde nach einem Verfahren von RAUPEN-STRAUCH (1885) gearbeitet, das Über- und Untersättigungsphänomene ausschließen sollte. Hierzu wurden Lösungen mit verbleibendem Bodenkörper hergestellt, die dann auf die gewünschte Temperatur abgekühlt bzw. erwärmt wurden. Es werden allerdings keine Angaben gemacht, wie groß diese Temperaturdifferenzen gewählt wurden. Dies wäre aber im Hinblick auf Phasenumwandlungspunkte interessant. Aus den Ergebnissen der Abkühlungsmethode wurde eine kubische Funktion angepasst. Der kubische Funktionsverlauf mit Durchlaufen eines Wendepunktes ist allerdings untypisch für das Löslichkeitsverhalten von Salzen in wässrigen Lösungen. Vielmehr ist nach diesen Löslichkeitsdaten anzunehmen, dass eine Phasenumwandlung des Bodenkörpers im Temperaturintervall von 324 bis 335 K stattfindet. Eine Untersuchung der Bodenkörper selbst wurde nicht vorgenommen.

Die Löslichkeitsuntersuchungen von LUMSDEN (1902) wurden nach der analytischen Methode unter isothermen Bedingungen durchgeführt. Es werden Löslichkeitsdaten für das Temperaturintervall von 273.15 bis 373.15 K angegeben, wobei keine experimentellen Daten angegeben werden, sondern daraus interpolierte Werte. Dabei kommt es bei 357.15 K zu einer Phasenumwandlung, so dass Lösungen unterhalb dieser Temperatur mit Calciumacetat-Dihydrat und Lösungen oberhalb 357.15 K mit Calciumacetat-Monohydrat im Gleichgewicht stehen. Gemäß der apparativen Möglichkeiten bei diesen Untersuchungen sollte die Analyse sowohl der Lösungen als auch der Bodenkörper möglich gewesen sein, wenn auch nicht aus derselben Lösung. Es werden aber keine Angaben zu den einzelnen Bodenkörperzusammensetzungen gemacht. Stattdessen beruht die Aussage der Existenz eines Calciumacetat aus einer kalten Lösung in Form langer, seidigtransparenter Nadeln auskristallisiert, welches offensichtlich so schnell verwittert, dass er keine Angabe zur experimentell bestimmten Zusammensetzung des Dihydrats, sondern lediglich zu dessen Verwitterungsprodukt, dem Monohydrat, machen kann. Für die Löslichkeitsdaten nach BROUL et al. (1981) gelten die in Kap. 5.2.2 gemachten Bemerkungen. Weitere systematische Untersuchungen der Temperaturabhängigkeit der Calciumacetatlöslichkeit in wässriger Lösung aus neuerer Zeit stammen von SAURY et al. (1993) sowie APPELBLAT und MANZUROLA (1999). In der Arbeit von SAURY et al. (1993) wurden die Löslichkeiten bestimmt, indem zunächst bei 278.15 K gesättigte Salzlösungen in ein thermostatisiertes Bad der entsprechenden Temperatur verbracht und die Gleichgewichtseinstellung abgewartet wurde. Die Bodenkörper wurden nach Abtrennung von der Lösung und Trocknung bei Raumbedingungen röntgendiffraktometrisch untersucht. Hierbei ermittelten die Autoren das Calciumacetat-Monohydrat, das bis 331.15 K, und das Calciumacetat-Halbhydrat, welches oberhalb dieser Temperatur auftrat. Auffällig ist die deutliche Abweichung der hier erzielten Ergebnisse von denen der übrigen Literatur, was sowohl die Löslichkeiten als auch den zugehörigen Bodenkörper betrifft. APELBLAT und MANZUROLA (1999) bestimmen die Calciumacetatlöslichkeiten isotherm, wobei sie die Zieltemperatur sowohl durch Abkühlung als auch durch Erwärmung erreichen. Bodenkörperuntersuchungen wurden nicht durchgeführt, wobei die Autoren aber einen Phasenübergang bei 315 K, abgeleitet aus der Löslichkeitskurve, postulieren. Eine Aussage über die Art des Bodenkörpers ist damit aber nicht möglich.

Die Löslichkeitsdaten von KRASNICKI (1887), LUMSDEN (1902) sowie APELBLAT und MANZUROLA (1999) wurden zum Vergleich der eigenen Daten verwendet. Die weiteren systematischen Untersuchungen von BROUL *et al.* (1981) und SAURY *et al.* (1993) wurden nicht zur Bewertung herangezogen, da im ersten Fall die Datenbasis der Interpolationen nicht ausreichend nachvollziehbar ist bez. im zweiten Fall systematisch abweichende Löslichkeiten bestimmt wurden.

Die weiteren in die Abb. 5-3 eingetragenen Literaturdaten verschiedener Autoren beinhalten lediglich Angaben zur Calciumacetatlöslichkeit bei einer oder zwei verschiedenen Temperaturen. HENSTOCK (1933) gibt eine Löslichkeit bei 288.15 K an, ohne aber nähere Angaben zur Durchführung der Bestimmung zu machen. Der Vollständigkeit wegen wurde diese Angabe aber mit in die Abb. 5-3 aufgenommen.

DUNN und PHILIP (1934) geben für Löslichkeitsuntersuchungen bei 298.15 K im System Ca(OAc)<sub>2</sub>/HOAc/H<sub>2</sub>O unter Anwendung der graphischen Extrapolation nach SCHREINE-MAKERS (1906) das Calciumacetat-Monohydrat als Bodenkörper an. Dabei ergibt eine mit Hilfe der Originaldaten durchgeführte Regressionsrechnung der entsprechenden Lösungszu-

sammensetzungen im Mittel ein 1.13-Hydrat mit einer Variabilität der einzelnen Hydratstufen von 0.95 bis 1.48. Diese Regressionsrechnungen erfolgten durch Umrechnung der Dreieckskoordinaten (Gew.-% Angaben) in X- und Y-Koordinaten mit anschließender linearer Regression der jeweiligen Lösungszusammensetzungen. Dabei wurden die X-Koordinaten durch Umrechnung in Mole Essigsäure pro 100 mol Wasser bez. die Y-Koordinaten durch Umrechnung in Mole Calciumacetat pro 100 mol Wasser erhalten.

BALAREV und STOILOVA (1972) geben dagegen aus den Bodenkörperuntersuchungen nach SCHREINEMAKERS das Calciumacetat-Dihydrat als thermodynamisch stabile Phase an. Eine analoge Regressionsrechnung wie für die Daten von DUNN und PHILIP (1934) ergibt im Mittel ein 1.42-Hydrat mit einer Variabilität von 0.26 bis 1.80 für das untersuchte Ca(OAc)<sub>2</sub>/Zn(OAc)<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O-System bei 298.15 K bzw. ein 2.34- und ein 2.29-Hydrat für das System Ca(OAc)<sub>2</sub>/Co(OAc)<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O bei 298.15 K. Hieraus wird deutlich, dass eine wirkliche Regressionsrechnung gegenüber der graphischen Extrapolation eine größere Objektivität bietet, um die Ergebnisse aus der Literatur einordnen zu können. In späteren Arbeiten von BALAREV sowie STOILOVA wird für die Calciumacetatlöslichkeit einheitlich ein Wert von 24.86 Gew.-% angegeben, so dass diese Arbeiten in Abb. 5-3 unberücksichtigt blieben. Die Aussagen zu den Calciumacetatbodenkörpern sollen hier aber näher betrachtet werden.

BALAREV *et al.* (1974) sowie BALAREV und STOILOVA (1976) geben in den jeweils untersuchten Systemen (Ca(OAc)<sub>2</sub>/HOAc/H<sub>2</sub>O bei 298.15 K bzw. Ca(OAc)<sub>2</sub>/Cd(OAc)<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O bei 298.15 K) einheitlich Calciumacetat-Dihydrat-Kristallisationsfelder basierend auf den graphischen Extrapolationen nach SCHREINEMAKERS an. Durch die Regressionsrechnungen ergibt sich aber ein anderes Bild. Mit Hilfe der Daten nach BALAREV *et al.* (1974) wird im Mittel ein 0.98-Hydrat mit einer Variabilität von 0.56 bis 1.36 erhalten. Die Regressionsrechnung ergibt für die Daten nach BALAREV und STOILOVA (1976) kein physikalisch sinnvolles Ergebnis, da ein negativer Y-Achsenabschnitt resultiert.

In der Arbeit von STOILOVA und VASSILEVA (1979), untersucht wurde das System Cu(OAc)<sub>2</sub>/Ca(OAc)<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O bei 298.15 K, wird ebenfalls das Calciumacetat-Dihydrat als thermodynamisch stabiler Bodenkörper postuliert, obgleich die dort vorgestellten experimentellen Daten dies nicht untermauern. Der Bodenkörper in der binären Mischung wurde selbst nicht untersucht, und eine Auswertung nach SCHREINEMAKERS in binären Systemen ist ganz allgemein gar nicht möglich. STOILOVA und STANEVA (1987) geben bei der Untersuchung des Ca(OAc)<sub>2</sub>/CaCl<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O-Systems bei den Temperaturen von 298.15 und 323.15 K einheitlich Calciumacetat-Dihydrat-Kristallisationsfelder nach graphischer Extrapolation an. Die durchgeführten Regressionsrechnungen ergeben für 298.15 K ein 1.66- und ein 2.26-Hydrat, für 323.15 K sowohl ein Di-(1.94 bzw. 2.19) als auch ein Monohydrat (1.23 bzw. 0.72).

ZLATEVA und SPASOVA (1983) untersuchten das System  $Ca(OAc)_2/MeOH/H_2O$  bei 298.15 K und geben drei Kristallisationsfelder,  $Ca(OAc)_2 \cdot 2 H_2O$ ,  $Ca(OAc)_2 \cdot 1 H_2O$  und  $Ca(OAc)_2 \cdot 0.5 H_2O$  an, wobei das Dihydrat für die binäre Lösung und geringe Methanolgehalte postuliert wird. Die Regressionsrechnungen bestätigen die graphischen Extrapolationen der Autoren, zeigen jedoch starke Streuungen um die Zusammensetzung der Hydrate auf. Allerdings ist auch hier die Angabe des Bodenkörpers für das binäre System nach SCHREINE-MAKERS nicht möglich, so dass aus den Ergebnissen der methanolhaltigen Lösungen auf den Bodenkörper des binären Systems geschlossen wird.

ARTERNOVA et al. (1985) untersuchten bei 298.15 K u. a. das System CO(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>/Ca(OAc)<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O. Die Autoren gehen für ihre Löslichkeitsbestimmungen nach der isothermen Methode von Calciumacetat-Dihydrat als eingesetztes Salz aus. Leider werden keine genauen Angaben zur Herstellung des nach LUMSDEN (1902) sehr verwitterungsempfindlichen Dihydrats gemacht. Die Autoren geben für die Lösungen mit wenig Harnstoff das Calciumacetat-Dihydrat als thermodynamisch stabilen Bodenkörper an. Für das Calciumacetat-Dihydrat werden Röntgendiffraktogrammdaten angegeben (JCPDS-ICDD-Standard 39-0529), wobei auf das Handling und die Versuchsbedingungen, die zum Erhalt des Diffraktogramms geführt haben, nicht eingegangen wird. Dies wäre im Hinblick für den wirklichen Nachweis der Existenz des Dihydrats von großer Bedeutung, da gerade wegen der Verwitterungsanfälligkeit andere Autoren wie BALAREV und STOILOVA (1976) und BALAREV et al. (1974) diffraktometrisch nur das Monohydrat nachweisen konnten. Die Bodenkörperanalyse nach SCHREINEMAKERS liefert durch Regressionsrechnung nicht das Dihydrat, wie von ARTERNOVA et al. (1985) durch die graphische Extrapolation angegeben, sondern ein  $Ca(OAc)_2 \cdot 0.05 CO(NH_2)_2$ .

Untersuchungen von WALTER-LÉVY und PERRIER (1958) in dem System CaO/(CH<sub>3</sub>CO)<sub>2</sub>O/H<sub>2</sub>O bei 298.15 K ergeben Calciumacetat-Monohydrat als den stabilen Bodenkörper in Bereichen, wo die Lösungszusammensetzungen für Calciumoxid und Essigsäureanhydrid ungefähr ein Molverhältnis von 1:1 aufweisen. Die Bodenkörperanalyse erfolgte sowohl röntgenographisch als auch nach der Restmethode von SCHREINEMAKERS. Eine nachträgliche Regressionsrechnung konnte hier leider nicht durchgeführt werden, da die Lösungszusammensetzungen nicht als Zahlenwerte angegeben sind.

# 5.3.4 Diskussion der Literatur

Bisher ist nicht eindeutig geklärt, welche Calciumacetathydrate die thermodynamisch stabilen Bodenkörper bei den jeweiligen Temperaturen bilden. Anhand graphischer Extrapolationen nach SCHREINEMAKERS (1906) geben einige Autoren das Calciumacetat-Dihydrat, andere das Calciumacetat-Monohydrat (DUNN und PHILIP, 1934; WALTER-LÉVY und PERRIER, 1958) an. Auffällig ist, dass auch für die Gruppe der ersteren Autoren eine hier durchgeführte Regressionsrechnung auf das Monohydrat schließen lässt oder kein physikalisch sinnvolles Ergebnis ergibt (BALAREV et al., 1974 bzw. BALAREV und STOILOVA, 1976), das Dihydrat also nicht nachweisbar ist. In drei Arbeiten (BALAREV und STOILOVA, 1972; STOILOVA und STANEVA, 1987; ZLATEVA und SPASOVA, 1983) ergibt eine Regressionsrechnung zum Teil das Dihydrat als Bodenkörper. Die Uneinheitlichkeit ist zum einen in den Streuungen der experimentellen Daten begründet, die die Interpretation der Bodenkörperanalysen nach SCHREINEMAKERS erschweren. Zum anderen ist es denkbar, dass zum Teil metastabile Lösungsgleichgewichte untersucht wurden. Hier könnte die Vorlage des Bodenkörpers bei den Löslichkeitsuntersuchungen eine Rolle spielen. So geben ARTERNOVA et al. (1985) explizit das Dihydrat als Bodenkörper vor, obgleich nicht klar wird, auf welche Weise die Autoren die Verwitterung zum Monohydrat verhindern.

Das Auftreten metastabiler Lösungsgleichgewichte wird durch die Verläufe der Löslichkeitskurven gestützt. Dies wird beim Vergleich der in dieser Arbeit erhaltenen Löslichkeiten mit der Literatur für Temperaturen größer 323.15 K deutlich. Es ist auch denkbar, dass ein thermodynamisch stabiler Zweig mit Calciumacetat-Monohydrat bzw. ein metastabiler Zweig mit Calciumacetat-Dihydrat als Bodenkörper nebeneinander existieren, ohne dass sich die Löslichkeiten im Rahmen der analytischen Fehler der Löslichkeitsuntersuchungen unterscheiden lassen.

#### 5.3.5 Bodenkörperuntersuchung

Die Untersuchung der Bodenkörper in dieser Arbeit liefert als Ergebnis das Calciumacetat-Monohydrat in dem Temperaturintervall von 278.15 bis 313.15 K (Abb. 5-4) und das Calciumacetat-Halbhydrat von 323.15 K bis 333.15 K (Abb. 5-5). Gemäß Kap. 3.2.1.1 wurde für die Löslichkeitsuntersuchungen das Calciumacetat-Hemihydrat eingesetzt. Da die Löslichkeiten über einen Zeitraum von sechs Tagen verfolgt wurden, ohne dass dabei ein zeitlicher Trend zu registrieren war, wird die Bildung metastabiler Gleichgewichte ausgeschlossen. Des Weiteren sollten die in dieser Arbeit beschriebenen Maßnahmen zur Gewinnung der Bodenkörper (Kap. 3.3.2) bzw. deren diffraktometrische Messungen unter entsprechenden Temperatur- und Feuchtebedingungen gewährleisten, dass eine Umwandlung des Bodenkörpers ausgeschlossen werden kann; letzteres gelang allerdings ohne Einschränkung nur bei der Messung bei 298.15 K. Es wird davon ausgegangen, dass die thermodynamisch stabilen Bodenkörper eindeutig Calciumacetat-Monohydrat bzw. Calciumacetat-Halbhydrat in dem untersuchten Temperaturintervall sein müssen. Dies wird zusätzlich durch die Bodenkörperanalysen nach SCHREINEMAKERS und röntgendiffraktometrischen Messungen gemäß der Kap. 6.4.2 und 6.4.4 bestätigt. Eine neuere Arbeit in unserer Arbeitsgruppe (LINNOW, 2000) bestätigt die Existenz des Calciumacetat-Monohydrats als den thermodynamisch stabilen Bodenkörper bei der Untersuchung des Ca(OAc)<sub>2</sub>/Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O-Systems bei 298.15 K.

Die Abweichung der in dieser Arbeit erhaltenen Löslichkeiten von den Literaturdaten nach KRASNICKI (1887), LUMSDEN (1902) und APELBLAT und MANZUROLA (1999) für Temperaturen oberhalb 323.15 K ist in der Änderung des mit der Lösung im Gleichgewicht stehenden Bodenkörpers begründet.

Die Umwandlungstemperatur zwischen Calciumacetat-Monohydrat und -Halbhydrat liegt zwischen 313.15 und 323.15 K, wobei aus dem Verlauf der beiden in dieser Arbeit erhaltenen Löslichkeitskurven die Umwandlungstemperatur eher bei 323.15 K angenommen werden kann (siehe Kap. 7.2.1.3). PANZER (1962) konnte durch thermische Behandlung von Calciumacetat-Monohydrat die Umwandlungstemperatur auf den Bereich zwischen 311.15 und 339.15 K eingrenzen.

Die Tab. 5-4 gibt Auskunft über die gemessenen relativen Feuchten über den gesättigten Lösungen und die klimatischen Bedingungen bei den röntgendiffraktometrischen Messungen. Zusätzlich sind die nach dem PITZER-Modell berechneten relativen Feuchten unter Verwendung der binären Parametrisierung durch BEYER (2001) entsprechend der Rechnungen nach Kap. 7.2.1.3 eingetragen. Die hierfür verwendeten Koeffizienten sind im Anhang V Tab. A9 angegeben.

Ansatz	Temperatur bei der Lös- lichkeits-	mperatur r. F. über der i der Lös- gesättigten ichkeits- Lösung, ge-		Temperatur und r. F. während der diffraktometrischen Mes- sung, Mittelwert			
	Untersu-	messen <sup>c</sup>	rechnet <sup>d, e</sup>	1. Messung		2. Messung	
	chung	(%)	(%)	(K) (%) (K)		(K)	(%)
	(K)						
CNAc13 <sup>a</sup>	278.15	$84.4\pm9.2$	$89.8\pm0.2$	278.15	64.2	278.15	64.1
CNAc1 <sup>a</sup>	298.15	$91.4\pm4.8$	$91.0\pm0.2$	-	-	298.15	91.6
TCAc11 <sup>a</sup>	313.15	$88.9\pm4.8$	$91.7\pm0.2$	313.35	75.0	313.75	75.7
TCAc12 <sup>a</sup>	313.15	$90.3\pm4.8$	$91.7\pm0.2$	313.75	75.0	313.25	74.9
CNAc21 <sup>b</sup>	323.15	-	$92.1\pm0.2$	323.35	86.4	323.25	87.4
TCAc21 <sup>b</sup>	328.15	$93.0\pm2.7$	$92.4\pm0.2$	327.05	87.6	327.65	87.3
TCAc22 <sup>b</sup>	328.15	$95.6\pm2.7$	$92.4\pm0.2$	326.85	89.6	326.85	88.7
TCAc3 <sup>b</sup>	333.15	$98.8\pm2.7$	$92.6\pm0.2$	330.35	83.8	333.45	80.0

**Tab. 5-4** Relative Feuchten der gesättigten Salzlösungen des binären Systems Ca(OAc)<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O sowie Messbedingungen während der diffraktometrischen Messung der Bodenkörper

<sup>a</sup> Bodenkörper Calciumacetat-Monohydrat

<sup>b</sup>Bodenkörper Calciumacetat-Halbhydrat

<sup>c</sup> angegeben ist die Messunsicherheit (siehe Kap. 4.5.3)

<sup>d</sup> r. F. berechnet mit Hilfe des PITZER-Modells, Parametrisierung von BEYER (2001) sowie Rechnungen nach Kap. 7.2.1.3

<sup>e</sup> angegebener Fehler gemäß Abschätzung nach BEYER (2001)

Die Übereinstimmung der gemessenen Feuchten mit den nach dem PITZER-Modell berechneten ist für die Temperaturen zwischen 298.15 und 328.15 K im Rahmen des Sensorfehlers recht gut. Lediglich bei den Temperaturen von 278.15 und 333.15 K sind die Abweichungen größer 5 %. Der Tab. 5-4 ist zu entnehmen, dass die Bedingungen während der Messungen hinsichtlich der relativen Feuchte außer für 298.15 K keine gute Übereinstimmung mit den über den gesättigten Lösungen gemessenen Feuchten bzw. berechneten Feuchten zeigen. Dies war für 278.15 K auch nicht zu erwarten, denn bei ZEUNERT (2000) wird für 283.15 K eine maximal erreichbare relative Feuchte von rund 70 % angegeben. Bedingt wird dies durch die Konstruktion der Kammer, da es an den kalten Kammerwänden zu Kondensationen kam, welche die erreichbare Feuchte in der Luft begrenzt. Die Einstellung der hohen Feuchten bei Temperaturen ab 313.15 K sollte gemäß ZEUNERT (2000) möglich sein; diese Feuchten wurden hier während der Aufnahme der Diffraktogramme aber nicht erreicht, da zum Zeitpunkt der Messungen die Temperierung der Waschflasche noch nicht entsprechend Kap. 4.6.2.2 bei einer höheren Temperatur erfolgte. Für die Messung des Bodenkörpers bei 298.15 K wurden während der ersten Messung keine Daten aufgezeichnet. Die Übereinstimmung von gemessener Feuchte über der gesättigten Lösung, der berechneten Feuchte und der Klimatisierung während der zweiten Messung ist aber sehr gut, so dass hier der Vorteil dieser Vorgehensweise in der Bodenkörperanalytik deutlich wird. Unter Anwendung dieses Verfahrens kann eine Phasenumwandlung nahezu ausgeschlossen werden. Für den Ansatz CNAc21 konnte aufgrund eines Sensorfehlers nach der Gleichgewichtseinstellung der gesättigten Lösung kein Feuchtewert gemessen werden, so dass für die Vorgabe anhand der übrigen Daten eine Feuchte von rund 92 % abgeschätzt wurde, die aber nicht ganz erreicht werden konnte.

Die Berechnungen nach Kap. 7.2.1.3 zeigen, dass die Deliqueszenzfeuchten während der Messung nicht oder nur leicht (bei 298.15 K) überschritten wurden, so dass entsprechend der Beobachtungen bei den Wiederholungsmessungen kein Zerfließen festgestellt wurde. Des Weiteren ist den Berechnungen zu entnehmen, dass eine Dehydratation des Monohydrats zum Halbhydrat für die Untersuchungen mit Ausnahme der Messungen bei 313.15 K auszuschließen ist. Bei 313.15 K wurde die berechnete Phasenumwandlungsfeuchte von 85.5 % *r. F.* zwar um 10 % unterschritten, aber auch hier zeigte die Wiederholmessung keine Beeinflussung des Bodenkörpers. Der Einfluss der eingestellten Feuchten auf eine mögliche Dehydratation des Halbhydrats zum wasserfreien Salz bei Messungen oberhalb 323.15 K kann aufgrund der in dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen nicht ausgeschlossen werden, die Dehydratation ist aber für die eingestellten Feuchten größer 80 % unwahrscheinlich. Mit Hilfe der Doppel-Messungen der Proben konnte aber sichergestellt werden, dass in allen Fällen keine Veränderung der Bodenkörper während des Messvorganges auftrat.



Abb. 5-4 Diffraktogramme der Bodenkörper der Ansätze CNAc13 (A), CNAc1 (B) und TCAc12 (C). Zum Vergleich Reflexdaten für  $Ca(OAc)_2 \cdot 1$  H<sub>2</sub>O (blau, JCPDS-ICDD-Standard 30-0221)



**Abb. 5-5** Diffraktogramme der Bodenkörper der Ansätze CNAc21 (A), TCAc22 (B) und TCAc3 (C). Zum Vergleich Reflexdaten für  $Ca(OAc)_2 \cdot 0.5 H_2O$  (rot, JCPDS-ICDD-Standard 19-0199)

#### 6 Die ternären Elektrolytsysteme – Löslichkeiten und Bodenkörper

# 6.1 Einführung

Zur Beschreibung des reziproken Salzsystems  $Ca^{2+}/Na^+/OAc^-/Cl^-/H_2O$  wurden die ternären Randsysteme NaOAc/NaCl/H<sub>2</sub>O, Ca(OAc)<sub>2</sub>/NaOAc/H<sub>2</sub>O sowie Ca(OAc)<sub>2</sub>/CaCl<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O bei 278.15 K (5 °C), 298.15 K (25 °C) und 323.15 K (50 °C) untersucht. In diesem Kapitel werden die bestimmten Löslichkeitsdaten und die mit den Lösungen im Gleichgewicht befindlichen Bodenkörper vorgestellt. Literaturdaten werden, soweit vorhanden, mit in die Betrachtungen einbezogen. Das System NaCl/CaCl<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O wird, wie schon in Kap. 5.1 erwähnt, in Kap. 7.2.2.5 besprochen.

### 6.2 Das System NaOAc/NaCl/H<sub>2</sub>O

Die Bestimmung der drei Isothermen in diesem System erfolgte jeweils durch acht ternäre Mischungen sowie jeweils einer binären Mischung des NaOAc/H<sub>2</sub>O-Systems (Kap. 5.2), so dass insgesamt 27 Ansätze untersucht wurden. Die Einwaagen der einzelnen Ansätze sind im Anhang VI Tab. A10 angegeben. Die Löslichkeiten in den ternären Systemen wurden aus titrimetrisch ermittelten Acetat- und Chloridkonzentrationen der gesättigten Lösungen berechnet, da zum Zeitpunkt der Untersuchungen die ionenchromatographische Bestimmung der Anionen noch nicht etabliert war (siehe auch Kap. 4.2.3.5). In Analogie zur Gl. 5-1 erfolgt die Berechnung der Löslichkeiten des Natriumacetats  $m_{NaOAc}$  in mol/kg unter Berücksichtigung der Gegenwart zweier Salze:

$$m_{NaOAc} = \frac{\frac{c_{OAc^{-}}}{20 \cdot M_{OAc^{-}}} \cdot V^{\circ}}{w_{Pr \ obelösung} - \left(\frac{c_{OAc^{-}} \cdot M_{NaOAc}}{20 \cdot M_{OAc^{-}}} \cdot V^{\circ} + \frac{c_{Cl^{-}} \cdot M_{NaCl}}{20 \cdot M_{Cl^{-}}} \cdot V^{\circ}\right)}$$
(6-1)

Dabei bedeuten  $c_i$  die Konzentration der Komponente *i* in g/L,  $V^\circ = 1$  L,  $M_i$  die Molmasse der Komponente *i* in g/mol und  $w_{Probelösung}$  die Masse der Probelösung in g. Die gemessenen Einzelkonzentrationen und Massen der Probelösungen der ternären Mischungen sind im Anhang VI Tab. A11 angegeben. Die benötigten Molmassen sind, wie auch für die folgenden ternären Systeme, dem Anhang II Tab. A1 zu entnehmen. Die Berechnung der Löslichkeit des Natriumchlorids  $m_{NaCl}$  erfolgt analog. In der Tab. 6-1 sind die experimentell bestimmten Salzlöslichkeiten der verschiedenen Ansätze des ternären Systems bei 278.15, 298.15 und 323.15 K als Mittelwerte sowie die mittleren Ionenbilanzen angegeben. Die Präzision der Löslichkeitsbestimmung ist besser als 2.5 %. Die mittleren Ionenbilanzen liegen mit einer Ausnahme im Bereich von  $\pm$ 5 % und somit im Bereich der erreichbaren Genauigkeit des Verfahrens. Systematische Über- oder Unterschüsse einer Ionensorte sind nicht zu erkennen, so dass systematische Fehler in der Analytik ausgeschlossen werden.

Ansatz	Mittlere Molalitäten <sup>a</sup> (mol/kg)		Bodenkörper <sup>e</sup>	Mittlere
	NaOAc	NaCl		(%)
NAcCl11 <sup>b</sup>	$1.017\pm0.009$	$5.374\pm0.063$	NaCl	$-0.15 \pm 1.99$
NAcCl12 <sup>b</sup>	$2.049\pm0.011$	$4.611 \pm 0.046$	NaCl	$-1.74 \pm 1.48$
NAcCl13 <sup>b</sup>	$3.098\pm0.012$	$3.880\pm0.031$	NaAc3 + NaCl	$-3.66 \pm 1.37$
NAcCl15 <sup>b</sup>	$4.263\pm0.021$	$1.026\pm0.012$	NaAc3	$-3.43 \pm 1.69$
NAcCl16 <sup>b</sup>	$3.806\pm0.013$	$2.033\pm0.019$	NaAc3	$+0.73 \pm 1.42$
NAcCl17 <sup>b</sup>	$3.709\pm0.025$	$2.260\pm0.008$	NaAc3	$-0.70 \pm 1.96$
NAcCl18 <sup>b</sup>	$3.112\pm0.011$	$3.913\pm0.049$	NaAc3 + NaCl	$-5.03 \pm 2.00$
NAcCl19 <sup>b</sup>	$3.097\pm0.015$	$3.885\pm0.041$	NaAc3 + NaCl	$-0.60 \pm 1.62$
NAcCl1 <sup>c</sup>	$1.020\pm0.009$	$5.467\pm0.071$	NaCl	$+1.20 \pm 2.78$
NAcCl2 <sup>c</sup>	$2.021\pm0.013$	$4.694\pm0.053$	NaCl	$+3.10\pm4.04$
NAcCl3 <sup>c</sup>	$3.006\pm0.062$	$3.998 \pm 0.100$	NaCl	$+2.96\pm2.52$
NAcCl4 <sup>c</sup>	$4.933\pm0.017$	$2.992\pm0.042$	NaAc3 + NaCl	$-0.85 \pm 1.09$
NAcCl5 <sup>c</sup>	$5.957\pm0.024$	$0.644\pm0.008$	NaAc3	$-4.76 \pm 1.05$
NAcCl7 <sup>c</sup>	$4.666\pm0.041$	$3.148\pm0.031$	NaCl	$-4.74 \pm 3.67$
NAcC18 <sup>c</sup>	$5.141\pm0.015$	$2.470\pm0.014$	NaAc3	$-4.41 \pm 1.56$
NAcC19 <sup>c</sup>	$4.945\pm0.019$	$2.980\pm0.010$	NaAc3 + NaCl	$-6.49 \pm 2.98$
NAcCl21 <sup>d</sup>	$1.013\pm0.011$	$5.729\pm0.105$	NaCl	$-0.05 \pm 3.60$
NAcCl22 <sup>d</sup>	$2.052\pm0.012$	$5.073\pm0.118$	NaCl	$-2.41 \pm 2.14$
NAcCl23 <sup>d</sup>	$3.073\pm0.029$	$4.332\pm0.077$	NaCl	$-0.23 \pm 1.98$
NAcCl25 <sup>d</sup>	$10.120\pm0.065$	$0.774\pm0.005$	NaAc3	$+2.09\pm0.58$
NAcCl26 <sup>d</sup>	$10.005\pm0.084$	$1.543\pm0.009$	NaAc3 + NaCl	$-0.16 \pm 1.84$
NAcCl27 <sup>d</sup>	$9.923 \pm 0.081$	$1.547\pm0.011$	NaAc3 + NaCl	$+0.73\pm0.87$
NAcCl28 <sup>d</sup>	$5.072\pm0.030$	$3.242\pm0.066$	NaCl	$-0.48 \pm 1.31$
NAcCl29 <sup>d</sup>	$7.158\pm0.057$	$2.379\pm0.016$	NaCl	$-1.14 \pm 0.74$

**Tab. 6-1** Ergebnisse der Löslichkeitsuntersuchungen im ternären System NaOAc/NaCl/H<sub>2</sub>O; Bestimmung von Na<sup>+</sup> mittels ICP-OES, Bestimmung von OAc<sup>-</sup> und Cl<sup>-</sup> mittels Titrimetrie

<sup>a</sup> Mittelwerte und Standardabweichungen von n = 8 Messungen

<sup>b</sup> 278.15 K, <sup>c</sup> 298.15 K, <sup>d</sup> 323.15 K

<sup>e</sup> NaAc3: Natriumacetat-Trihydrat, NaCl: Natriumchlorid wasserfrei

Die Isothermen sind in der Abb. 6-1 dargestellt und bestehen für alle drei untersuchten Temperaturen jeweils aus nur zwei Zweigen, bei denen die Lösungen entweder an NaCl oder an NaOAc · 3 H<sub>2</sub>O gesättigt sind. Dabei nimmt in allen drei Fällen die Löslichkeit des einen Salzes mit steigender Molalität des anderen Salzes ab. Am invarianten Punkt sind die Lösungen bezüglich dieser beiden Salze gesättigt. Die Temperaturabhängigkeit der NaCl-Löslichkeit ist in dem hier betrachteten Temperaturintervall gering - die Löslichkeit nimmt von 278.15 bis 323.15 K nur um ca. 3 % zu. Dagegen steigt die NaOAc-Löslichkeit bezogen auf die Molalität bei 278.15 K um 125 % bis 323.15 K, so dass die Lage des invarianten Punktes durch diese starke Temperaturabhängigkeit bestimmt wird. Dies hat zur Folge, dass der NaCl-Zweig mit zunehmender Temperatur verlängert wird bei gleichzeitiger Verkürzung des NaOAc-Zweiges. Die Löslichkeiten des NaCl in binären Lösungen bei den jeweiligen Temperaturen in der Abb. 6-1 wurden den Untersuchungen von CHRETIEN (1929), JÄNECKE (1911), REINDERS (1915) und SILCOCK (1979) entnommen. Aus den Einwaagen, die im Anhang VI Tab. A10 angegeben sind, ergibt sich durch Umrechnung in Molalitäten als Ansatzgröße unter Berücksichtigung der bestimmten Löslichkeiten, dass für 278.15 K drei (NAcCl13/18/19) sowie für 298.15 und 323.15 K jeweils zwei Ansätze (NAcCl4/9 bzw. NAcCl26/27) zu invarianten Mischungen führten. Dies war zwar nicht beabsichtigt, ergab aber auf einfachem Wege die Möglichkeit, die Präzision der Analytik zu bestätigen. Aus den Einzeldaten der jeweiligen Ansätze, die zu den invarianten Mischungen geführt haben (NAcCl13/18/19, NAcCl4/9, NAcCl26/27), ergeben sich die Löslichkeiten als Mittelwerte für NaOAc  $\cdot$  3 H<sub>2</sub>O bei 278.15 K, 298.15 K und 323.15 K zu 3.102  $\pm$  0.014 mol/kg,  $4.939 \pm 0.019$  mol/kg bzw.  $9.964 \pm 0.092$  mol/kg sowie für NaCl bei 278.15 K, 298.15 K und 323.15 K zu  $3.893 \pm 0.044 \text{ mol/kg}$ ,  $2.986 \pm 0.031 \text{ mol/kg}$  bzw.  $1.545 \pm 0.010 \text{ mol/kg}$ . Die Diskussion der berechneten Kurven erfolgt in Kap. 7.2.2.2.



Abb. 6-1 Löslichkeiten im System NaOAc/NaCl/H<sub>2</sub>O; (×): NaCl-Löslichkeiten aus der Literatur (siehe Text); Kreissymbole entsprechen Löslichkeitsdaten aus dieser Arbeit, ( $\circ$ ): Bodenkörper NaCl, ( $\oplus$ ): Invarianter Punkt (Bodenkörper NaCl und NaOAc  $\cdot$  3 H<sub>2</sub>O), ( $\bullet$ ): Bodenkörper NaOAc  $\cdot$  3 H<sub>2</sub>O, (—): PITZER-Fit

Für das System NaOAc/NaCl/H<sub>2</sub>O gibt es in der Literatur eine Arbeit, die Löslichkeitsuntersuchungen zum Inhalt hat (WU und YANG, 1957). Die Literaturstelle ist schwer zugänglich, so dass hier lediglich auf das Zitat in GMELIN (1970) zurückgegriffen wird. Die Zusammensetzung der Lösung am invarianten Punkt ist mit 41 Gew.-% NaOAc · 3 H<sub>2</sub>O, 12 Gew.-% NaCl und 47 Gew.-% H<sub>2</sub>O angegeben, was einer Löslichkeit des NaOAc von 4.76 mol/kg bzw. des NaCl von 3.18 mol/kg entspricht. Die Untersuchung erfolgte bei einer Temperatur von 293.15 K. Die Abb. 6-2 gibt den Verlauf der invarianten Punkte in Abhängigkeit der Temperatur wieder, berechnet mit Hilfe des PITZER-Modells. Für 293.15 K wird am invarianten Punkt danach eine NaOAc-Löslichkeit von 4.37 mol/kg sowie eine NaCl-Löslichkeit von 3.27 mol/kg berechnet. Der in GMELIN (1970) angegebene experimentelle invariante Punkt weicht um nahezu 10 % in der NaOAc-Löslichkeit von der berechneten ab. Da die Qualität dieses experimentellen invarianten Punktes zunächst nicht zu beurteilen war, flossen diese Daten nur mit einer sehr kleinen Gewichtung in die Regressionsrechnungen zur Bestimmung der ternären PITZER-Parameter ein (siehe hierzu Kap. 7.2.2.2).



Abb. 6-2 Verlauf der invarianten Punkte im Vergleich mit der Literatur, (•): eigene experimentelle Daten, (•): GMELIN (1970), (×): Invariante Punkte berechnet nach PITZER in Abhängigkeit der Temperatur (in 5 K-Schritten)

Die Abb. 6-3 gibt beispielhaft drei Diffraktogramme der Bodenkörper der beiden Zweige der Isothermen sowie des invarianten Punktes wieder, die bei den Untersuchungen bei 323.15 K erhalten wurden. Die röntgendiffraktometrischen Untersuchungen der Bodenkörper der Ansätze aus den Löslichkeitsbestimmungen der beiden anderen Isothermen führten zu den gleichen Ergebnissen, so dass auf eine gesonderte Darstellung verzichtet wird. Sowohl für das NaCl als auch das NaOAc sind die Intensitätsverhältnisse der Reflexe im Vergleich mit den Literaturdaten nicht vollständig identisch, was durch die absichtlich unterlassene Probenvorbereitung begründet werden kann. Trotzdem kann für den gewonnenen Bodenkörper am invarianten Punkt anhand der Reflexlagen im Vergleich mit der Literatur eindeutig gezeigt werden, dass die Lösung an beiden Salzen gesättigt war. Dies wird außerdem durch die analytisch bestimmte Lösungszusammensetzung für den invarianten Punkt bestätigt, unter Berücksichtigung der gewählten Ansatzgrößen nach Anhang VI Tab. A10.

Die Tab. 5-2 gibt die gemessenen Feuchten über den gesättigten Lösungen der verschiedenen Ansätze sowie die Bedingungen bei der diffraktometrischen Messung wieder. Für die Ansätze NAcCl1 bis 3 sind keine Messungen der relativen Feuchte über den gesättigten Lösungen vorgenommen worden, so dass bei den röntgendiffraktometrischen Messungen zwar auf 298.15 K temperiert wurde, die Feuchte aber den Raumbedingungen von rund 55 % *r. F.* entsprach.



Abb. 6-3 Diffraktogramme der Bodenkörper der Ansätze NAcCl21 (A), NAcCl25 (B) und NAcCl27 (C). Zum Vergleich Reflexdaten für NaOAc $\cdot$ 3 H<sub>2</sub>O (hellgrün, JCPDS-ICDD-Standard 28-1030), NaCl (dunkelblau, JCPDS-ICDD-Standard 05-0628)

Ansatz <sup>a</sup>	Temperatur	r. F. über der gesättigten Lösung <sup>b</sup>	Temperatur und r. F. während der diffraktometrischen Messung, Mittelwert			
		U	1. Mes	sung	2. Mes	sung
	(K)	(%)	(K)	(%)	(K)	(%)
NAcCl11	278.15	$66.1 \pm 6.4$	279.85	50.2	282.55	59.0
NAcCl12	278.15	$65.9\pm6.4$	293.25	65.0	293.15	67.1
NAcCl13	278.15	$65.8\pm6.4$	293.15	66.8	293.15	65.2
NAcCl15	278.15	$74.4 \pm 6.4$	293.15	73.1	293.15	73.6
NAcCl16	278.15	$71.6 \pm 6.4$	293.15	70.8	293.15	69.4
NAcCl17	278.15	$67.5\pm6.4$	293.15	66.9	293.15	66.7
NAcCl18	278.15	$72.0\pm6.4$	293.15	65.5	293.15	66.2
NAcCl19	278.15	$72.5\pm6.4$	293.15	66.2	293.15	66.2
NAcCl4	298.15	$65.1 \pm 3.3$	298.15	64.8	298.15	64.8
NAcC15	298.15	$72.1\pm3.3$	298.15	71.6	298.15	71.4
NAcCl7	298.15	$64.9\pm3.3$	298.25	64.5	298.25	64.4
NAcC18	298.15	$64.8\pm3.3$	298.15	64.6	298.25	64.9
NAcC19	298.15	$62.5\pm3.3$	298.25	61.7	298.25	62.4
NAcCl21	323.15	$76.0\pm1.7$	323.45	74.1	323.25	75.4
NAcCl22	323.15	$73.0\pm1.7$	323.15	64.8	323.35	65.3
NAcCl23	323.15	$71.3 \pm 1.7$	323.65	72.1	323.55	70.4
NAcCl25	323.15	$59.8 \pm 1.7$	323.15	55.0	323.25	61.7
NAcCl26	323.15	$56.3 \pm 1.7$	323.15	57.7	323.15	58.6
NAcCl27	323.15	$57.1 \pm 1.7$	323.15	58.4	323.15	59.4
NAcCl28	323.15	$68.1 \pm 1.7$	323.25	65.7	323.35	70.2
NAcCl29	323.15	$63.3 \pm 1.7$	323.15	58.8	323.15	60.0

**Tab. 6-2** Relative Feuchten der gesättigten Salzlösungen des ternären Systems NaOAc/NaCl/H<sub>2</sub>O sowie Messbedingungen während der diffraktometrischen Messung der Bodenkörper

<sup>a</sup> Bodenkörper siehe Tab. 6-1

<sup>b</sup> angegeben ist die Messunsicherheit (siehe Kap. 4.5.3)

Wie in Kap. 4.6.2.2 erwähnt, war die röntgendiffraktometrische Messung der Bodenkörper bei 278.15 K hinsichtlich der erreichbaren relativen Feuchten problematisch. Bei der ersten Messung eines Bodenkörpers (Ansatz NAcCl11) wurde festgestellt, dass die erreichbare relative Feuchte bei dieser Temperatur bei 50-60 % lag. Da die zu erwartenden Bodenkörper in diesem System bei der 278.15 K-Isotherme NaCl und NaOAc  $\cdot$  3 H<sub>2</sub>O waren, wie sich auch gemäß Abb. 6-3 bestätigte, wurde dazu übergegangen, die Messungen bei höheren Temperaturen durchzuführen und dafür aber die entsprechende Feuchte einzustellen. Eine Beeinflussung des NaCl durch diese Maßnahme konnte ausgeschlossen werden. Im Falle des NaOAc  $\cdot$  3 H<sub>2</sub>O

konnte eine Dehydratisierung bei der gewählten Temperatur ebenfalls ausgeschlossen werden, da eine temperaturinduzierte Dehydratisierung für das binäre System erst bei 331.15 K (58 °C) zu erwarten war. Es zeigte sich, dass erst bei 293.15 K die gewünschten Feuchten, die sich nach der Messung derselben über den gesättigten Salzlösungen ergaben, eingestellt werden konnten.

Auch wenn die klimatischen Bedingungen für die Messung des Bodenkörpers NAcCl11 sowohl bei der ersten als auch bei der zweiten Messung hinsichtlich Temperatur und Feuchte nicht den Vorgabewerten entsprachen, war die Identifizierung als NaCl eindeutig, da auch bei den vorgegebenen Werten keine Umwandlung möglich war. Für die Ansätze NAcCl12 bis NAcCl15 war die Übereinstimmung bezüglich der Feuchte mit maximal 1.5 % Abweichung in der r. F. sehr gut. Allerdings stellte sich für den Ansatz NAcCl14 heraus, dass die Intensitäten für einige starke Reflexe bei der zweiten Messung um rund 50 % abgenommen hatten. Für den Ansatz NAcCl15 schließlich wurden bei der zweiten Messung gar keine Reflexe mehr detektiert. Dies war auf eintretende Deliqueszenz zurückzuführen. Um dies bei der Messung der weiteren Bodenkörper der Ansätze NAcCl16 bis NAcCl19 zu vermeiden, wurden etwas niedrigere Feuchten eingestellt, als nach der Feuchtemessung über den gesättigten Lösungen vorgegeben. Mit Ausnahme des Ansatzes NAcCl15 und Einschränkung beim Ansatz NAcCl14 zeigten die Diffraktogramme keine wesentlichen Unterschiede zwischen erster und zweiter Messung, wodurch Umwandlungen ausgeschlossen werden konnten. Die Übereinstimmung der klimatischen Bedingungen bei der röntgendiffraktometrischen Messung mit den Vorgabewerten aus den Messungen über den gesättigten Salzlösungen für die Ansätze NAcCl4 bis NAcCl9 ist mit maximal 0.8 % Abweichung sehr gut. Demzufolge war die Identifizierung der Bodenkörper unproblematisch und eindeutig. Mit Ausnahme der Messungen der Bodenkörper der Ansätze NAcCl22, 25 und 29 der 323.15 K-Isotherme sind die Übereinstimmungen zwischen Vorgaben und klimatischen Bedingungen mit maximal 2.5 % ebenfalls noch gut. Anhand der Wiederholmessungen der Bodenkörper war aber auch bei den Messungen mit größeren Abweichungen keine Umwandlung erkennbar.

Die relativen Feuchten der Ansätze, die bei den jeweiligen Temperaturen zu invarianten Mischungen geführt hatten (NAcCl13/18/19, NAcCl4/9 sowie NAcCl26/27), stimmen im Rahmen der Messunsicherheit des verwendeten Feuchtesensors (Kap. 4.5.2) überein.

Die beste Übereinstimmung zwischen Vorgabewerten aus den Messungen über den gesättigten Lösungen und den klimatischen Bedingungen während der röntgendiffraktometrischen Messung gibt es für Untersuchungen der 298.15 K-Isotherme. Hier ist die Regelung der Feuchteerzeugung mit der nach ZEUNERT (2000) entwickelten feuchteabhängigen Röntgendiffraktometrie unproblematisch. Gleichzeitig ist die Richtigkeit des in dieser Arbeit verwendeten Feuchtesensors (siehe Kap. 4.5.2) mit maximal 2.8 % Abweichung der *r. F.* von Literaturwerten (GREENSPAN, 1977) über den untersuchten Feuchtebereich gut, so dass Umwandlungen der Bodenkörper dieser Isotherme ausgeschlossen werden können. Für Untersuchungen der 323.15 K-Isotherme ist die Richtigkeit des Sensors mit 2.6 % *r. F.* Abweichung ähnlich gut. Die schlechtere Klimatisierung ist auf größere Schwankungen in der Feuchteerzeugung zurückzuführen, so dass zum Teil erforderliche manuelle Korrekturen nicht rechtzeitig durchgeführt werden konnten. Für die 278.15 K-Isotherme waren Feuchten größer 60 % *r. F.* nicht einstellbar, so dass die größere Abweichung des obigen Feuchtesensors von maximal 7.6 % *r. F.* bei Feuchten im Bereich von 80-90 % (siehe auch Kap. 4.5.1) praktisch ohne Bedeutung war.

# 6.3 Das System Ca(OAc)<sub>2</sub>/NaOAc/H<sub>2</sub>O

In Analogie zum System NaOAc/NaCl/H<sub>2</sub>O wurden die zwei Isothermen bei 278.15 und 323.15 K in diesem System durch je acht ternäre Mischungen sowie jeweils einer binären Mischung des Ca(OAc)<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O-Systems (Kap. 5.3) bestimmt. Bei der 298.15 K-Isotherme wurden neben der binären Mischung 11 ternäre Mischungen hergestellt, so dass insgesamt 30 Ansätze untersucht wurden. Die Einwaagen der einzelnen Ansätze sind im Anhang VII Tab. A12 angegeben. Die bestimmten Löslichkeiten in den ternären Systemen wurden aus den ermittelten Calcium- und Natriumkonzentrationen der gesättigten Lösungen berechnet. Die Berechnung der Molalitäten erfolgt in Analogie zur Gl. 6-1. Die gemessenen Einzelkonzentrationen und Massen der Probelösungen der ternären Mischungen sind im Anhang VII Tab. A13 angegeben.

In der Tab. 6-3 sind die experimentell bestimmten Salzlöslichkeiten der verschiedenen Ansätze des ternären Systems bei 278.15, 298.15 und 323.15 K als Mittelwerte angegeben. Eine Ionenbilanzierung konnte bei den ternären Mischungen nur für die Proben der 298.15 K-Isotherme erfolgen. Dies ist begründet durch vorübergehenden Ausfall der Tiefkühlung bei der Probenlagerung. Die Proben der Isothermen bei 278.15 bzw. 323.15 K tauten teilweise an, so dass nach anschließendem Wiedereinfrieren die meisten Probengefäße beschädigt wurden (Rissbildung). Auf die Anionenanalytik wurde bei diesen Proben verzichtet, da die Kationenanalytik bzw. die entsprechende Probenvorbereitung zu diesem Zeitpunkt schon abgeschlossen war. Mit Hilfe dieser Daten war die Charakterisierung der Isothermen möglich.

Ansatz	Mittlere Molalitäten <sup>a</sup> (mol/kg)		Bodenkörper <sup>e</sup>	Mittlere
	Ca(OAc) <sub>2</sub>	NaOAc		Ionenbilanz (%)
CNAc11 <sup>b</sup>	$0.496\pm0.007$	$4.698\pm0.025$	$CaAc1 + NaAc3^*$	-
CNAc12 <sup>b</sup>	$0.481 \pm 0.005$	$4.653\pm0.022$	CaAc1 + NaAc3	-
CNAc14 <sup>b</sup>	$1.952\pm0.057$	$0.528 \pm 0.013$	CaAc1	-
CNAc15 <sup>b</sup>	$1.418\pm0.014$	$1.511\pm0.010$	CaAc1	-
CNAc16 <sup>b</sup>	$1.017\pm0.029$	$2.615\pm0.067$	CaAc1	-
CNAc17 <sup>b</sup>	$0.442\pm0.017$	$4.339\pm0.065$	$CaAc1 + NaAc3^*$	-
CNAc18 <sup>b</sup>	$0.435\pm0.014$	$4.468\pm0.121$	$CaAc1 + NaAc3^*$	-
CNAc19 <sup>b</sup>	$0.645\pm0.007$	$3.505\pm0.051$	CaAc1	-
CNAc2 <sup>c</sup>	$1.544 \pm 0.036$	$1.016\pm0.027$	CaAc1	$-3.88 \pm 6.58$
CNAc3 <sup>c</sup>	$1.105\pm0.026$	$2.074\pm0.052$	CaAc1	$-2.94 \pm 2.82$
CNAc4 <sup>c</sup>	$0.741 \pm 0.011$	$3.090\pm0.044$	CaAc1	$+0.97\pm5.82$
CNAc5 <sup>c</sup>	$0.492\pm0.004$	$4.100\pm0.054$	CaAc1	$+2.55 \pm 1.26$
CNAc6 <sup>c</sup>	$0.245\pm0.006$	$6.277\pm0.143$	CaAc0.5 + NaAc3	$-0.54 \pm 2.34$
CNAc7 <sup>c</sup>	$0.246\pm0.005$	$6.095\pm0.436$	CaAc0.5 + NaAc3	$+2.65 \pm 4.25$
CNAc8 <sup>c</sup>	$0.254\pm0.009$	$6.223\pm0.183$	CaAc0.5 + NaAc3	$+4.03\pm3.89$
CNAc9 <sup>c</sup>	$0.270\pm0.014$	$6.185\pm0.101$	CaAc0.5 + NaAc3	$-4.06 \pm 2.48$
CNAc91 <sup>c</sup>	$0.359\pm0.010$	$4.950\pm0.052$	CaAc0.5	-
CNAc92 <sup>c</sup>	$0.323\pm0.018$	$5.269 \pm 0.047$	CaAc0.5	-
CNAc93 <sup>c</sup>	$0.282\pm0.008$	$5.724\pm0.058$	CaAc0.5	-
CNAc22 <sup>d</sup>	$1.222\pm0.015$	$1.560\pm0.077$	CaAc0.5	-
CNAc23 <sup>d</sup>	$0.686\pm0.019$	$3.043\pm0.092$	CaAc0.5	-
CNAc24 <sup>d</sup>	$0.408\pm0.004$	$4.683\pm0.146$	CaAc0.5	-
CNAc25 <sup>d</sup>	$0.271\pm0.017$	$6.378\pm0.263$	CaAc0.5	-
CNAc26 <sup>d</sup>	$0.233\pm0.005$	$8.075\pm0.213$	CaAc0.5	-
CNAc27 <sup>d</sup>	$0.212\pm0.008$	$8.875\pm0.294$	CaAc0.5	-
CNAc28 <sup>d</sup>	$0.208\pm0.010$	$10.162\pm0.437$	CaAc0.5 + NaAc3	-
CNAc29 <sup>d</sup>	$0.131 \pm 0.008$	$10.481 \pm 0.424$	NaAc3	-

Tab. 6-3 Ergebnisse der Löslichkeitsuntersuchungen im ternären System Ca(OAc)<sub>2</sub>/NaOAc/H<sub>2</sub>O; Bestimmung von Ca<sup>2+</sup> und Na<sup>+</sup> mittels ICP-OES, Bestimmung von OAc mittels IC/LD

<sup>a</sup> Mittelwerte und Standardabweichungen von n = 8 Messungen, Ausnahme Ansätze CNAc91 bis 93 (n = 4)

<sup>b</sup> 278.15 K, <sup>c</sup> 298.15 K, <sup>d</sup> 323.15 K <sup>c</sup> CaAc1: Calciumacetat-Monohydrat, CaAc0.5: Calciumacetat-Halbhydrat, NaAc3: Natriumacetat-Trihydrat <sup>\*</sup> Frläuterung siehe Text Erläuterung siehe Text

Die Präzision der Löslichkeitsbestimmung ist in den meisten Fällen (sechs Ausnahmen) besser als 4.5 %, wobei für die Natriummolalität beim Ansatz CNAc7 ein Wert von 7.2 % erreicht wird. Betrachtet man sich die Einzeldaten der Tab. A13 des Anhang VII für diesen Ansatz, so lässt sich sicherstellen, dass die Streuung nicht durch eine zeitabhängige Veränderung der Löslichkeit hervorgerufen wurde. Die Einzelproben des zweiten und dritten Probennahmetages weisen jeweils die gleiche Streuung auf wie die Proben des ersten Tages im Vergleich zu denen des vierten Tages. Die Ursache der geringeren Präzision im Vergleich zu der Löslichkeitsbestimmung des NaOAc/NaCl/H<sub>2</sub>O-Systems wird bedingt durch die geringere Präzision der Analysenmethode, der ICP-OES. Dabei konnte die Ursache für die geringeren Präzisionen einiger bestimmter Molalitäten nicht ermittelt werden. Auszuschließen sind aber Matrixeffekte des Acetats, wie sie in Kap. 4.3.3.1 diskutiert wurden, da diese Präzisionen auch bei Proben mit niedrigerem Acetatgehalt auftraten.

Die mittleren Ionenbilanzen liegen in sieben von neun Fällen im Bereich von ±5 %. Insgesamt betrachtet, sind systematische Fehler in der Analytik für die Isotherme bei 298.15 K nicht zu erkennen. Allerdings sind für die Ansätze CNAc3 und CNAc9 sowie CNAc5 und CNAc8 unter Berücksichtigung der Streuung im Mittel Anionenüberschüsse bzw. Kationenüberschüsse vorhanden. Unter Berücksichtigung des Verlaufs der Isothermen und der Einwaagen für die einzelnen Ansätze, kann die Ursache hierfür in der Anionenanalytik, also der Acetatbestimmung, ermittelt werden. Zur Erläuterung seien die Ansätze CNAc8 und CNAc9 betrachtet. Aus den Einwaagen der Ansätze CNAc8 und CNAc9 (siehe Anhang VII Tab. A11) folgt, dass für CNAc8 rund 1.6 mol/kg Ca(OAc)<sub>2</sub> und 6.5 mol/kg NaOAc sowie für CNAc9 rund 2.0 mol/kg Ca(OAc)<sub>2</sub> und 6.4 mol/kg NaOAc eingesetzt wurden. Mit den Ergebnissen für die Lösungsmolalitäten (Tab. 6-3) dieser beiden Ansätze wird ersichtlich, dass die Dimensionierung der Einwaagen zu invarianten Mischungen führen musste, da die Stoffmengen an eingesetztem Salz deutlich größer ausfielen als die in der Lösung wiedergefundenen. Da die Übereinstimmung der Lösungsmolalitäten im Rahmen der Streuung sehr gut ist, müssen die Unstimmigkeiten bei der Ionenbilanzierung auf die Anionenanalytik zurück zu führen sein. Damit ist die Charakterisierung des Systems aber nicht beeinträchtigt, da hierfür die Kationenanalytik ausschlaggebend ist. Ursache der schlechteren Ergebnisse in der Anionenanalytik können anfängliche Probleme mit der Acetatstandardherstellung sein. Aus obengenannten Gründen bezüglich der Probenlagerung konnte aber keine Nachmessung der Proben vorgenommen werden.

Die Isothermen sind in der Abb. 6-4 dargestellt. Wie im Falle des NaOAc/NaCl/H<sub>2</sub>O-Systems wird die Temperaturabhängigkeit des Verlaufs der Isothermen von der stark temperaturabhängigen Löslichkeit des Natriumacetats bestimmt.

Die Isotherme für 278.15 K besteht aus zwei Zweigen, bei denen die Lösungen entweder an  $Ca(OAc)_2 \cdot 1 H_2O$  oder an NaOAc  $\cdot 3 H_2O$  gesättigt sind. Am invarianten Punkt liegen diese beiden Salze nebeneinander vor. Die ohnehin schon verhältnismäßig geringe Löslichkeit des Calciumactetats im binären System von ca. 2.3 mol/kg wird durch die steigende Natrium-acetatmolalität in den Lösungen auf unter 0.5 mol/kg am invarianten Punkt abgesenkt, der experimentell zu  $0.464 \pm 0.030$  mol/kg Calciumacetat und  $4.540 \pm 0.167$  mol/kg Natrium-acetat bestimmt wurde (Mittelwerte der Ansätze CNAc11, 12, 17 und 18).

Die Diskussion der experimentellen Löslichkeitsdaten im Vergleich mit den Berechnungen unter Zuhilfenahme des PITZER-Modells für die 278.15 K-Isotherme sowie den noch folgenden 298.15 und 323.15 K-Isothermen findet sich in Kap. 7.2.2.3.

Der Vergleich der erhaltenen Diffraktogramme für die beiden binären Mischungen der Ansätze CNAc13 und NAcCl14 mit Reflexdaten aus der Literatur lässt die Identifizierung als  $Ca(OAc)_2 \cdot 1 H_2O$  (Abb. 5-4 A) bzw. NaOAc  $\cdot 3 H_2O$  einwandfrei (Abb. 6-6 A) zu. Ebenso zeigen die röntgendiffraktometrischen Messungen der Bodenkörper CNAc14 bis CNAc16 sowie CNAc19 eindeutig das Calciumacetat-Monohydrat als den vorliegenden Bodenkörper, wobei auf eine gesonderte Abbildung dieser Diffraktogramme verzichtet wurde. Die diffraktometrische Identifizierung des invarianten Punktes ist dagegen nicht so ohne weiteres möglich gewesen. Die vier Diffraktogramme der Bodenkörper der Ansätze CNAc17 und CNAc18 zeigen keinen Hinweis auf zusätzlich vorhandenes Natriumacetat-Trihydrat, mit Ausnahme eines einzigen Reflexes für ein Diffraktogramm des Bodenkörpers CNAc17 bei  $2\Theta = 29.49^{\circ}$ mit einer Intensität von 282 Zähleinheiten. Das Diffraktogramm ist in Abb. 6-5 dargestellt.



Abb. 6-4 Löslichkeiten im System Ca(OAc)<sub>2</sub>/NaOAc/H<sub>2</sub>O; Symbole entsprechen Löslichkeitsdaten aus dieser Arbeit, (A): Bodenkörper  $Ca(OAc)_2 \cdot 1 H_2O$ , (): Invarianter Punkt NaOAc  $\cdot$  3H<sub>2</sub>O), (Bodenkörper  $Ca(OAc)_2 \cdot 1 H_2O$ und (•): Bodenkörper NaOAc  $\cdot$  3H<sub>2</sub>O, (Δ): Bodenkörper  $Ca(OAc)_2 \cdot 0.5 H_2O$ , ( $\diamond$ ): Invarianter Punkt (Bodenkörper  $Ca(OAc)_2 \cdot 0.5 H_2O$  und  $NaOAc \cdot 3H_2O$ ), (—): PITZER-Fit, stabile Phase; (---): PITZER-Fit, metastabile Phase bei 298.15 K  $Ca(OAc)_2 \cdot 0.5 H_2O$  (siehe auch Erläuterungen Kap. 7.2.2.3)
Das Vorliegen beider Salze am invarianten Punkt dagegen wird erst bei genauer Betrachtung des Diffraktogramms des Ansatzes CNAc12 deutlich. In der Abb. 6-6 sind die Diffraktogramme der Bodenkörper der binären Mischung NAcCl14 (A) und der Mischung des Ansatzes CNAc12 (B) angegeben. In dem Diffraktogramm des Ansatzes CNAc12 sind ausgewählte Reflexe mit Pfeilen markiert, die die Identifizierung der beiden obengenannten Salze nebeneinander gewährleisten. Dabei weisen die Pfeile mit offenem Kopf auf Reflexe, die sich allein dem NaOAc · 3 H<sub>2</sub>O zuordnen lassen ( $2\Theta = 22.41^{\circ}$ , 29.72°, 33.56°), und die Pfeile mit ausgefülltem Kopf weisen auf Reflexe des Ca(OAc)<sub>2</sub> · 1 H<sub>2</sub>O hin ( $2\Theta = 13.30^{\circ}$ , 23.51°, 27.59°). Insgesamt ist die Intensität der Reflexe hier gering, was in der Beschaffenheit des Bodenkörpers begründet ist. Der Bodenkörper blieb nach der Filtration sehr feucht, bedingt durch dessen feine Kristallinität, so dass bei der röntgendiffraktometrischen Messung das anhaftende Wasser neben der zusätzlichen Absorption der Strahlung auch die Verringerung des Massenanteils der Salze bewirkt und daraus eine Intensitätsschwächung folgt (Kap. 4.6.1).



**Abb. 6-5** Diffraktogramm des Bodenkörpers des Ansatzes CNAc17. Zum Vergleich Reflexdaten für  $Ca(OAc)_2 \cdot 1 H_2O$  (blau, JCPDS-ICDD-Standard 30-0221); Pfeil zeigt Reflex zugehörig zu Natriumacetat-Trihydrat (siehe Text)

Die Röntgenpulverdiffraktometrie ist keine besonders empfindliche Methode in Hinblick auf die Quantifizierung von Probenbestandteilen kleinen Gehaltes. Unter optimalen Bedingungen

können Analyten bis 0.1 Gew.-% in einer Probe nachgewiesen werden (HURST et al., 1997). Dazu gehört u. a. eine optimale Probenpräparation hinsichtlich Kristallitgröße und -orientierung (Kap. 4.6.1), worauf in dieser Arbeit, wie erwähnt, bewusst verzichtet wurde. Dass dadurch die Nachweisgrenze auch erheblich schlechter ausfallen kann, sei am Beispiel der beiden Bodenkörper der Ansätze CNAc11 und CNAc12 dargestellt. Anhand der Löslichkeitsdaten (Tab. 6-3) und der Ansatzgrößen (Anhang VII Tab. A12) ergibt sich, dass in beiden Fällen invariante Mischungen vorlagen. Aus den Ansatzgrößen und den bestimmten Lösungsmolalitäten lässt sich jeweils der Massenanteil der beiden Salze im Bodenkörper abschätzen, unter der Annahme, dass der Bodenkörper frei von anhaftender Lösung sei. Für den Ansatz CNAc11 ergibt sich dann ein Massenanteil für das Ca(OAc)<sub>2</sub> · 1 H<sub>2</sub>O von 5.1 % zu 94.9 % für das NaOAc · 3 H<sub>2</sub>O. Das Diffraktogramm des Bodenkörpers CNAc11 (Abb. 6-6 C) lässt aber nur die Identifizierung des NaOAc  $\cdot$  3 H<sub>2</sub>O zu. Die Massenanteile von Ca(OAc)<sub>2</sub>  $\cdot$  1 H<sub>2</sub>O und NaOAc · 3 H<sub>2</sub>O im Bodenkörper CNAc12 dagegen ergeben sich zu 48.5 bzw. 51.5 %, so dass hier eine Identifizierung beider Salze möglich war. Ganz Analoges gilt auch für die Ansätze CNAc17 und CNAc18. Hier ist der Massenanteil des Natriumacetats zu klein, um röntgendiffraktometrisch detektiert werden zu können. Von der Ansatzgröße als auch den analytischen Lösungszusammensetzungen her muss aber ebenfalls Natriumacetat-Trihydrat vorhanden sein. Daher muss bei der Bestimmung der invarianten Punkte immer die Gesamtheit der Informationen, die für einen Ansatz zur Verfügung stehen, betrachtet werden, wenn die erhaltenen Diffraktogramme keine ausreichenden Rückschlüsse zulassen. Dazu muss die Ansatzdimensionierung möglichst genau bezüglich der Einwaagen bestimmt werden.



Abb. 6-6 Diffraktogramme der Bodenkörper der Ansätze NAcCl14 (A), CNAc12 (B) und CNAc11 (C). Zum Vergleich Reflexdaten für NaOAc  $\cdot$  3 H<sub>2</sub>O (hellgrün, JCPDS-ICDD-Standard 28-1030), Ca(OAc)<sub>2</sub>  $\cdot$  1 H<sub>2</sub>O (blau, JCPDS-ICDD-Standard 30-0221); Erläuterung zu den Pfeilen siehe Text

Die experimentell bestimmte Isotherme für 298.15 K beinhaltet drei Zweige, bei denen die Lösungen entweder an Ca(OAc)<sub>2</sub>  $\cdot$  1 H<sub>2</sub>O, Ca(OAc)<sub>2</sub>  $\cdot$  0.5 H<sub>2</sub>O oder an NaOAc  $\cdot$  3 H<sub>2</sub>O gesättigt sind. Demzufolge sollte es zwei invariante Punkte geben. Am ersten liegen  $Ca(OAc)_2 \cdot 1 H_2O$  und  $Ca(OAc)_2 \cdot 0.5 H_2O$  und am zweiten  $Ca(OAc)_2 \cdot 0.5 H_2O$  sowie NaOAc  $\cdot$  3 H<sub>2</sub>O nebeneinander als Bodenkörper vor. Der Ca(OAc)<sub>2</sub>  $\cdot$  1 H<sub>2</sub>O-Zweig reicht von 0 bis  $4.100 \pm 0.054$  mol/kg Natriumacetat, wobei die Löslichkeit des Calciumacetats von  $2.152 \pm 0.014$  auf  $0.492 \pm 0.004$  mol/kg abnimmt. Der Ca(OAc)<sub>2</sub> · 0.5 H<sub>2</sub>O-Zweig erstreckt sich über einen deutlich kleineren Bereich. Experimentell konnte der Verlauf ab einer NaOAc-Molalität von 4.950 ± 0.052 mol/kg, bei einer Calciumacetatlöslichkeit von 0.359  $\pm$  0.010 mol/kg, bis zum zweiten invarianten Punkt ermittelt werden. Hier betragen die Calciumacetat- und Natriumacetatlöslichkeiten  $0.254 \pm 0.014$  mol/kg bzw.  $6.195 \pm 0.261$  mol/kg unter Berücksichtigung aller Einzeldaten der Ansätze CNAc6 bis CNAc9. Der nach den experimentellen Ergebnissen zu erwartende erste invariante Punkt wurde im Rahmen dieser Arbeit experimentell nicht bestimmt, wäre aber im Bereich von 4.100 bis 4.950 mol/kg Natriumacetat zu erwarten. Der NaOAc-Zweig der Isotherme bei 298.15 K fällt aufgrund der geringen Löslichkeit des Calciumacetats sehr klein aus. Der Ca(OAc)<sub>2</sub> · 1 H<sub>2</sub>O-Zweig wird beispielhaft durch das Diffraktogramm des Bodenkörpers CNAc5 belegt (Abb. 6-7 A). Der zweite invariante Punkt mit Ca(OAc)<sub>2</sub> · 0.5 H<sub>2</sub>O und NaOAc · 3 H<sub>2</sub>O als Bodenkörper wurde durch die Ansätze CNAc6 bis CNAc9 ermittelt. Da der Verlauf der Löslichkeitskurve nicht vor der Festlegung der Ansatzgröße bekannt war, kam es zu dieser Mehrfachbestimmung. Aus den Ansatzgrößen und den Lösungsmolalitäten ergibt sich wie für den invarianten Punkt bei 278.15 K die Möglichkeit, die anteilige Zusammensetzung des Bodenkörpers abzuschätzen. Für den Ansatz CNAc6 ergibt sich eine Zusammensetzung bezogen auf die Masse von 53.6 %  $Ca(OAc)_2 \cdot 0.5 H_2O$  und 46.4 % NaOAc  $\cdot 3 H_2O$ . Entsprechend lassen sich beide Salze nebeneinander nachweisen (Abb. 6-7 B). Dagegen ergibt das Diffraktogramm des Bodenkörpers CNAc9 lediglich das  $Ca(OAc)_2 \cdot 0.5 H_2O$  (91.5 Gew.-%) in der Abb. 6-7 C.



**Abb. 6-7** Diffraktogramme der Bodenkörper der Ansätze CNAc5 (A), CNAc6 (B) und CNAc9 (C). Zum Vergleich Reflexdaten für NaOAc  $\cdot$  3 H<sub>2</sub>O (hellgrün, JCPDS-ICDD-Standard 28-1030), Ca(OAc)<sub>2</sub>  $\cdot$  1 H<sub>2</sub>O (blau, JCPDS-ICDD-Standard 30-0221), Ca(OAc)<sub>2</sub>  $\cdot$  0.5 H<sub>2</sub>O (rot, JCPDS-ICDD-Standard 19-0199)

Das Diffraktogramm des Bodenkörpers des Ansatzes CNAc91 lässt die Identifizierung des  $Ca(OAc)_2 \cdot 0.5 H_2O$  als Bodenkörper zu (Abb. 6-8).



**Abb. 6-8** Diffraktogramm des Bodenkörpers des Ansatzes CNAc91, zum Vergleich Reflexdaten für  $Ca(OAc)_2 \cdot 0.5 H_2O$  (rot, JCPDS-ICDD-Standard 19-0199)

Die Isotherme für 323.15 K (Abb. 6-4) besteht wiederum aus nur zwei Zweigen, bei denen die Lösungen entweder an Ca(OAc)<sub>2</sub> · 0.5 H<sub>2</sub>O oder an NaOAc · 3 H<sub>2</sub>O gesättigt sind. Am invarianten Punkt liegen die beiden Salze nebeneinander als Bodenkörper vor. Die Löslichkeit des Calciumacetats der binären Lösung nimmt von  $2.071 \pm 0.023$  mol/kg auf 0.208  $\pm 0.010$  mol/kg am invarianten Punkt ab, der durch den Ansatz CNAc28 abgedeckt wird. Die NaOAc-Löslichkeit beträgt hier  $10.162 \pm 0.437$  mol/kg. Die Abb. 6-9 gibt drei Diffraktogramme der Ansätze CNAc22 (A), CNAc28 (B) und CNAc29 (C) wieder, die jeweils dem Ca(OAc)<sub>2</sub>-Zweig, dem invarianten Punkt bzw. dem NaOAc-Zweig zu zuordnen sind.

In Tab. 6-4 sind die gemessenen Feuchten über den gesättigten Lösungen der verschiedenen Ansätze aller drei Isothermen des Systems Ca(OAc)<sub>2</sub>/NaOAc/H<sub>2</sub>O sowie die Bedingungen bei der diffraktometrischen Messung aufgeführt.



Abb. 6-9 Diffraktogramme der Bodenkörper der Ansätze CNAc22 (A), CNAc28 (B) und CNAc29 (C). Zum Vergleich Reflexdaten für  $Ca(OAc)_2 \cdot 0.5 H_2O$  (rot, JCPDS-ICDD-Standard 19-0199), NaOAc  $\cdot 3 H_2O$  (hellgrün, JCPDS-ICDD-Standard 28-1030)

Ansatz <sup>a</sup>	Temperatur	r. F. über der gesättigten Lösung <sup>b</sup>	Temperatur und r. F. während der diffraktometrischen Messung, Mittelwert			
			1. Mes	ssung	2. Messung	
	(K)	(%)	(K)	(%)	(K)	(%)
CNAc11	278.15	$77.6\pm6.4$	278.15	46.6	278.15	48.2
CNAc12	278.15	$79.3\pm6.4$	278.25	47.8	278.15	63.9
CNAc14	278.15	$84.0\pm9.2$	278.25	62.7	278.15	62.3
CNAc15	278.15	$85.6\pm9.2$	278.25	57.0	278.15	56.3
CNAc16	278.15	$83.3\pm9.2$	278.25	54.1	278.15	53.9
CNAc17	278.15	$75.2 \pm 6.4$	278.25	47.9	278.15	48.0
CNAc18	278.15	$78.7\pm6.4$	278.15	47.3	278.15	48.6
CNAc19	278.15	$79.5 \pm 6.4$	278.15	49.1	278.15	49.2
CNAc2	298.15	$90.7 \pm 4.8$	298.15	89.9	298.15	90.6
CNAc3	298.15	$87.6 \pm 4.8$	298.15	87.3	298.15	87.2
CNAc4	298.15	$84.8\pm4.8$	298.15	84.0	298.15	84.8
CNAc5	298.15	$82.4\pm4.8$	298.15	82.2	298.15	82.2
CNAc6	298.15	$75.0\pm3.3$	298.15	74.4	298.15	74.9
CNAc7	298.15	$72.5\pm3.3$	298.15	71.2	298.15	72.6
CNAc8	298.15	$73.4\pm3.3$	298.15	73.9	298.15	73.8
CNAc9	298.15	$72.9\pm3.3$	298.15	72.5	298.15	72.0
CNAc91	298.15	$73.4 \pm 3.3$	298.15	73.5	298.15	72.9
CNAc92	298.15	$72.3 \pm 3.3$	298.15	72.0	298.15	71.9
CNAc93	298.15	$71.6 \pm 3.3$	298.15	71.9	298.15	71.7
CNAc22	323.15	-	323.25	88.1	323.25	88.5
CNAc23	323.15	-	323.25	88.6	323.25	-
CNAc24	323.15	$87.5\pm2.7$	323.45	87.0	323.55	90.1
CNAc25	323.15	$79.4 \pm 1.7$	323.35	81.2	323.35	81.9
CNAc26	323.15	$78.7 \pm 1.7$	323.55	80.3	323.45	80.5
CNAc27	323.15	$91.0\pm2.7$	323.95	84.5	323.45	82.4
CNAc28	323.15	$62.2 \pm 1.7$	323.45	67.6	323.45	67.9
CNAc29	323.15	62.5 ± 1.7	321.35	61.4	323.25	61.1

**Tab. 6-4** Relative Feuchten der gesättigten Salzlösungen des ternären Systems Ca(OAc)<sub>2</sub>/NaOAc/H<sub>2</sub>O sowie Messbedingungen während der diffraktometrischen Messung der Bodenkörper

<sup>a</sup> Bodenkörper siehe Tab. 6-3

<sup>b</sup> angegeben ist die Messunsicherheit (siehe Kap. 4.5.3)

Die klimatischen Bedingungen bei der röntgendiffraktometrischen Messung der Bodenkörper der 278.15 K-Isotherme konnten den Bedingungen in den gesättigten Lösungen bezüglich der

relativen Feuchte nicht angepasst werden. Die Feuchten liegen alle deutlich unter den Vorgabewerten. Auffällig ist zudem, dass die erreichbaren Feuchten trotz gleicher Einstellungen der TMDR für die verschiedenen untersuchten Bodenkörper stark variieren. Dabei nimmt die maximal erreichbare Feuchte mit zunehmender Natriumacetatmolalität und abnehmender Calciumacetatmolalität in den gesättigten Lösungen, die zu den jeweiligen Bodenkörpern geführt hatten, ab. Eine denkbare Ursache für diese Abhängigkeit ist die Absorption von Wasser aus der Kammeratmosphäre durch den feuchten Bodenkörper, wobei dann der Lösungsfilm dafür verantwortlich gemacht werden muss, da der Bodenkörper bis auf den invarianten Punkt immer  $Ca(OAc)_2 \cdot 1 H_2O$  war. Die Bodenkörper selbst waren für diese Isotherme insgesamt sehr fein kristallin und damit bei der Messung noch sehr feucht. Dagegen spricht jedoch, dass die Bodenkörperproben jeweils vor und nach beiden Messungen optisch keiner Veränderung unterlagen. Dadurch, dass die Wiederholmessungen keine Unterschiede aufzeigten, konnte eine Umwandlung während der Messung aber ausgeschlossen werden. Im Falle der 298.15 K-Isotherme konnte, wie schon bei dem NaOAc/NaCl/H2O-System, die Klimatisierung sehr gut auf die Vorgaben eingestellt werden. Die Abweichungen lagen maximal bei 1.3 % r. F. Die Übereinstimmung der gemessenen relativen Feuchten über den gesättigten Lösungen der Ansätze CNAc6/7/8 und 9 ist im Rahmen der Messunsicherheit des verwendeten Sensors (Kap. 4.5.2) sehr gut. Die mittlere Abweichung der Einzelwerte von dem Mittelwert dieser vier Messungen (73.5 %) beträgt nur 0.8 % r. F. Eine Messung der relativen Feuchte über den Lösungen der Ansätze CNAc22 und 23 war wegen eines Sensorfehlers nicht möglich. Es wurden Feuchten von rund 88 % vorgegeben. Mit Ausnahme des Ansatzes CNAc27 stimmen die klimatischen Bedingungen bei der diffraktometrischen Messung im Rahmen der Messunsicherheit des Sensors recht gut überein. Die gemessene Feuchte für den Ansatz CNAc27 muss systematisch falsch sein, da die Zusammensetzung der gesättigten Lösung auf der Isotherme zwischen den Ansätzen CNAc26 und CNAc28 liegt, so dass die Feuchte dementsprechend zwischen 78.7 und 62.2 % r. F. zu erwarten wäre. Die Ursache hierfür konnte aber nicht geklärt werden.

Insgesamt ergibt sich das gleiche Bild wie für das NaOAc/NaCl/H<sub>2</sub>O-System. Die beste Übereinstimmung der Klimatisierung mit den Vorgabewerten aus den Messungen über den gesättigten Lösungen existiert für Untersuchungen bei 298.15 K. Damit lässt sich sicherstellen, dass der thermodynamisch stabile Bodenkörper des Ca(OAc)<sub>2</sub>-Zweiges bis zum Ansatz CNAc5 Ca(OAc)<sub>2</sub> · 1 H<sub>2</sub>O sein muss. Dies bestätigt zusätzlich Ca(OAc)<sub>2</sub> · 1 H<sub>2</sub>O als Bodenkörper der entsprechenden binären Lösung bei 298.15 K.

### 6.4 Das System Ca(OAc)<sub>2</sub>/CaCl<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O

# 6.4.1 Einführung

Die Verhältnisse in diesem System sind komplexer als in den bisher besprochenen, bedingt durch das Auftreten von Doppelsalzen. Daher sollen im Folgenden die einzelnen Isothermen in separaten Kapiteln vorgestellt werden. Insgesamt wurde die Löslichkeit in 30 ternären Mischungen bestimmt. Die Dimensionierungen der Ansätze sind in der Tab. A14 des Anhangs VIII angegeben. Die Lösungsmolalitäten wurden durch ionenchromatographische Bestimmung des Acetats und des Chlorids nach Gl. 6-1 berechnet unter Berücksichtigung des Faktors 0.5 für die Konzentrationen, der sich aus der Stöchiometrie der Salze ergibt. Die Ergebnisse der einzelnen Proben sind ebenfalls im Anhang VIII Tab. A15 angegeben.

#### 6.4.2 Die Isotherme bei 278.15 K

Die Löslichkeiten wurden durch neun ternäre Mischungen untersucht. Die Tab. 6-5 beinhaltet die Mittelwerte der Lösungsmolalitäten, die mittleren Ionenbilanzen sowie die in den Lösungen vorliegenden Bodenkörper. Die mittleren Präzisionen für die Ca(OAc)<sub>2</sub>- und die CaCl<sub>2</sub>-Molalitäten liegen bei 5.9 bzw. 1.8 %. Die schlechteren Präzisionen der Ca(OAc)<sub>2</sub>-Molalitäten beruhen auf den geringen absoluten Lösungsmolalitäten der Ansätze CAcCl15 bis 17. Betrachtet man die absolute Standardabweichung, so ist die Streuung der Daten mit maximal  $\pm 0.004$  mol/kg sehr gering. Die mittleren Ionenbilanzen liegen mit einer Ausnahme unter  $\pm 5$  % und damit im Bereich der erreichbaren Genauigkeit des Verfahrens. Unter Berücksichtigung aller Ionenbilanzen können systematische Fehler ausgeschlossen werden. Lediglich der Ansatz CAcCl16 zeigt im Mittel einen deutlichen Anionenüberschuss. Die Berücksichtigung der Einzelwerte der Molalitäten der verschiedenen Proben und der Ansatzgröße ermöglicht es, dies auf die Calciumbestimmung zurückzuführen, da negativere Werte für die Ionenbilanz nicht mit höheren Salzmolalitäten korrelieren.

Ansatz	Mittlere Molalitäten <sup>a</sup> (mol/kg)		Bodenkörper <sup>c</sup>	Mittlere
	Ca(OAc) <sub>2</sub>	CaCl <sub>2</sub>		lonenbilanz (%)
CAcCl11	$1.738\pm0.045$	$0.929\pm0.006$	CA1	$+1.89\pm1.38$
CAcCl12	$1.063\pm0.024$	$1.433\pm0.012$	$CAL^d$	$+4.49\pm4.54$
CAcCl13	$0.370\pm0.008$	$2.157\pm0.026$	$CAL^d$	$+0.70\pm1.14$
CAcCl14	$0.185\pm0.004$	$2.740\pm0.032$	$CAL^d$	$-0.48 \pm 1.70$
CAcCl15	$0.053\pm0.003$	$4.286\pm0.077$	$CAL^d$	$-4.49\pm2.78$
CAcCl16	$0.043\pm0.004$	$5.224\pm0.062$	$CAL^d$	$-8.23\pm1.81$
CAcCl17	$0.027\pm0.004^{b}$	$5.504\pm0.168^b$	CC6	$+0.85\pm3.05$
CAcCl18	$0.657\pm0.038^b$	$1.907 \pm 0.075^{b}$	$CAL^{d}$	$-2.68\pm4.70$
CAcCl19	$1.014 \pm 0.029^{b}$	$1.610 \pm 0.035^{b}$	$CAL^{d}$	$-2.13 \pm 2.64$

**Tab. 6-5** Ergebnisse der Löslichkeitsuntersuchungen im ternären System  $Ca(OAc)_2/CaCl_2/H_2O$  bei 278.15 K; Bestimmung von  $Ca^{2+}$  mittels ICP-OES, Bestimmung von OAc<sup>-</sup> und Cl<sup>-</sup> mittels IC/LD

<sup>a</sup> Mittelwerte und Standardabweichungen von n = 8 Messungen

<sup>b</sup> Mittelwerte und Standardabweichungen von n = 4 Messungen

<sup>c</sup> CA1 = Calciumacetat-Monohydrat, CAL = Calclacit, CC6 = Calciumchlorid-Hexahydrat

<sup>d</sup> siehe Erläuterungen im Text

In der Abb. 6-10 sind die in dieser Arbeit experimentell bestimmten und die mit Hilfe des PITZER-Modells berechneten Löslichkeiten dargestellt. Die Isotherme besteht aus drei Zweigen. Der erste Zweig wird durch Lösungen gebildet, die an  $Ca(OAc)_2 \cdot 1 H_2O$  gesättigt sind. Im Anschluss daran folgt ein Zweig, bei dem ein Doppelsalz den Bodenkörper bildet. Dabei wird im Folgenden noch genauer auf die Identifizierung des Bodenkörpers eingegangen, da die röntgendiffraktometrischen Messungen allein eine Identifizierung anhand der Literaturdatenbank nicht zuließen. Der dritte Zweig beinhaltet Lösungen, die mit  $CaCl_2 \cdot 6 H_2O$  im Gleichgewicht stehen. Die drei Zweige haben die Existenz von zwei invarianten Punkten mit  $Ca(OAc)_2 \cdot 1 H_2O/Doppelsalz und Doppelsalz/ CaCl_2 \cdot 6 H_2O zur Folge. Die Diskussion der berechneten Isothermen im Vergleich zu den experimentellen Daten erfolgt in Kap. 7.2.2.4.$ 



**Abb. 6-10** Löslichkeiten im System  $Ca(OAc)_2/CaCl_2/H_2O$  bei 278.15 K; gefüllte Symbole repräsentieren experimentelle Daten dieser Arbeit; ( $\blacktriangle$ ): Bodenkörper  $Ca(OAc)_2 \cdot 1 H_2O$ , ( $\blacktriangledown$ ): Bodenkörper  $Ca(OAc)Cl \cdot 5 H_2O$  = Calclacit (siehe auch Diskussion im Text), ( $\bullet$ ): Bodenkörper Calciumchlorid-Hexahydrat, (—): PITZER-Fit

Die Abb. 6-11 gibt die Diffraktogramme der Bodenkörper der Ansätze CAcCl11 (A) und CAcCl17 (B) wieder. Die Identifizierung als Ca(OAc)<sub>2</sub> · 1 H<sub>2</sub>O bzw. CaCl<sub>2</sub> · 6 H<sub>2</sub>O ist eindeutig hinsichtlich der Reflexlagen. Die Intensitätsverteilung dagegen stimmt nicht vollständig mit den Angaben aus der Literatur bzw. den JCPDS-ICDD-Standards überein. Hierfür kann die fehlende Probenvorbereitung mitverantwortlich gemacht werden. Allgemein erfolgt die Aufnahme von Reflexdaten aus der Literatur in die obige Datenbank unter Angabe der Qualität der Diffraktogrammdaten. Die Qualitätseinstufungen der für diese Arbeit relevanten Salze sind unterschiedlich. Die höchste Qualität haben die Reflexdaten für die Salze Natrium-chlorid, Natriumacetat-Trihydrat, Natriumacetat und Calciumchlorid-Hexahydrat. Die Reflexdaten der Salze Calciumacetat-Halbhydrat und -Monohydrat, Calciumchlorid-Dihydrat und -Tetrahydrat sowie der Calciumacetat-Calciumchlorid-Doppelsalze sind von geringerer Qualität bzw. nicht eingestuft. Der Vergleich der eigenen Daten mit den Literaturdaten in dieser Arbeit erzeugten Daten zurückzuführen sein.



**Abb. 6-11** Diffraktogramme der Bodenkörper der Ansätze CAcCl11 (A) und CAcCl17 (B). Zum Vergleich Reflexdaten für  $Ca(OAc)_2 \cdot 1 H_2O$  (blau, JCPDS-ICDD-Standard 30-0221),  $CaCl_2 \cdot 6 H_2O$  (violett, JCPDS-ICDD-Standard 26-1053)

In der Abb. 6-12 sind die vierzehn Diffraktogramme der Ansätze CAcCl12 (1A/B), CAcCl19 (2A/B), CAcCl18 (3A/B), CAcCl13 (4A/B), CAcCl14 (5A/B), CAcCl15 (6A/B) und CAcCl16 (7A/B) in der Abfolge der Lösungszusammensetzungen dargestellt.



**Abb. 6-12** Diffraktogramme der Bodenkörper der Ansätze CAcCl12 (1A/B), CAcCl19 (2A/B), CAcCl18 (3A/B), CAcCl13 (4A/B), CAcCl14 (5A/B), CAcCl15 (6A/B) und CAcCl16 (7A/B). B bezeichnet die Messung, bei der die Proben um 90° gedreht ein zweites Mal untersucht wurden (Fortsetzung nächste Seite)



Abb. 6-12 Fortsetzung (Erläuterungen siehe vorhergehende Seite)

Die Übereinstimmung der Reflexlagen erlaubt die Feststellung, dass hier lediglich ein Salz auf diesem Zweig den Bodenkörper bildet. In der Tab. 6-6 sind die Reflexlagen im Bereich 2 $\Theta$  von 10° bis 70° sowie die Intensitätsverhältnisse  $I/I_0$  für die 25 intensivsten Reflexe als Mittelwerte mit ihren Standardabweichungen angegeben. Am häufigsten (in zehn von vierzehn Fällen) lag der intensivste Reflex  $I_0$  der Diffraktogramme bei 2 $\Theta$  = 23.460° ± 0.128°. In jedem Diffraktogramm wurde dem jeweils intensivsten Reflex für  $I/I_0$  der Wert eins zugeordnet. Durch die Mittelwertbildung über alle Intensitätsverhältnisse wurde für den im Mittel intensivsten Reflex bei 2 $\Theta$  = 23.460° ± 0.128° ein Verhältnis  $I/I_0$  = 0.93 berechnet. Dieses Verhältnis wurde auf  $I/I_0$  = 1 normiert, so dass alle weiteren Intensitätsverhältnisse ebenfalls umgerechnet wurden. Üblicherweise liegen die Fehler in der Bestimmung der 2 $\Theta$ -Werte bei ±0.05°

(JENKINS und SNYDER, 1996). Es muss aber berücksichtigt werden, dass die Bodenkörper nicht präpariert wurden und selbst noch mit anhaftender Lösung benetzt waren. Außerdem wurden die Proben nicht rotierend vermessen. Mit Hilfe der BRAGGschen-Gleichung können die so genannten Netzebenenabstände *d* berechnet werden, die üblicherweise anstelle der Beugungswinkel 2 $\Theta$  zur Identifizierung einer Substanz angegeben werden. Hierbei wurden nur Beugungen erster Ordnung (*n* = 1) berücksichtigt:

$$d = \frac{n \cdot \lambda}{2\sin\Theta} \tag{6-2}$$

Dabei ist  $\lambda$  die Wellenlänge der verwendeten Cu-K<sub>a1</sub>-Strahlung (154.060 pm). In der Tab. 6-6 sind die Netzebenenabstände *d* als Mittelwerte mit ihren Standardabweichungen, wie sie sich durch Umrechnung aus den Einzelwerten der 2 $\Theta$ -Werte der jeweiligen Diffraktogramme ergeben, aufgeführt. Während der Fehler der Beugungswinkelbestimmung  $\Delta(2\Theta)$  über den gesamten 2 $\Theta$ -Bereich annähernd konstant ist, nehmen die Fehler der *d*-Werte  $\Delta d$  mit steigendem 2 $\Theta$ -Wert ab. Dies liegt in dem nichtlinearen Zusammenhang der Fehlerbeziehung dieser beiden Größen begründet (nach JENKINS und SNYDER, 1996):

$$\Delta d = d \cdot \Delta \Theta \cdot \cot \Theta \tag{6-3}$$

Auf eine Indizierung der Reflexe wurde aufgrund der Größe des mittleren Fehlers in 2 $\Theta$  mit ±0.120° verzichtet. Nach ALLMANN (1994) sollte für eine Indizierung der Fehler in 2 $\Theta$  möglichst kleiner ±0.03° sein.

20	<i>d</i> (pm)	<i>I/I</i> <sub>0</sub>	20	<i>d</i> (pm)	$I/I_0$
$12.535 \pm 0.125$	$705.7\pm7.2$	$63 \pm 12$	$39.366 \pm 0.122$	$228.7\pm0.7$	$88 \pm 9$
$13.090\pm0.121$	$675.8\pm6.4$	$83\pm15$	$39.986\pm0.105$	$225.3\pm0.6$	$33\pm9$
$18.376\pm0.122$	$482.4\pm3.2$	$10 \pm 2$	$42.179\pm0.102$	$214.1\pm0.5$	$15 \pm 4$
$19.527\pm0.124$	$454.3\pm2.9$	$31\pm 6$	$45.368\pm0.134$	$199.7\pm0.6$	$37 \pm 7$
$23.460\pm0.128$	$378.9\pm2.1$	$100\pm14$	$46.029\pm0.125$	$197.0\pm0.5$	$9\pm 2$
$26.765\pm0.113$	$332.8\pm1.4$	$12 \pm 2$	$47.646\pm0.116$	$190.7\pm0.4$	$60 \pm 11$
$28.118\pm0.125$	$317.1\pm1.4$	$37\pm9$	$48.100\pm0.132$	$189.0\pm0.5$	$29\pm4$
$29.799\pm0.121$	$299.6\pm1.2$	$27\pm5$	$52.029\pm0.113$	$175.6\pm0.4$	$20\pm4$
$31.749\pm0.124$	$281.6\pm0.1$	$23 \pm 5$	$60.446\pm0.110$	$153.0\pm0.3$	$10 \pm 2$
$35.399\pm0.119$	$253.4\pm0.8$	$43\pm7$	$61.510\pm0.119$	$150.6\pm0.3$	$19 \pm 3$
$36.041\pm0.120$	$249.0\pm0.8$	$67 \pm 15$	$64.621\pm0.124$	$144.1\pm0.2$	$10 \pm 3$
$36.913\pm0.138$	$243.3\pm0.9$	$32\pm7$	$65.944\pm0.101$	$141.5\pm0.2$	$12 \pm 2$
$37.563\pm0.124$	$239.3\pm0.8$	$73\pm12$	-	-	-

**Tab. 6-6** Reflexe und Intensitätsverhältnisse der 25 intensivsten Reflexe aller Diffraktogramme der Bodenköper CAcCl12/13/14/15/16/18/19 als Mittelwerte (Erläuterungen siehe Text)

In der folgenden Tab. 6-7 sind die relativen Feuchten der gesättigten Lösungen sowie die Messbedingungen während der röntgendiffraktometrischen Messung angegeben. Die zum größten Teil benötigten höheren Feuchten konnten aufgrund der schon geschilderten Problematik (Kap. 6.2, Kap. 6.3) nicht eingestellt werden. Lediglich für die Bodenkörper der Ansätze CAcCl16 und CAcCl17 war die Klimatisierung in der Probenkammer entsprechend der Vorgaben gut. Im Falle des Bodenkörpers des Ansatzes CAcCl16 kann damit eine Umwandlung des Bodenköpers während der Messung ausgeschlossen werden. Unter Berücksichtigung des Verlaufs der Löslichkeitskurve der untersuchten Isotherme und der Doppelmessungen liegt es auf der Hand, dass die Bodenkörper der übrigen Ansätze des Doppelsalz-Zweiges identisch sind und nicht erst durch Umwandlung während der Messung gebildet wurden.

Ansatz	Bodenkörper <sup>a</sup>	r. F. über der gesättigten Lösung <sup>c</sup>	Temperatur und r. F. währen der diffraktometrischen Messung, Mittelwert			hrend en t
		U	1. Messung		2. Messung	
		(%)	(K)	(%)	(K)	(%)
CAcCl11	CA1	$83.5\pm9.2$	278.25	49.6	278.25	50.0
CAcCl12	$CAL^{b}$	$74.6\pm6.4$	278.35	50.9	278.25	50.5
CAcCl13	$CAL^{b}$	$65.1\pm6.4$	278.35	49.2	278.25	49.3
CAcCl14	$CAL^{b}$	$68.0\pm6.4$	278.25	48.6	278.35	48.5
CAcCl15	$CAL^{b}$	$54.2\pm6.4$	278.65	49.3	278.35	48.7
CAcCl16	$CAL^{b}$	$43.9\pm2.2$	279.35	43.0	280.95	41.2
CAcCl17	CC6	$37.4\pm2.2$	278.65	34.6	278.45	37.6
CAcCl18	$CAL^{b}$	$64.4\pm6.4$	278.25	55.2	278.75	55.7
CAcCl19	$CAL^{b}$	$73.1\pm6.4$	278.25	56.4	278.65	56.6

**Tab. 6-7** Relative Feuchten der gesättigten Salzlösungen des ternären Systems Ca(OAc)<sub>2</sub>/CaCl<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O bei 278.15 K sowie Messbedingungen während der diffraktometrischen Messung der Bodenkörper

<sup>a</sup> CA1 = Calciumacetat-Monohydrat, CAL = Calclacit, CC6 = Calciumchlorid-Hexahydrat

<sup>b</sup> siehe Erläuterungen im Text

<sup>c</sup> angegeben ist die Messunsicherheit (siehe Kap. 4.5.3)

Zur Identifizierung der Bodenkörper des Doppelsalz-Zweiges wurde die schon in Kap. 5.3.3 erwähnte sogenannte Restmethode nach SCHREINEMAKERS (1893) herangezogen. Die Ergebnisse sind in der Abb. 6-13 dargestellt. Die Einzeldaten der Zusammensetzungen sind im Anhang VIII Tab. A16 angegeben. Die Extrapolationen zur Ermittlung der Bodenkörperzusammensetzung wurden nicht graphisch, sondern durch Regressionsrechnung vorgenommen, um eine größere Objektivität zu gewährleisten (siehe auch Literaturdiskussion Kap. 5.3.3 und 5.3.4).



Abb. 6-13 Bodenkörperanalyse nach SCHREINEMAKERS im System Ca(OAc)<sub>2</sub>/CaCl<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O bei 278.15 K; (•): Lösungszusammensetzung, (•): Zusammensetzung der feuchten Bodenkörper bzw. von Lösung mit Bodenkörper, (•): Zusammensetzung der angegebenen Salze, alle Zusammensetzungen in Gew.-%; (—): Regressionsgeraden

Die Tab. 6-8 zeigt den Vergleich zwischen der hier ermittelten Zusammensetzung des Doppelsalzes und der Zusammensetzung für Calclacit, Ca(OAc)Cl  $\cdot$  5 H<sub>2</sub>O (PALACHE *et al.*, 1951). Es zeigt sich eine sehr gute Übereinstimmung.

	Ca(OAc) <sub>2</sub>		CaCl <sub>2</sub>		H <sub>2</sub> O	
	Doppelsalz	Calclacit	Doppelsalz	Calclacit	Doppelsalz	Calclacit
Gew%	35.52	35.00	23.88	25.00	40.60	40.00
Molanteil	1.00	1.00	0.96	1.00	10.04	10.00

 Tab. 6-8
 Vergleich der Zusammensetzung des untersuchten Doppelsalzes der 278.15
 K-Isotherme mit der Zusammensetzung von Calclacit

Hinsichtlich der Zusammensetzung ist das vorliegende Doppelsalz mit dem in der Literatur beschriebenen Calclacit identisch. Allerdings gibt es keine Übereinstimmung der hier erhaltenen Diffraktogrammdaten mit denen für Calclacit, die von VAN TASSEL (1958) angegeben werden (JCPDS-ICDD-Standard 12-0869). Dies verdeutlicht die Abb. 6-14, in der das Diffraktogramm des Ansatzes CAcCl19 dem JCPDS-ICDD-Standard 12-0869 gegenübergestellt ist. Dieser Widerspruch könnte dadurch erklärt werden, dass bei 278.15 K das Calclacit in einer anderen Modifikation vorliegen mag. Da dies aber im Rahmen dieser Arbeit

nicht abschließend geklärt werden konnte, wird für die thermodynamische Modellierung in Kap. 7.2.2.4 von Calclacit als Bodenkörper ausgegangen.



**Abb. 6-14** Vergleich des Diffraktogramms des Ansatzes CAcCl19 mit den Pulverdaten von Calclacit (JCPDS-ICDD-Standard 12-0869, hellblau)

Die Regressionsrechnung für den Calciumchlorid-Zweig zeigt eine Problematik der Restme-SCHREINEMAKERS zur Bestimmung thodenberechnung nach der Bodenkörperzusammensetzung auf. Wie erwähnt, weist die diffraktometrische Untersuchung ganz eindeutig auf das Calciumchlorid-Hexahydrat als Bodenkörper hin. Nach der Regressionsrechnung erhält man unter Einbeziehung der Zusammensetzung von Lösung, Bodenkörper mit Lösung und feuchtem Bodenkörper keinen Schnittpunkt mit der Dreiecksseite Calciumchlorid-Wasser. Bestimmt man die Regression nur für die Zusammensetzung von Lösung und Bodenkörper mit Lösung wird eine Bodenkörperzusammensetzung von 68.18 Gew.-% CaCl<sub>2</sub> und 31.82 Gew.-% H<sub>2</sub>O, welche dem Trihydrat entspricht, erhalten. Der direkte Vergleich der Zusammensetzung des feuchten Bodenkörpers mit der Zusammensetzung des Calciumchlorid-Hexahydrats liefert ein 6.4-Hydrat mit geringen Verunreinigungen an Calciumacetat (0.38 Gew.-%). Demnach führt hier die Regressionsrechnung zu schlechteren Ergebnissen als die Analyse des feuchten Bodenkörpers selbst, was in einer zu hoch bestimmten Acetatkonzentration in dem feuchten Bodenkörper begründet ist.

Die Regressionsrechnung ergibt für den Calciumacetat-Zweig das Calciumacetat-Monohydrat (Abb. 6-13). Dies bestätigt das Ergebnis aus der diffraktometrischen Messung und untermauert zusätzlich die in Kap. 5.3.5 getroffene Feststellung, dass der thermodynamisch stabile Bodenkörper bei Temperaturen kleiner 323.15 K das Monohydrat ist.

# 6.4.3 Die Isotherme bei 298.15 K

Die Charakterisierung dieser Isothermen erfolgte durch neun ternäre Mischungen. In der Tab. 6-9 sind analog der Tab. 6-5 die Mittelwerte der Lösungsmolalitäten und der Ionenbilanzen sowie die Bodenkörper aufgeführt. Die mittleren Präzisionen der Calciumacetat- und Calciumchloridmolalitäten liegen genau wie bei der 278.15 K-Isotherme bei 5.3 bzw. 1.8 %. Für die schlechteren Präzisionen bei der Calciumacetatmolalität gilt Analoges wie dort beschrieben. Die mittleren Ionenbilanzen liegen alle unter  $\pm 5$  % und somit im Bereich der erreichbaren Genauigkeit. Systematische Fehler sind unter Berücksichtigung aller Ansätze nicht erkennbar.

Ansatz	Mittlere Molalitäten <sup>a</sup> (mol/k		Bodenkörper <sup>b</sup>	Mittlere
	Ca(OAc) <sub>2</sub>	CaCl <sub>2</sub>		ionendilanz (%)
CAcCl1	$1.272\pm0.047$	$1.883\pm0.040$	CA1 + CAL	$-1.79 \pm 1.56$
CAcCl2	$0.248 \pm 0.004$	$3.251\pm0.070$	CAL	$-1.55 \pm 2.35$
CAcCl3	$0.108\pm0.015$	$4.470\pm0.122$	CAL	$+4.30\pm2.31$
CAcCl4	$0.097\pm0.010$	$5.270\pm0.081$	CAL	$+0.09\pm1.73$
CAcCl5	$0.116\pm0.009$	$5.625\pm0.106$	CAL	$+2.26\pm2.30$
CAcCl6	$0.122\pm0.005$	$5.865\pm0.084$	CAL	$+0.45 \pm 3.31$
CAcCl7	$1.691\pm0.020$	$0.906\pm0.010$	CA1	$+1.76\pm2.01$
CAcCl8	$0.961\pm0.019$	$2.055\pm0.023$	CAL	$+4.30\pm1.52$
CAcCl9	$0.121\pm0.004$	$8.494 \pm 0.207$	aCC4	$+1.19\pm1.12$

**Tab. 6-9** Ergebnisse der Löslichkeitsuntersuchungen im ternären System Ca(OAc)<sub>2</sub>/CaCl<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O bei 298.15 K; Bestimmung von Ca<sup>2+</sup> mittels ICP-OES, Bestimmung von OAc<sup>-</sup> und Cl<sup>-</sup> mittels IC/LD

<sup>a</sup> Mittelwerte und Standardabweichungen von n = 8 Messungen

<sup>b</sup> CA1 = Calciumacetat-Monohydrat, CAL = Calclacit, aCC4 =  $\alpha$ -Calciumchlorid-Tetrahydrat

Die Isotherme besteht ebenfalls aus drei Zweigen, wobei die thermodynamisch stabilen Bodenkörper das  $Ca(OAc)_2 \cdot 1 H_2O$ , das  $Ca(OAc)Cl \cdot 5 H_2O$  und das  $CaCl_2 \cdot 6 H_2O$  sind. Die Abb. 6-15 beinhaltet neben den eigenen experimentellen Daten auch noch Löslichkeiten des ternären Systems aus der Literatur (STOILOVA und STANEVA, 1987) sowie Literaturdaten für das binäre CaCl<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O-System (BENRATH, 1927; BOGARDUS und LYNCH, 1943; EHRET, 1932; PELLING und ROBERTSON, 1924; ROOZEBOOM, 1889; SCHREINE-MAKERS und FIGEE, 1911).

Die Calciumacetatlöslichkeit nimmt ganz analog wie bei der 278.15 K-Isotherme bis zu einer Calciumchloridmolalität von rund 3 mol/kg stark ab (um ca. 1.9 mol/kg) und ändert sich dann bis zum Erreichen des zweiten invarianten Punktes ebenfalls nur noch wenig. Allerdings wird hier zunächst ein Minimum in der Calclacitlöslichkeit durchlaufen. Der Calciumchlorid-Zweig sollte durch den Ansatz CAcCl9 repräsentiert werden. Nach Vorlage von Calciumchlorid-rid-Dihydrat wurde, wie in Kap. 3.2.1.4 beschrieben, das Wasser zugegeben. Nach jeweils 2 bzw. 26 h hatte sich das Salz aber vollständig gelöst, so dass bis zum Verbleib eines Boden-körpers zweimal Calciumchlorid-Dihydrat nachgegeben wurde. Anhand der bestimmten CaCl<sub>2</sub>-Löslichkeit (8.494  $\pm$  0.207 mol/kg) kann auf das  $\alpha$ -CaCl<sub>2</sub> · 4 H<sub>2</sub>O als Bodenkörper geschlossen werden. Die Löslichkeit bei 298.15 K im binären System CaCl<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O für dieses Hydrat liegt nach ROOZEBOOM (1889) bei 8.650 mol/kg, nach BASSET *et al.* (1937) bei 8.605 mol/kg und nach BURY und DAVIES (1933) bei 8.588 mol/kg. Die Diskussion der berechneten Isotherme unter Einbeziehung der invarianten Punkte erfolgt in Kap. 7.2.2.4.



Abb. 6-15 Löslichkeiten im System Ca(OAc)<sub>2</sub>/CaCl<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O bei 298.15 K; Symbole repräsentieren experimentelle Daten (geschlossene Symbole diese Arbeit, offene Symbole STOILOVA und STANEVA (1987)); ( $\blacktriangle$ ): Bodenkörper Ca(OAc)<sub>2</sub> · 1 H<sub>2</sub>O, ( $\blacklozenge$ ): Invarianter Punkt (Bodenkörper  $Ca(OAc)_2 \cdot 1 H_2O$ und  $Ca(OAc)Cl \cdot 5 H_2O = Calclacit), (\mathbf{v}): Bodenkörper Calclacit,$ Bodenkörper  $\alpha$ -CaCl<sub>2</sub> · 4 H<sub>2</sub>O, Bodenkörper (•): (△): (▽): Bodenkörper Calclacit, (∘): Bodenkör- $Ca(OAc)_2 \cdot 2 H_2O_1$ (×): Bodenkörper  $CaCl_2 \cdot 6 H_2O$ per CaCl<sub>2</sub>  $\cdot$  6 H<sub>2</sub>O, (BENRATH (1927), BOGARDUS und LYNCH (1943), EHRET (1932), PELLING und ROBERTSON (1924), ROOZEBOOM (1889), SCHREINEMAKERS und FIGEE (1911))

Die Bodenkörperuntersuchungen wurden bei dieser Isotherme lediglich mit Hilfe der Röntgendiffraktometrie vorgenommen, da die Zuordnung der Diffraktogramme ohne Einschränkung möglich war. Die Abb. 6-16 zeigt Diffraktogramme der Bodenkörper der Ansätze CAcCl7 und CAcCl1 des Calciumacetat-Zweiges bzw. des ersten invarianten Punktes sowie beispielhaft ein Diffraktogramm des Calclacit-Zweiges (CAcCl8).



Abb. 6-16 Diffraktogramme der Bodenkörper der Ansätze CAcCl7 (A), CAcCl1 (B) und CAcCl8 (C). Zum Vergleich Reflexdaten für Ca(OAc)<sub>2</sub>  $\cdot$  1 H<sub>2</sub>O (blau, JCPDS-ICDD-Standard 30-0221), Ca(OAc)Cl  $\cdot$  5 H<sub>2</sub>O (JCPDS-ICDD-Standard 12-0869, hellblau)

Das Diffraktogramm des Bodenkörpers des Ansatzes CAcCl9 ist in der Abb. 6-17 dargestellt und zeigt neben dem CaCl<sub>2</sub> · 6 H<sub>2</sub>O als fester Phase noch Spuren  $\alpha$ -CaCl<sub>2</sub> · 4 H<sub>2</sub>O, die mittels des JCPDS-ICDD-Standard 25-1035 identifiziert werden konnten. Offensichtlich wurde hier durch die Vorlage eines Bodenkörpers (CaCl<sub>2</sub> · 2 H<sub>2</sub>O, siehe auch Kap. 3.2.1.1), der bei der vorliegenden Temperatur nicht den thermodynamisch stabilen bildet, ein Übersättigungseffekt erzeugt, so dass zunächst ein metastabiler Bodenkörper gebildet wurde. Dieser hat sich dann während der Lagerung bis zum Zeitpunkt der röntgendiffraktometrischen Untersuchung größtenteils zum thermodynamisch stabilen Bodenkörpern, die gegenüber der Umwandlung zum jeweiligen thermodynamisch stabilen sehr inert sind, ist für das Calciumchlorid bekannt (GMELIN , 1957).



**Abb. 6-17** Diffraktogramm des Bodenkörpers des Ansatzes CAcCl9 (A). Zum Vergleich Reflexdaten für  $\alpha$ -CaCl<sub>2</sub> · 4 H<sub>2</sub>O (gelb, JCPDS-ICDD-Standard 25-1035), CaCl<sub>2</sub> · 6 H<sub>2</sub>O (violett, JCPDS-ICDD-Standard 26-1053)

Die Tab. 6-10 beinhaltet die relativen Feuchten der gesättigten Salzlösungen sowie die Bedingungen während der röntgendiffraktometrischen Messungen der Bodenkörper. Die Übereinstimmung zwischen den Vorgabewerten für Temperatur und relativer Feuchte mit den Werten bei den Messungen sind im Rahmen der Messunsicherheiten beider verwendeter Fühler sehr gut, so dass keine Bodenkörperumwandlungen zu erwarten waren.

Ansatz	<b>Bodenkörper<sup>a</sup></b>	r. F. über der gesättigten Lösung <sup>b</sup>	Temperatur und r. F. während der diffraktometrischen Messung, Mittelwert			
		U	1. Messung		2. Messung	
		(%)	(K)	(%)	(K)	(%)
CAcCl1	CA1 + CAL	$82.7\pm4.8$	298.25	81.9	298.15	82.4
CAcCl2	CAL	$70.9\pm3.3$	298.15	69.2	298.15	70.3
CAcCl3	CAL	$51.3 \pm 3.3$	298.15	50.6	298.15	51.1
CAcCl4	CAL	$43.3\pm0.6$	298.25	45.3	298.15	43.1
CAcCl5	CAL	$37.7\pm0.6$	298.15	37.4	298.15	37.1
CAcCl6	CAL	$36.6\pm0.6$	298.15	36.6	298.15	36.8
CAcCl7	CA1	$83.9\pm4.8$	-	-	298.15	84.6
CAcCl8	CAL	$79.3\pm3.3$	298.15	79.0	298.15	79.1
CAcCl9	aCC4	$27.9\pm0.6$	298.15	26.1	298.15	26.3

**Tab. 6-10** Relative Feuchten der gesättigten Salzlösungen des ternären Systems Ca(OAc)<sub>2</sub>/CaCl<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O bei 298.15 K sowie Messbedingungen während der diffraktometrischen Messung der Bodenkörper

<sup>a</sup> CA1 = Calciumacetat-Monohydrat, CAL = Calclacit, aCC4 =  $\alpha$ -Calciumchlorid-Tetrahydrat <sup>b</sup> angegeben ist zusätzlich die Messunsicherheit (siehe Kap. 4.5.3)

### 6.4.4 Die Isotherme bei 323.15 K

Die Isotherme wurde durch zwölf ternäre Mischungen untersucht. In der Tab. 6-11 sind in der üblichen Weise Löslichkeiten, Ionenbilanzen und die Bodenkörper aufgeführt. Die mittleren Präzisionen der Calciumacetat- bzw. Calciumchloridmolalitäten liegen bei 4.4 bzw. 2.1 % und sind damit in Übereinstimmung mit den Präzisionen der vorangegangenen Isothermen. Die mittleren Ionenbilanzen sind bis auf zwei Ausnahmen kleiner ±5 %. Allerdings weisen die Ionenbilanzen in einigen Fällen auch unter Berücksichtigung der Streuungen Anionen- bzw. Kationenüberschüsse auf, wobei unter Berücksichtigung der Ergebnisse der gesamten Isotherme keine übereinstimmende Systematik zu erkennen ist. Betrachtet man den Verlauf der Löslichkeiten in der Abb. 6-18, die auf den Ergebnissen der Anionenanalytik basieren, so scheint die Ursache für die schlechteren Ionenbilanzen eher die Kationenanalytik zu sein. Ansonsten müsste eine Streuung der mittleren Molalitäten zu beobachten sein, die mit den beobachteten Anionen- bzw. Kationenüberschüssen korreliert. Bei dem Ansatz CAcCl22 wurde die Untersättigung der Lösung erst nach Beendigung der Lösungsbeprobung bemerkt.

Ansatz	Mittlere Molalitäten <sup>a</sup> (mol/kg)		<b>Bodenkörper<sup>c</sup></b>	Mittlere
	Ca(OAc) <sub>2</sub>	CaCl <sub>2</sub>		lonenbilanz (%)
CacCl21	$1.308\pm0.015$	$1.366\pm0.081$	CA0.5	$+1.04 \pm 3.30$
CacCl22	$0.915\pm0.013$	$2.837\pm0.048$	Ungesättigt	$-3.80 \pm 1.79$
CacCl23	$0.468\pm0.015$	$3.896\pm0.062$	CAL	$-1.44 \pm 1.94$
CacCl24	$0.309\pm0.011$	$4.918\pm0.161$	CAL	$-7.28 \pm 4.31$
CacCl25	$0.242\pm0.004$	$5.886 \pm 0.097$	2CACC5	$-4.68 \pm 1.59$
CacCl26	$0.225\pm0.006$	$6.890\pm0.135$	2CACC5	$-1.75 \pm 2.25$
CacCl27	$0.656 \pm 0.017^{b}$	$3.310 \pm 0.061^{b}$	CAL	$+3.83\pm1.84$
CacCl28	$0.497 \pm 0.007^{b}$	$3.831\pm0.048^b$	CAL	$+2.38\pm0.99$
CacCl29	$0.209 \pm 0.009^{b}$	$9.231 \pm 0.096^{b}$	CAC	$-2.17 \pm 2.64$
CAcCl291	$0.231 \pm 0.014^{b}$	$7.362\pm0.097^b$	2CACC5	$+5.48 \pm 1.34$
CAcCl292	$0.230 \pm 0.033^{\ b}$	$8.280\pm0.110^{b}$	CAC	$+4.17\pm1.19$
CAcCl293	$0.104 \pm 0.011$ <sup>b</sup>	$11.297 \pm 0.223^{b}$	CC2	$+3.68\pm0.99$

**Tab. 6-11** Ergebnisse der Löslichkeitsuntersuchungen im ternären System Ca(OAc)<sub>2</sub>/CaCl<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O bei 323.15 K; Bestimmung von Ca<sup>2+</sup> mittels ICP-OES, Bestimmung von OAc<sup>-</sup> und Cl<sup>-</sup> mittels IC/LD

<sup>a</sup> Mittelwerte und Standardabweichungen von n = 8 Messungen

<sup>b</sup> Mittelwerte und Standardabweichungen von n = 4 Messungen

<sup>c</sup> CA0.5 = Calciumacetat-Halbhydrat, CAL = Calclacit, 2CACC5 = Dicalciumacetat-Calciumchlorid-Pentahydrat, CAC = Calciumacetatchlorid wasserfrei, CC2 = Calciumchlorid-Dihydrat

Die Abb. 6-18 gibt den Verlauf der Isothermen wieder. Neben den in dieser Arbeit erhaltenen Löslichkeiten sind zusätzlich Löslichkeiten des ternären Systems aus der Literatur (STOILOVA und STANEVA, 1987) sowie Literaturlöslichkeiten des binären Systems CaCl<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O nach ROOZEBOOM (1889), BASSETT *et al.* (1937) sowie PELLING und ROBERTSON (1924) eingetragen. Nach STOILOVA und STANEVA (1987) stehen die gesättigten Lösungen des Calciumacetatzweiges mit Calciumacetat-Dihydrat im Gleichgewicht (siehe auch Diskussion in Kap. 5.3). Es folgt ein invarianter Punkt bei einer Calciumacetat-molalität von 0.97 mol/kg und einer Calciumacetat-Calciumchlorid-Pentahydrat als Bodenkörper. Im Anschluss an den invarianten Punkt befindet sich der Zweig dieses Doppelsalzes, wobei die Calciumacetatmolalität mit 0.24 mol/kg im Bereich der Calciumchloridmolalität von 4.9 bis 5.8 mol/kg ein Minimum durchläuft. Die Calciumacetatmolalität nimmt dann wieder auf 0.63 mol/kg bei einer Calciumchloridmolalität von 9.08 mol/kg unter Bildung eines zweiten invarianten Punktes zu. Die zugrunde liegenden Bodenkörper sind das Doppelsalz

schließende Calciumchloridzweig zeigt nur eine leichte Krümmung und endet im binären System bei 11.71 mol/kg.

In dieser Arbeit wird abweichend zu obigen Autoren der Bodenkörper des Calciumacetat-Zweiges als Calciumacetat-Halbhydrat bestimmt, wobei die bestimmte Lösungszusammensetzung in guter Übereinstimmung mit den Lösungsmolalitäten der obengenannten Autoren ist. Der erste invariante Punkt in diesem System wurde experimentell nicht erfasst. Danach folgt ein Stabilitätsbereich für eine Calciumchloridmolalität von ungefähr 3 bis 5 mol/kg für das Calclacit, welches auch schon bei der 298.15 K-Isothermen identifiziert wurde. Die Calciumacetatmolalität nimmt von rund 0.7 auf 0.3 mol/kg ab. Daran anschließend findet sich ein Stabilitätsbereich für das Doppelsalz Dicalciumacetat-Calciumchlorid-Pentahydrat für eine Calciumchloridmolalität von 5.9 bis 7.4 mol/kg. Die zugehörige Calciumacetatmolalität liegt bei 0.22 bis 0.24 mol/kg. Mit Ausnahme der experimentellen Werte der Calciumacetatmolalitäten von 0.5 bis 0.47 mol/kg bei Calciumchloridmolalitäten von 3.8 bis 3.9 mol/kg ist die Übereinstimmung des Verlaufs des Doppelsalzzweiges bezüglich der Lösungsmolalitäten im Vergleich mit den experimentellen Daten nach STOILOVA und STANEVA (1987) recht gut. Allerdings finden vorgenannte Autoren keinen Stabilitätsbereich von Calclacit. In dieser Arbeit wird neben den vorgenannten beiden Doppelsalzen zusätzlich noch ein Stabilitätsbereich für ein weiteres Doppelsalz, das wasserfreie Calciumacetatchlorid gefunden. Im Bereich der Calciumchloridmolalität von 8.2 bis 9.3 mol/kg findet sich dieses Doppelsalz, bei Calciumacetatmolalitäten von 0.23 bis 0.21 mol/kg. Die in dieser Arbeit ermittelte Löslichkeit des Calciumchlorid-Dihydrats (Ansatz CAcCl293) ist in guter Übereinstimmung mit dem Verlauf des Calciumchlorid-Dihydrat-Zweiges von STOILOVA und STANEVA (1987).

Aufgrund der Ergebnisse der nachfolgenden Diskussion in Hinblick auf die ermittelten Bodenkörper werden für die thermodynamischen Rechnungen die in dieser Arbeit gefundenen Bodenkörper zugrunde gelegt. Eine Diskussion der berechneten Isothermen findet sich in Kap. 7.2.2.4.



Abb. 6-18 Löslichkeiten im System Ca(OAc)<sub>2</sub>/CaCl<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O bei 323.15 K; Symbole repräsentieren experimentelle Daten (geschlossene Symbole diese Arbeit, offene Symbole STOILOVA und STANEVA (1987)); ( $\blacktriangle$ ): Bodenkörper Ca(OAc)<sub>2</sub> · 0.5 H<sub>2</sub>O, ( $\oplus$ ): ungesättigte Lösung (diese Arbeit), (▼): Bodenkörper  $Ca(OAc)Cl \cdot 5 H_2O$ , ( $\blacklozenge$ ): Bodenkörper 2  $Ca(OAc)_2 \cdot CaCl_2 \cdot 5 H_2O$ , (**•**): Bodenkörper Ca(OAc)Cl, (•): Bodenkörper CaCl<sub>2</sub> · 2 H<sub>2</sub>O, ( $\triangle$ ): Bodenkörper Ca(OAc)<sub>2</sub> · 2 H<sub>2</sub>O, (+): Invarianter Punkt (Bodenkörper Ca(OAc)<sub>2</sub> · 2 H<sub>2</sub>O und 2 Ca(OAc)<sub>2</sub> · CaCl<sub>2</sub> · 5 H<sub>2</sub>O nach STOILOVA und **STANEVA** (1987)),(\$): Bodenkörper  $2 \operatorname{Ca}(\operatorname{OAc})_2 \cdot \operatorname{CaCl}_2 \cdot 5 \operatorname{H}_2O$ , ( $\Box$ ): Invarianter Punkt (Bodenkörper  $2 \operatorname{Ca}(\operatorname{OAc})_2 \cdot \operatorname{CaCl}_2 \cdot 5 \operatorname{H}_2 O$  und  $\operatorname{CaCl}_2 \cdot 2 \operatorname{H}_2 O$ ), (o): Bodenkörper  $CaCl_2 \cdot 2 H_2O$ , (×): Bodenkörper  $CaCl_2 \cdot 2 H_2O$  (BASSETT *et al.* (1937), PELLING und ROBERTSON (1924), ROOZEBOOM (1889), (---): PITZER-Fit

Für den Ansatz CAcCl21 wurde das Calciumacetat-Halbhydrat sowohl durch die röntgendiffraktometrische Bestimmung (Abb. 6-19) als auch durch die Bodenkörperanalyse nach SCHREINEMAKERS (Abb. 6-22) als Bodenkörper identifiziert. Aufgrund der Diskussion in Kap. 5.3.3 wird für das vorliegende System das Halbhydrat als der thermodynamisch stabile Bodenkörper angenommen.



**Abb. 6-19** Diffraktogramm des Bodenkörpers des Ansatzes CAcCl21. Zum Vergleich Reflexdaten für  $Ca(OAc)_2 \cdot 0.5 H_2O$  (rot, JCPDS-ICDD-Standard 19-0199)

Im Rahmen dieser Arbeit wurden die invarianten Punkte selbst mittels der vorgegebenen Lösungszusammensetzungen nicht direkt bestimmt. Wie schon erwähnt, blieb der Ansatz CAcCl22 ungesättigt. Die Ansätze CAcCl29 und CAcCl292 lieferten Lösungen mit deutlich niedrigeren Calciumacetatlöslichkeiten, als nach dem Verlauf der von STOILOVA und STANEVA (1987) bestimmten 323.15 K-Isothermen zu erwarten war. Aufgrund der hier gefundenen geringeren Löslichkeiten musste von einem anderen Bodenkörper ausgegangen werden. Die mit den Lösungen im Gleichgewicht stehenden Bodenkörper konnten sowohl röntgendiffraktometrisch (siehe Abb. 6-20) als auch durch die Bodenkörperanalyse nach SCHREINEMAKERS (siehe Abb. 6-22) als das von STOILOVA und STANEVA (1987) beschriebene wasserfreie Ca(OAc)Cl identifiziert werden, welches die Autoren durch thermische Dehydratisierung von Calclacit erhielten und diffraktometrisch charakterisierten. Da im thermodynamischen Gleichgewicht stets das Produkt mit der geringsten Löslichkeit vorliegt, muss davon ausgegangen werden, dass STOILOVA und STANEVA (1987) ab einer Calciumchloridmolalität von ca. 7.5 mol/kg den metastabilen Ast des Dicalciumacetat-Calciumchlorid-Pentahydrat untersucht haben.



**Abb. 6-20** Diffraktogramme der Bodenkörper der Ansätze CAcCl292 (A) und CAcCl29 (B). Zum Vergleich Reflexdaten für Ca(OAc)Cl wasserfrei (grün, JCPDS-ICDD-Standard 40-0743)

Der Ansatz CAcCl293 führte zu einer Lösung, die an Calciumchlorid-Dihydrat (Sinjarit) gesättigt war. Das Diffraktogramm aus Abb. 6-21 lässt im Vergleich mit dem JCPDS-ICDD-Standard 01-0989 die Identifizierung zu. Außerdem ergab die Bodenkörperanalyse nach SCHREINEMAKERS gleichfalls das Sinjarit (Abb. 6-22).



Abb. 6-21 Diffraktogramm des Bodenkörpers des Ansatzes CAcCl293. Zum Vergleich Reflexdaten für  $CaCl_2 \cdot 2 H_2O$  (türkis, JCPDS-ICDD-Standard 01-0989)



Abb. 6-22 Bodenkörperanalyse nach SCHREINEMAKERS im System  $Ca(OAc)_2/CaCl_2/H_2O$  bei 323.15 K; (•): Lösungszusammensetzung, (•): Zusammensetzung der feuchten Bodenkörper bzw. von Lösung mit Bodenkörper, (•): Zusammensetzung der angegebenen Salze, alle Zusammensetzungen in Gew.-%; (—): Regressionsgeraden; (—): Erklärung siehe nachfolgender Text

Gemäß der Abb. 6-22 ist zu erkennen, dass die hier durchgeführten Bodenkörperanalysen nach SCHREINEMAKERS im Widerspruch zu dem nach STOILOVA und STANEVA beschriebenen Doppelsalz-Stabilitätsfeld zu stehen scheinen. Für die Ansätze CAcCl27 und CAcCl28 ergab die rechnerische Extrapolation das schon von der 298.15 K-Isotherme bekannte Calclacit als den zugehörigen Bodenkörper. Die Extrapolationen für die Ansätze CAcCl23/24/25/26 und CAcCl291 dagegen ergaben Bodenkörperzusammensetzungen, die ein Gemisch aus den Dicalciumacetat-Calciumchlorid-Pentahydrat- und den wasserfreien Calciumacetatchlorid-Doppelsalzen bilden. Diese Gemische werden in der Abb. 6-22 durch die Verbindungslinie beider Salze repräsentiert. Die Untersuchungen mittels der Röntgenpulverdiffraktometrie sind in den Abb. 6-23 bis Abb. 6-25 wiedergegeben. Es sind hier jeweils beide Messungen zu den jeweiligen Bodenkörpern angegeben.



Abb. 6-23 Diffraktogramme der Bodenkörper der Ansätze CAcCl27 (1A/B) und CAcCl28 (2A/B). B bezeichnet die Messung, bei der die Proben um 90° gedreht untersucht wurden. Zum Vergleich Diffraktogramm des Ansatzes CAcCl3 (hellblau) sowie Reflexdaten für Ca(OAc)Cl  $\cdot$  5 H<sub>2</sub>O (JCPDS-ICDD-Standard 12-0869, hellblau)

In der Abb. 6-23 sind die Diffraktogramme der Bodenkörper CAcCl27 und CAcCl28 dargestellt. Zum Vergleich wurde ein Diffraktogramm des Bodenkörpers CAcCl3 der 298.15 K-Isotherme, der als Calclacit identifiziert wurde, sowie die Reflexdaten des Calclacit nach VAN TASSEL (1958) eingetragen. Bei der ersten Messung zeigt das Diffraktogramm 1A des Ansatzes CAcCl27 im Wesentlichen Übereinstimmung mit den Vergleichsdaten, so dass neben der Bodenkörperanalyse nach SCHREINEMAKERS auch diffraktometrisch das Calclacit als Bodenkörper gesichert ist. Die Messung der Probe nach Drehung des Probenhalters um 90° zeigt identische Reflexlagen bei abweichenden Intensitätsverhältnissen, wobei eine beginnende Bodenkörperumwandlung (Deliqueszenz) aufgrund der Bedingungen von Temperatur und relativer Feuchte gemäß der Daten nach Tab. 6-10 nicht vollständig ausgeschlossen werden kann, da während der ersten Messung die relative Feuchte um knapp 4 % zu hoch ausfiel. Während der zweiten Messung war die Übereinstimmung zwischen der Vorgabe von 72.0 % *r.F.* mit 71.8 % gegeben. Für den Bodenkörper CAcCl28 konnte anhand der Diffraktogramme gemäß 2A und 2B der Abb. 6-23 eine Identifizierung als Calclacit erfolgen. Die Reflexlagen und auch die Intensitätsverhältnisse stimmen für beide Messungen überein. Die relative Feuchte wich im Mittel um maximal 1 % ab, so dass eine Umwandlung ausgeschlossen werden kann.

Die röntgendiffraktometrische Untersuchung der Bodenkörper der Ansätze CAcCl23 und CAcCl24 ergeben sehr ähnliche Resultate im Vergleich zu denen des Ansatzes CAcCl27. In der Abb. 6-24 sind analog der Abb. 6-23 die Diffraktogramme der Bodenkörper CAcCl23 und CAcCl24 angegeben. Auch hier lässt sich jeweils für die erste Messung das Calclacit dem Bodenkörper zuordnen. Bei den Messungen der Proben nach der Drehung um 90° ist in beiden Fällen eine Identifizierung als Calclacit nicht mehr möglich. Insbesondere die beiden intensiven Reflexe bei  $2\Theta$  11.000° ± 0.029° und 13.059° ± 0.029° sind jeweils bei der zweiten Messung nicht mehr zu beobachten. Bei beiden Untersuchungen waren die relativen Feuchten während der Messungen für CAcCl23 um rund 6 % und für CAcCl24 um ca. 3-5 % zu hoch. Offensichtlich bewirken hier die falsch vorgegebenen Feuchten wie im Falle des CAcCl27 eine einsetzende Umwandlung (Deliqueszenz) des zuvor vorhandenen Calclacits. Die Ergebnisse der hier durchgeführten Bodenkörperuntersuchung nach SCHREINEMAKERS stehen allerdings zu den röntgendiffraktometrischen Ergebnissen im Widerspruch. Hier wurden Bodenkörperzusammensetzungen erhalten, die auf ein Gemisch aus Dicalciumacetat-Calciumchlorid-Pentahydrat und wasserfreiem Calciumacetatchlorid schließen lassen. Die röntgendiffraktometrischen Untersuchungen wurden in einem zeitlich deutlich geringeren Abstand nach der Gewinnung der Bodenkörper durchgeführt als die Bodenkörperanalysen nach SCHREINEMAKERS. Denkbar ist z. B. eine Umwandlung der Bodenkörper bei der Lagerung durch eventuelle Abweichungen von der Solltemperatur von 323.15 K. Eine dauernde Überwachung der Temperatur des für die Lagerung verwendeten Trockenschrankes wurde nicht vorgenommen. Für die Ansätze CAcCl27/28/23 und 24 wird daher für die thermodynamische Modellierung von Calclacit als Bodenkörper ausgegangen.



**Abb. 6-24** Diffraktogramme der Bodenkörper der Ansätze CAcCl23 (1A/B) und CAcCl24 (2A/B). B bezeichnet die Messung, bei der die Proben um 90° gedreht untersucht wurden. Zum Vergleich Diffraktogramm des Ansatzes CAcCl3 (hellblau, nur bei 1A und 2A) sowie Reflexdaten für Ca(OAc)Cl  $\cdot$  5 H<sub>2</sub>O (JCPDS-ICDD-Standard 12-0869, hellblau)

Die röntgendiffraktometrischen Untersuchungen der Bodenkörper CAcCl25/26 und CAcCl291 (Abb. 6-25) lassen deren Identifizierung als das von STOILOVA und STANEVA (1987) beschriebene Dicalciumacetat-Calciumchlorid-Pentahydrat zu. Dabei wurden in allen drei Fällen keine Veränderungen der Bodenkörper während der Wiederholmessung beobachtet. Die Übereinstimmungen zwischen den gemessenen Feuchten über den Lösungen und den Bedingungen während der Messungen waren mit einer mittleren Abweichung von 0.3 bis 1.8 % *r.F.* bei Temperaturabweichungen von maximal 1.6 K gut (Tab. 6-12). Die Bodenkörperanalysen nach SCHREINEMAKERS zeigen davon abweichende Ergebnisse. Die Zusammensetzungen bilden Gemische aus Dicalciumacetat-Calciumchlorid-Pentahydrat und Calciumacetatchlorid wasserfrei. Diese Bodenkörperanalysen wurden für die Ansätze CAcCl25 und 26 in einem erheblich längeren zeitlichen Abstand nach der Bodenkörper-

probennahme durchgeführt als bei dem Ansatz CAcCl291. Die Extrapolationen führten zu Zusammensetzungen, die für den Bodenkörper CAcCl291 eher dem Dicalciumacetat-Calciumchlorid-Pentahydrat entsprechen. Die Zusammensetzung des Bodenköpers des Ansatzes CAcCl25 weist einen größeren Anteil an Calciumacetatchlorid auf. Der Bodenkörper des Ansatzes CAcCl26 dagegen besteht zum überwiegenden Teil aus diesem wasserfreien Salz (Tab. 6-13). Offensichtlich unterlagen die Bodenkörper der Ansätze CAcCl23/24 sowie CaCCl25/26/291 jeweils einer Umwandlung während der Lagerung, so dass die Bodenkörperuntersuchungen nach SCHREINEMAKERS hier zum größten Teil leider keine eindeutigen Ergebnisse lieferten.



**Abb. 6-25** Diffraktogramme der Bodenkörper der Ansätze CAcCl25 (1A/B), CAcCl26 (2A/B) und CAcCl291 (3A/B). B bezeichnet die Messung, bei der die Proben um 90° gedreht untersucht wurden. Zum Vergleich Reflexdaten für Ca<sub>3</sub>(OAc)<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub> · 5 H<sub>2</sub>O (JCPDS-ICDD-Standard 41-0651, braun)
Ansatz	Bodenkörper <sup>a</sup>	r. F. über der gesättigten Lösung <sup>b</sup>	Temperatur und r. F. während der diffraktometrischen Messung, Mittelwert			hrend en t
		C	1. Mes	sung	2. Mes	sung
		(%)	(K)	(%)	(K)	(%)
CAcCl21	CA0.5	$90.6\pm2.7$	323.45	78.9	323.35	80.5
CAcCl22	Ungesättigt	$79.4 \pm 1.7$	-	-	-	-
CAcCl23	CAL	$67.1 \pm 1.7$	323.35	73.0	323.35	73.6
CAcCl24	CAL	$54.3 \pm 1.7$	323.35	59.3	323.35	57.1
CAcCl25	2CACC5	$42.9\pm0.1$	323.75	44.0	323.25	42.0
CAcCl26	2CACC5	$36.2\pm0.1$	323.35	35.7	323.25	36.5
CAcCl27	CAL	$72.0\pm1.7$	321.95	76.2	322.55	71.8
CAcCl28	CAL	$67.4 \pm 1.7$	322.05	67.9	322.55	68.4
CAcCl29	CAC	$26.6\pm0.1$	322.65	25.2	322.55	25.7
CAcCl291	2CACC5	$31.0\pm0.1$	322.15	29.2	321.55	30.2
CAcCl292	CAC	$28.0\pm0.1$	320.85	30.9	322.55	28.4
CAcCl293	CC2	$17.1 \pm 0.1$	323.05	17.3	322.85	17.0

**Tab. 6-12** Relative Feuchten der gesättigten Salzlösungen des ternären Systems Ca(OAc)<sub>2</sub>/CaCl<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O bei 323.15 K sowie Messbedingungen während der diffraktometrischen Messung der Bodenkörper

 <sup>a</sup> CA0.5 = Calciumacetat-Halbhydrat, CAL = Calclacit, 2CACC5 = Dicalciumacetat-Calcium-chlorid-Pentahydrat, CAC = Calciumacetatchlorid wasserfrei, CC2 = Calciumchlorid-Dihydrat
 <sup>b</sup> angegeben ist zusätzlich die Messunsicherheit (siehe Kap. 4.5.3)

**Tab. 6-13** Vergleich der Zusammensetzung einiger untersuchter Doppelsalze der 323.15 K-Isotherme mit den Zusammensetzungen von Dicalciumacetat-Calciumchlorid-Pentahydrat sowie Calcium-acetatchlorid

Bodenkörper	Gew% Ca(OAc) <sub>2</sub>	Gew% CaCl <sub>2</sub>	Gew% H <sub>2</sub> O
$Ca_3(OAc)_4Cl_2 \cdot 5 H_2O$	61.14 <sup>a</sup>	21.45 <sup>a</sup>	17.41 <sup>a</sup>
CAcCl291	61.29 <sup>b</sup>	25.42 <sup>b</sup>	13.29 <sup>b</sup>
CAcCl25	60.18 <sup>b</sup>	30.63 <sup>b</sup>	9.19 <sup>b</sup>
CAcCl26	59.29 <sup>b</sup>	37.42 <sup>b</sup>	3.29 <sup>b</sup>
Ca(OAc)Cl	58.76 <sup>a</sup>	41.24 <sup>a</sup>	$0^{\mathrm{a}}$

<sup>a</sup> theoretisch berechnete Werte

<sup>b</sup> berechnet nach experimentellen Daten dieser Arbeit

Die 323.15 K-Isotherme des Ca(OAc)<sub>2</sub>/CaCl<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O-Systems weist nach diesen Ergebnissen Stabilitätsfelder für Ca(OAc)<sub>2</sub>  $\cdot$  0.5 H<sub>2</sub>O, Ca(OAc)Cl  $\cdot$  5 H<sub>2</sub>O, Ca<sub>3</sub>(OAc)<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>  $\cdot$  5 H<sub>2</sub>O, Ca(OAc)Cl sowie CaCl<sub>2</sub>  $\cdot$  2 H<sub>2</sub>O auf.

# 7 Thermodynamische Modellierung

## 7.1 Einführung

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse der thermodynamischen Rechnungen, basierend auf Literaturdaten, den in dieser Arbeit bestimmten Löslichkeitsdaten sowie den Berechnungen nach dem PITZER-Modell, vorgestellt und diskutiert. Zunächst werden die binären Systeme und dann darauf aufbauend die ternären Systeme behandelt.

Die Behandlung der binären Systeme NaOAc/H<sub>2</sub>O bzw. Ca(OAc)<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O erfolgt dabei ausführlich unter Einbeziehung der eigenen experimentell bestimmten Löslichkeiten, die in Kap. 5 vorgestellt wurden, und weiterer Literaturdaten. Diese beinhalten neben Löslichkeitsdaten auch Daten für Gefrierpunktserniedrigungen und Siedepunktserhöhungen zur vollständigen Charakterisierung der zugehörigen Phasendiagramme dieser beiden Systeme. Wie in Kap. 5.2.3 bzw. 5.3.5 erwähnt, wird auf die binären Parametrisierungen von BEYER und STEIGER (2002) bzw. BEYER (2001) zurückgegriffen. Die Vorstellung der anderen beiden Systeme NaCl/H<sub>2</sub>O bzw. CaCl<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O beinhaltet lediglich eine kurze Darstellung, da hier keine eigenen Untersuchungen durchgeführt wurden. Für die weiteren thermodynamischen Rechnungen wird auf die binären Parametrisierungen von STEIGER (unveröffentlicht) bzw. dessen Bestimmung der thermodynamischen Gleichgewichtskonstanten zurückgegriffen.

Die ternären Parametrisierungen der Systeme NaOAc/NaCl/H<sub>2</sub>O, Ca(OAc)<sub>2</sub>/NaOAc/H<sub>2</sub>O sowie Ca(OAc)<sub>2</sub>/CaCl<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O wurden mit Hilfe der in Kap. 6 vorgestellten Löslichkeiten unter Einbeziehung verfügbarer Literatur durchgeführt. Mit Hilfe dieser Parameter wurden die zugehörigen Löslichkeiten in den Systemen berechnet. Das System CaCl<sub>2</sub>/NaCl/H<sub>2</sub>O wird in Kap. 7.2.2.5 kurz vorgestellt.

### 7.2 Die Berechnung der Phasendiagramme

## 7.2.1 Binäre Systeme

### 7.2.1.1 Einführung

Die zu betrachtenden Phasengrenzen werden durch die Löslichkeitskurven der einzelnen beteiligten Salze sowie durch die Eis- bzw. Siedekurven beschrieben. Die Anwendung des PITZER-Modells ermöglicht nach entsprechender Parametrisierung die Berechnung dieser Phasengrenzen. Im Rahmen dieser Arbeit wird die Druckabhängigkeit dieser Phasengrenzen nicht betrachtet (vgl. Kap. 2.2.2.3). Die Löslichkeitskurven werden durch die Gl. 2-11 beschrieben. Die Löslichkeitsdaten (Molalitäten) aus binären Salzsystemen als Funktionen der Temperatur werden zur Berechnung des thermodynamischen Löslichkeitsproduktes herangezogen. Die zu den Sättigungsmolalitäten zugehörigen Aktivitätskoeffizienten und Wasseraktivitäten bzw. deren natürlichen Logarithmen werden nach dem PITZER-Formalimus bestimmt. Die Berechnung des Löslichkeitsproduktes nach Gl. 2-11 ergibt dann ln  $K_{exp}$ . Die so erhaltenen thermodynamischen Löslichkeitsprodukte werden dann einer Regressionsrechnung nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate unterworfen. In Analogie zur Bestimmung der binären PITZER-Parameter wird hierbei der Ausdruck nach Gl. 2-36 verwendet, um Konsistenz des Modells zu erreichen. Die mit Hilfe der Regression so berechneten Werte  $\ln K_{ber}$  werden wiederum verwendet, um die entsprechende zugehörige Sättigungsmolalität zu bestimmen. Dies erfolgt nach einem iterativen Verfahren unter Anwendung einer Minimierungsprozedur einer kommerziellen Tabellenkalkulationssoftware. Bei der Anpassung der Daten wird immer mit der kleinst möglichen Anzahl an Regressionskoeffizienten gearbeitet, um eine Überinterpretation der experimentellen Daten zu vermeiden. Weiterhin soll im Bereich von Extrapolationen der Verlauf des Fits plausibel bleiben.

Zur Berechnung der Eiskurven werden Literaturdaten (siehe Abb. 7-2) für Gefrierpunktserniedrigungen herangezogen, die auch in die Parametrisierungen von BEYER (2001) eingeflossen sind. Ausgehend von diesen Daten werden nach KLOTZ und ROSENBERG (1972) osmotische Koeffizienten berechnet bzw. nach Gl. 2-7 in die natürlichen Logarithmen der Wasseraktivitäten umgerechnet. Für die jeweiligen Temperaturen werden dann nach dem PITZER-Formalismus natürliche Logarithmen der Wasseraktivitäten kalkuliert. Durch Iteration und unter Verwendung der oben erwähnten Minimierungsprozedur werden durch Variation der zugehörigen Lösungsmolalitäten die jeweiligen natürlichen Logarithmen der Wasseraktivitäten in Übereinstimmung gebracht. Die Siedekurven werden ganz analog unter Verwendung von Literaturdaten (siehe Abb. 7-2) für Siedepunktserhöhungen erhalten, welche ebenfalls in die Parametrisierungen von BEYER (2001) eingeflossen sind. Die anzupassenden natürlichen Logarithmen der Wasseraktivitäten für die Iterationsrechnung werden aus den experimentellen Siedepunktserhöhungen nach SMITH (1939) berechnet.

### 7.2.1.2 Das System NaOAc/H<sub>2</sub>O

Die Bestimmung der experimentellen thermodynamischen Löslichkeitsprodukte bzw. derer Logarithmen ln  $K_{exp}$  für den Natriumacetat-Trihydrat-Zweig bzw. den Natriumacetat-Zweig

erfolgte unter Einbeziehung der Literaturdaten, die in Tab. 7-1 angegeben sind. Der mittlere Fehler  $\sigma_{\ln K}$  ergibt sich aus den Differenzen der berechneten Werte ln  $K_{ber}$  und den experimentell bestimmten Werten ln  $K_{exp}$ . Der mittlere Fehler der Sättigungsmolalität  $\sigma_{m(sat)}$  wird analog erhalten. Im Fall des Trihydrat-Zweiges blieb eine Löslichkeitsangabe von DUNNINGHAM (1912) bei 288.15 K und einer Sättigungsmolalität von 6.02 mol/kg bei der Regression unberücksichtigt. Der Fehler  $\sigma_{\ln K}$  beträgt hier –0.306 und liegt damit um eine Größenordnung über den übrigen mittleren Fehlern dieser Sättigungsisothermen. Auf dem Zweig des wasserfreien Salzes blieb eine weitere Löslichkeitsangabe dieses Autors bei 348.15 K ( $m_{sat} = 17.549 \text{ mol/kg}$ ) unberücksichtigt, obwohl der Fehler  $\sigma_{\ln K}$  mit 0.010 im Bereich der übrigen Fehler liegt, sowie die Löslichkeitsangabe von GREEN (1908) für 396.15 K ( $m_{sat} = 23.527 \text{ mol/kg}$ ), da ansonsten bei hohen Temperaturen kein plausibler Verlauf der berechneten Löslichkeitsisotherme unter Einbeziehung des Verlaufs der berechneten Siedekurve erhalten werden konnte.

Bodenkörper <sup>a</sup>	<i>T</i> (K)	m (mol/kg)	$N^{b}$	$\sigma_{\ln K}^{c}$	$\sigma_{m(sat)}^{d}$	Literatur <sup>e</sup>
NaAc3	255.15/273.15	3.703/4.418	2(2)	0.012	0.020	GUT
NaAc3	273.15-318.15	4.429-8.984	4(3)	0.015	0.036	DUN
NaAc3	273.65-293.15	4.425-5.644	3(3)	0.018	0.043	MOR&WAL
NaAc3	278.15-328.15	4.739-12.533	5(5)	0.045	0.257	diese Arbeit
NaAc3	282.15-314.15	4.876-8.293	4(4)	0.035	0.097	SCH
NaAc3	298.15	6.06	1(1)	0.053	0.135	BON
NaAc3	324.65-331.15	10.666-16.822	$3(3)^{f}$	0.009	0.658	GRE
NaAc	273.15-396.15	14.506-23.527	11(10)	0.006	0.166	GRE
NaAc	333.15	16.992	1(1)	0.001	0.011	diese Arbeit
NaAc	333.15/348.15	16.966/ 17.549	2(1)	0.002	0.037	DUN
NaAc	373.15	20.739	1(1)	0.007	0.119	SID&GEN
NaAc	397.52	25.477	1(1)	0.002	2.911	LER
NaAc	398.15	25.233	1(1)	0.003	4.149	GER

**Tab. 7-1** Experimentelle Daten des NaOAc/H<sub>2</sub>O-Systems zur Bestimmung der thermodynamischen Löslichkeitsprodukte

<sup>a</sup> NaAc3 = Natriumacetat-Trihydrat, NaAc = Natriumacetat wasserfrei

<sup>b</sup> N = Anzahl der experimentellen Daten (verwendete Anzahl)

<sup>c</sup>  $\sigma_{\ln K}$  = mittlerer Fehler zwischen berechnetem ln*K* und experimentell bestimmten ln*K* 

 ${}^{d}\sigma_{m(sat)}$  = mittlerer Fehler zwischen berechneter und experimentell bestimmter Sättigungsmolalität

<sup>e</sup> <u>GUT</u>HRIE (1876), <u>DUN</u>NINGHAM (1912), <u>MOR</u>GAN <u>und</u> <u>WAL</u>KER (1945), <u>SCH</u>IAVON (1902), <u>BON</u>NER (1988), <u>GRE</u>EN (1908), <u>SID</u>GWICK und <u>GEN</u>TLE (1922), <u>GER</u>LACH (1887)

<sup>f</sup> Wert für 331.15 K mit m(sat) = 16.822 mol/kg ist interpoliert

Die Koeffizienten zur Berechnung der Temperaturabhängigkeit der  $\ln K_{ber}$ -Werte nach Gl. 2-36, die durch die Regressionen erhalten wurden, sind in der nachfolgenden Tab. 7-3 eingetragen. Dabei wurden die Koeffizienten mit  $l_i$  anstelle von  $q_i$  bezeichnet.

Parameter	$NaOAc \cdot 3 H_2O$	NaOAc
$l_1$	3.553584	-20.69969
$l_2$	-	-
$l_3$	8.462199	-326.4152
$l_4$	-	1.702111
$l_5$	-	$1.205128 \cdot 10^{-3}$
$l_6$	-	6.568755
$T_{\rm C}$	-	225

**Tab. 7-2** Regressionsparameter zur Berechnung der  $\ln K_{ber}$ -Werte in Abhängigkeit von der Temperatur (nach Gl. 2-36)

Die Abb. 7-1 gibt den Verlauf der Logarithmen der thermodynamischen Gleichgewichtskonstanten der beiden Löslichkeitskurven wieder. Der mittlere prozentuale Fehler, berechnet über alle ln*K*-Werte, für den Natriumacetat-Trihydrat-Zweig beträgt 0.77 %. Im Falle des Natriumacetat-Zweiges liegt der mittlere prozentuale Fehler der ln*K*-Werte bei 0.10 %. Die Anpassung der ln*K*-Werte über den Temperaturbereich gelingt sehr gut.



Abb. 7-1 Temperaturabhängigkeiten der ln K-Werte; (—): ln  $K_{ber}$ , (•): ln  $K_{exp}$ 

Die den ln  $K_{exp}$ -Werten entsprechenden experimentellen Sättigungsmolalitäten sind der Tab. 7-1 zu entnehmen. Der mittlere prozentuale Fehler aller berechneten Sättigungsmolalitäten für den Natriumacetat-Trihydrat-Zweig beträgt 1.93 %, was der Genauigkeit der Löslichkeitsdaten entspricht, die mit Hilfe der nach Kap. 5.2.2 rein empirisch gewählten Anpassungsfunktion erhalten wurde. Die Übereinstimmung zwischen dem experimentell bestimmten kryohydratischen Punkt bei 3.703 mol/kg und 255.15 K (GUTHRIE, 1876) mit dem berechneten bei 3.742 mol/kg und 256.17 K liegt in Bezug auf die Molalität im Bereich des experimentellen Fehlers. Die Diskrepanz in der Temperatur ist dagegen durch den experimentellen Fehler nicht abgedeckt, da in früheren Zeiten Genauigkeiten in der Temperaturmessung von 0.1 K und besser erreicht werden konnten. Allerdings muss berücksichtigt werden, dass die Angabe des kryohydratischen Punktes auf lediglich einer Literaturstelle basiert. Der Umwandlungspunkt zwischen dem Trihydrat und dem wasserfreien Salz berechnet sich zu 16.963 mol/kg bei 331.72 K und ist in guter Übereinstimmung zu dem interpolierten Wert von GREEN (1908) mit 16.822 mol/kg bei 331.15 K.

Der mittlere prozentuale Fehler aller berechneten Sättigungsmolalitäten des Natriumacetat-Zweiges liegt bei 3.69 %. Der Fehler für die Sättigungsmolalitäten fällt im Mittel größer aus aufgrund der schlechteren Übereinstimmung zwischen der berechneten Siedetemperatur von 396.15 K bei einer Sättigungsmolalität von 26.019 mol/kg mit den experimentellen Daten von GERLACH (1887) für 398.15 K und 25.233 mol/kg bzw. LEGRAND (1836) für 397.52 K und 25.477 mol/kg für die Siedepunkte der gesättigten Lösungen. Die experimentelle Bestimmung der Siedetemperatur gesättigter Salzlösungen ist nicht ganz trivial, da zwischen beginnender Abscheidung und dem endgültigen Gleichgewicht Temperaturschwankungen auftreten, so dass die Temperaturbestimmung schwierig ist und sehr sorgfältig vorgenommen werden muss. Dies zeigt sich schon in der Abweichung von 0.6 K der Temperaturangaben beider Literaturstellen.

Die Abweichung zwischen Rechnung und Experiment kann aber auch noch auf ein mathematisches Problem zurückgeführt werden, worauf der gestrichelt dargestellte Bereich der berechneten Löslichkeitskurve bez. Natriumacetat wasserfrei in der Abb. 7-2, die das gesamte Phasendiagramm des NaOAc/H<sub>2</sub>O-Systems wiedergibt, hinweist. In diesem Bereich, beginnend bei einer Temperatur von 367.15 K, führt die iterative Minimierungsprozedur zu keiner Übereinstimmung zwischen den mit Hilfe der Regression berechenbaren ln  $K_{ber}$ -Werten und den auf Basis des PITZER-Modells für eine bestimmte Sättigungsmolalität berechenbaren ln  $K_{calc}$ -Werten. Eine Auftragung dieser letzteren ln  $K_{calc}$ -Werte für eine bestimmte Temperatur gegen die Molalität zeigt die Erklärung hierfür (Abb. 7-3). Für Natriumacetat wasserfrei wird ein Maximum bei ca. 18 mol/kg durchlaufen, so dass im Bereich des Maximums keine eindeutige Lösung des Minimierungsproblems mehr möglich ist. Mit zunehmender Temperatur verschiebt sich dieses Maximum zu höheren Molalitäten. Der Vergleich mit der analogen Auftragung für das Natriumacetat-Trihydrat zeigt das Durchlaufen eines Sattelpunktes, so dass das Minimierungsproblem eine eindeutige Lösung hat. Hiermit ist der inkonsistente Verlauf der Natriumacetatpolythermen im Temperaturbereich oberhalb 367 K erklärbar.



**Abb. 7-2** Phasendiagramm des Systems NaOAc/H<sub>2</sub>O; (—): Berechnete Kurven mit Hilfe des PITZER-Modells; (---): Berechnete Kurve mit inkonsistentem Verlauf, Erläuterung im Text; (+): Eiskurve (CHAMBERS und FRAZER, 1900; GUTHRIE, 1876; McBain *et al.*, 1919; RÜDORFF, 1872; SCATCHARD und PRENTISS, 1934; SIDGWICK und GENTLE, 1922); (x): Kryohydratischer Punkt (GUTHRIE, 1876); (■, ▲): Löslichkeiten des NaOAc · 3 H<sub>2</sub>O-Zweiges, Literaturdaten bzw. diese Arbeit (vgl. Tab. 7-1); (•, •): Löslichkeiten des NaOAc-Zweiges, Literaturdaten bzw. diese Arbeit (vgl. Tab. 7-1); (□, ◊):bei der Regression nicht berücksichtigt; (•): Siedekurve ungesättigte Lösungen (BECKMANN, 1890; GERLACH, 1887; LANDSBERGER, 1898; LEGRAND, 1836; SCHLAMP, 1894); (•): Siedepunkte gesättigter Lösungen (GERLACH, 1887; LEGRAND, 1836).

Die in der Abb. 7-2 dargestellten Löslichkeitskurven, berechnet mit Hilfe des PITZER-Modells, sind nicht mit den in der Abb. 5-1 gezeigten identisch. Letztere wurden rein empirisch erhalten.



Abb. 7-3 Nach dem PITZER-Modell berechnete ln  $K_{calc}$ -Werte bei 323.15 K

Durch Anwendung des PITZER-Modells können die Wasseraktivitäten bzw. die relativen Feuchten *r. F.* der gesättigten Natriumacetatlösungen, also die Deliqueszenzfeuchten, berechnet werden, wobei die hier berechneten Sättigungsmolalitäten zugrunde gelegt werden. Die Berechnung der relativen Feuchten über den gesättigten Lösungen erfolgt nach Gl. 2-6, Gl. 2-7 und Gl. 2-17, wobei sich die Gl. 2-17 zur Berechnung des osmotischen Koeffizienten  $\phi$  für ein binäres System im Allgemeinen wie folgt vereinfacht:

$$\phi - 1 = \left| z_M z_X \right| \frac{-A_{\phi} \sqrt{I}}{1 + b\sqrt{I}} + m \left( \frac{2v_M v_X}{v} \right) B_{MX}^{\phi} + m^2 \left( \frac{2(v_M v_X)^{3/2}}{v} \right) C_{MX}^{\phi}$$
(7-1)

Dabei sind  $z_i$  bzw.  $v_i$  die Ladungen bzw. stöchiometrischen Koeffizienten der betrachteten Ionen M (hier Na<sup>+</sup>) und X (hier: OAc<sup>-</sup>) und  $v = v_M + v_X$ . Im Falle des NaOAc werden daher die Faktoren vor dem DEBYE-HÜCKEL-Term sowie vor den Parametern  $B_{MX}^{\phi}$  und  $C_{MX}^{\phi}$ gleich eins (siehe zur Erklärung der weiteren Größen Kap. 2.2.2). *m* entspricht der Molalität des Salzes (hier: berechnete molale Löslichkeit des Natriumacetats). Zur Berechnung der Phasenumwandlungsfeuchten zwischen dem Natriumacetat-Trihydrat und dem wasserfreien Natriumacetat wird vorausgesetzt, dass sich beide Phasen bei einer bestimmten Temperatur im Gleichgewicht befinden, so dass:

$$\ln K_{NaOAc3H_2O} = \ln K_{NaOAc} + v_W \ln a_W$$
(7-2)

Hierbei sind für die ln *K*-Berechnung jeweils die entsprechenden temperaturabhängigen Ausdrücke einzusetzen. In Verbindung mit Gl. 2-6 lässt sich so die *r*. *F*. bei der Phasenumwandlung im Gleichgewicht berechnen.  $v_W$  entspricht der Anzahl Mole Hydratwasser, die abgespalten werden.

$$r.F. = \exp\left(\frac{\ln K_{NaOAc\cdot 3H_2O} - \ln K_{NaOAc}}{v_W}\right)$$
(7-3)

Die berechneten Feuchten der gesättigten Salzlösungen sind zum Teil schon in Kap. 5.2.3 und 5.3.5 zur Beurteilung der experimentell bestimmten relativen Feuchten der gesättigten Lösungen verwendet worden. Die Abb. 7-4 gibt die Deliqueszenzfeuchten der gesättigten Natriumacetat-Trihydrat-Lösungen bzw. der Lösungen, die an wasserfreiem Natriumacetat gesättigt sind, wieder. Entsprechend der stark zunehmenden Löslichkeit des Trihydrats mit steigender Temperatur sinkt die relative Feuchte der gesättigten Lösungen von 84.7 % bei 256.17 K auf 45.7 % bei 331.72 K. An diesem Punkt schließt dann der Stabilitätsbereich des wasserfreien Salzes an. Die relative Feuchte der gesättigten Lösungen ändert sich hier über den Temperaturbereich von 331.72 bis 396.15 K, dem berechneten Siedepunkt der gesättigten Lösung, um nur ca. 2.5 % in der r. F. und erreicht bei 386 K ein Maximum mit 48.1 %. Über der siedenden Lösung beträgt die relative Feuchte 47.5 %. Im Bereich des metastabilen Zweiges erreicht die relative Feuchte bei 273.15 K einen Wert von 40.8 %. Die berechneten Phasenumwandlungsfeuchten reichen von den oben erwähnten 45.7 % bei 331.72 K, hier liegen in der gesättigten Lösung sowohl Natriumacetat-Trihydrat als auch das wasserfreie Natriumacetat vor, bis zu 17.8 % r. F. bei 273.15 K. Insgesamt zeigen die berechneten Phasenumwandlungsfeuchten gute Übereinstimmung mit den experimentellen Daten von BAXTER und COOPER (1924). Die Abweichungen liegen zwischen +1.86 und -0.5 % in der r. F., wobei die größte Abweichung bei 273.15 K vorliegt. Die Spannweite der experimentellen Daten beträgt bei dieser Temperatur 2.4 % relative Feuchte. Dies entspricht gemessenen Feuchten

von 18.54 bis 20.94 % *r. F.* Unter Einbeziehung der Fehler der ln  $K_{ber}$ -Werte beider Salze kann kein signifikanter Unterschied festgestellt werden. Der Vergleich der in Tab. 5-2 angegebenen relativen Feuchten der gesättigten Lösungen mit den berechneten Werten zeigt im Rahmen der Messunsicherheit des verwendeten Feuchtefühlers Übereinstimmung mit den berechneten Werten. Lediglich für die Messungen bei Temperaturen oberhalb 323.15 K weichen die experimentellen Werte systematisch zu höheren Feuchten hin ab. Dies ist aber eher durch die Ungenauigkeit des Fühlers bedingt als durch die Berechnungen.



Abb. 7-4 Nach dem PITZER-Modell berechnete relative Feuchten; (—): gesättigte Lösungen (stabil), (---): gesättigte Lösungen (metastabil), (—): Phasenumwandlung Trihydrat/wasserfreies Salz, (×): Experimentelle Werte (BAXTER und COOPER, 1924), (•): Experimentelle Werte (diese Arbeit Tab. 5-2)

#### 7.2.1.3 Das System Ca(OAc)<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O

Die Tab. 7-3 enthält entsprechend der Diskussion in Kap. 5.3.3 und 5.3.4 die Literaturdaten, die zur Bestimmung der ln *K*-Werte im System Calciumacetat/Wasser verwendet wurden. Die Berechnung der Fehler  $\sigma$  wurde in Kap. 7.2.1.2 beschrieben. Zur Anpassung der ln *K*-Werte des Calciumacetat-Monohydrat-Zweiges wurden zwei Löslichkeiten von KRASNICKI (1887) bei 324.15 und 324.45 K mit je 2.134 mol/kg nicht berücksichtigt, da diese systematisch zu hoch liegen. Ausgehend von dem Verlauf des Calciumacetat-Halbhydrat-Zweiges, basierend

auf den eigenen Daten, wurde zunächst graphisch extrapoliert. Dabei zeigte sich, dass die Einbeziehung weiterer Daten von KRASNICKI (1887) und LUMSDEN (1902) sinnvoll war. Nach KRASNICKI sind die Löslichkeitsdaten, die für 350.55 und 353.15 K erhalten wurden, einem zweiten Stabilitätszweig zuzuordnen, obgleich der Autor keine genaue Angaben zur Phasenumwandlung machen kann. Die Einbeziehung der Daten von LUMSDEN für Temperaturen oberhalb 363.15 K wurde vorgenommen, da der Autor diese Daten einem zweiten Stabilitätszweig zuordnet, wenn auch der zugehörige Phasenübergang erst bei 357.15 K postuliert wird. Es gilt aber zu berücksichtigen, dass die von LUMSDEN angegebenen Daten lediglich interpolierte Werte darstellen. Damit ist die Streuung der experimentellen Daten geglättet, so dass auch eine andere Interpretation bez. des Phasenüberganges möglich ist. Es ist aufgrund der in dieser Arbeit in Kap. 5.3 vorgestellten Ergebnisse und der geführten Diskussion vernünftig, davon auszugehen, dass der Phasenübergang bei einer deutlich niedrigeren Temperatur stattfindet. Dann sind alle Löslichkeitsdaten bis einschließlich 358.15 K von LUMSDEN oberhalb dieser Phasenumwandlungstemperatur - auf diese Temperatur wird weiter unten eingegangen - dem metastabilen Monohydrat-Zweig zuzuordnen und können wiederum hier zur ln K-Bestimmung dieses Zweiges herangezogen werden.

Losnenkensprodukte	/					
Bodenkörper <sup>a</sup>	<i>T</i> (K)	<i>m</i> (mol/kg)	$N^{b}$	$\sigma_{\ln K}^{c}$	$\sigma_{m(sat)}^{d}$	Literatur <sup>e</sup>
CaAc1	273.15-358.15	2.365-2.077	19(19)	0.008	0.005	LUM
CaAc1	274.15-337.15	2.394-2.091	8(6)	0.026	0.022	KRA
CaAcl	280.15-348.15	2.289-2.061	15(15)	0.009	0.006	APE&MAN
CaAcl	273.15-331.15	2.287-2.080	3(3)	0.029	0.023	diese Arbeit
CaAc05	323.15-333.15	2.071-1.989	3(3)	0.018	0.015	diese Arbeit
CaAc05	350.55/353.15	1.980/1.946	2(2)	0.027	0.026	KRA
CaAc05	363.15-373.15	1.963-1.875	3(3)	0.033	0.035	LUM

**Tab. 7-3** Experimentelle Daten des Ca(OAc)<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O-Systems zur Bestimmung der thermodynamischen Löslichkeitsprodukte

<sup>a</sup> CaAc1 = Calciumacetat-Monohydrat, CaAc05 = Calciumacetat-Halbhydrat

<sup>b</sup> N = Anzahl der experimentellen Daten (verwendete Anzahl)

<sup>c</sup>  $\sigma_{\ln K}$  = mittlerer Fehler zwischen berechnetem lnK und experimentell bestimmten lnK

<sup>d</sup>  $\sigma_{m(sat)}$  = mittlerer Fehler zwischen berechneter und experimentell bestimmter Sättigungsmolalität

<sup>e</sup> APELBLAT und MANZUROLA (1999), KRASNICKI (1887), LUMSDEN (1902)

Nach Durchführung der Regressionsrechnungen mit den obigen Daten wurden die in Tab. 7-4 aufgeführten Koeffizienten entsprechend der Gl. 2-36 erhalten. Die mittleren prozentualen Fehler der ln *K*-Werte beider Löslichkeitskurven betragen 3.81 bzw. 1.16 %. Trotzdem sind die Anpassungen in diesem System nicht schlechter als im NaOAc/H<sub>2</sub>O-System, da die abso-

luten Werte der Fehler im Vergleich die gleiche Größenordnung haben. Die Abb. 7-5 gibt den Verlauf beider Kurven in Abhängigkeit von der Temperatur wieder.

Parameter	$Ca(OAc)_2 \cdot 1 H_2O$	$Ca(OAc)_2 \cdot 0.5 H_2O$
$l_1$	$-5.734421 \cdot 10^{-1}$	$-4.062493 \cdot 10^{-1}$
$l_2$	-	-
$l_3$	-9.750771	-11.51185
$l_4$	-	-
$l_5$	-	-
$l_6$	-	-
$T_{\rm C}$	-	-

**Tab. 7-4** Regressionsparameter zur Berechnung der ln  $K_{ber}$ -Werte inAbhängigkeit von der Temperatur (nach Gl. 2-36)



Abb. 7-5 Temperaturabhängigkeiten der ln K-Werte; (—), (---): ln  $K_{ber}$ ; (•), (o): ln  $K_{exp}$ 

In der Abb. 7-6 ist das Phasendiagramm des  $Ca(OAc)_2/H_2O$ -Systems dargestellt. Die mittleren prozentualen Fehler der Sättigungsmolalitäten beider Zweige der Löslichkeitskurve betragen 0.48 bzw. 1.30 % und liegen damit im Bereich der nach Kap. 5.3.2 ermittelten Genauigkeiten. Aus dem Phasendiagramm ist ersichtlich, dass die Datenbasis für das Ca(OAc)\_2/H\_2O-System deutlich kleiner ist als für das NaOAc/H\_2O-System. Die Übereinstimmung zwischen den be-

rechneten Eis- und Siedekurven ist sehr gut, da die vorhandenen experimentellen Daten die binäre Parametrisierung von BEYER (2001) maßgeblich mitbestimmte. Mit Hilfe des PITZER-Modells lässt sich der kryohydratische Punkt des Systems zu 260.35 K bei einer Molalität von 2.495 mol/kg berechnen. Es gibt in der Literatur eine Angabe von GUTHRIE (1878) zur Temperatur dieses Punktes mit 261.35 K, allerdings ohne Angabe der Lösungszusammensetzung. Die Abweichung in der Temperatur entspricht derjenigen des kryohydratischen Punktes des NaOAc/H<sub>2</sub>O-Systems. Der Übergangspunkt zwischen Lösungen mit dem Monohydrat bzw. dem Halbhydrat als Bodenkörper wurde mit Hilfe der thermodynamischen Rechnungen zu 320.15 K bei einer Lösungszusammensetzung von 2.083 mol/kg bestimmt und entspricht damit den in Kap. 5.3.5 angestellten Überlegungen. Der Siedepunkt der an Calciumacetat-Halbhydrat gesättigten Lösung wurde zu 374.95 K bei einer Molalität von 1.930 mol/kg bestimmt. Ein Vergleich mit experimentellen Daten ist hier nicht möglich.



**Abb. 7-6** Phasendiagramm des Systems Ca(OAc)<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O; (—): Berechnete Kurven mit Hilfe des PITZER-Modells; (+): Eiskurve (CALAME, 1898); (■, ▲): Löslichkeiten des Ca(OAc)<sub>2</sub> · 1 H<sub>2</sub>O-Zweiges, Literaturdaten bzw. diese Arbeit (vgl. Tab. 7-3); (◆, ▼): Löslichkeiten des Ca(OAc)<sub>2</sub> · 0.5 H<sub>2</sub>O-Zweiges, Literaturdaten bzw. diese Arbeit (vgl. Tab. 7-3); (□): bei der Regression nicht berücksichtigt; (•): Siedekurve ungesättigte Lösungen (PLAKE, 1935)

Analog wie in Kap. 7.2.1.2 beschrieben, erfolgt die Berechnung der Deliqueszenzfeuchten nach Gl. 7-1 sowie der Phasenumwandlungsfeuchten nach Gl. 7-3. In der Abb. 7-7 sind die berechneten Feuchten für die entsprechenden berechneten Sättigungsmolalitäten dargestellt. Die Feuchtewerte wurden zum Teil schon in Kap. 5.3.5 zur Beurteilung der vorgegebenen Bedingungen während der diffraktometrischen Messungen der Bodenkörper dieses Systems herangezogen. Die relative Feuchte der an Monohydrat gesättigten Lösungen ändert sich von 88.3 % r.F. bei 260.35 K am kryohydratischen Punkt auf 92.0 % r.F. bei 320.15 K. Bei letzteren Bedingungen ist die Lösung bez. Monohydrat und Halbhydrat gesättigten Lösungen bis zum Siedepunkt bei 374.95 K auf 94.0 %. Die relativen Feuchten der berechneten metastabilen Zweige liegen maximal um 1.1 % niedriger als die der stabilen Zweige. Die Phasenumwandlungsfeuchten für Monohydrat und Halbhydrat ändern sich im Temperaturbereich von 273.15 bis 320.15 K von 52.6 auf die oben schon erwähnten 92.0 % unter der Voraussetzung, dass der extrapolierte Verlauf der Halbhydrat-In *K*-Kurve der Realität entspricht.



**Abb. 7-7** Nach dem PITZER-Modell berechnete relative Feuchten; (—): gesättigte Lösungen (stabil), (---): gesättigte Lösungen (metastabil), (—): Phasenumwandlung Monohydrat/Halbhydrat, (•): Experimentelle Werte (vgl. Tab. 5-4)

Die in Kap. 5.3.5 vorgestellten, experimentell bestimmten Feuchten der gesättigten Lösungen stimmen im Rahmen der Messunsicherheit des verwendeten Feuchtefühlers bis auf den Wert für 333.15 K mit den berechneten Werten überein. In der neueren Literatur werden von APELBLAT und KORIN (2001) Wasseraktivitäten bzw. relative Feuchten von gesättigten Calciumacetatlösungen angegeben, die aber stark von den hier experimentell und rechnerisch bestimmten abweichen. Die Autoren haben die Dampfdrücke über gesättigten Lösungen von Calciumacetat bestimmt. Die zugehörigen Sättigungskonzentrationen wurden offensichtlich nicht direkt bestimmt. Stattdessen wurden die Dampfdruckwerte mit Hilfe der CLAUSIUS-CLAPEYRONschen-Gleichung gefittet und dann die so erhaltnen Werte in Beziehung zu den früher veröffentlichten Salzlöslichkeiten dieses Systems (APELBLAT und MANZUROLA, 1999) gesetzt. Die so erhaltenen relativen Feuchten reichen von 78.5 % bei einer Sättigungsmolalität von 2.302 mol/kg bei 278.15 K bis zu einer Feuchte von 87.3 % bei 2.080 mol/kg und 318.15 K. Damit weichen die von APELBLAT und KORIN (2001) bestimmten Feuchten um bis zu 10 % zu niedrigeren Werten ab, wobei sich der Minderbefund mit zunehmender Temperatur verringert. Die Berechnung der Sättigungsmolalitäten zu den Temperaturen, bei denen APELBLAT und KORIN die Dampfdrücke bestimmt haben, mit Hilfe der in dieser Arbeit berechneten In K-Werte führen dabei zu analogen Abweichungen. Gleichzeitig wird die Streuung der Daten deutlich. Für 282.35 bzw. 282.45 K werden so relative Feuchten von 80.61 bzw. 74.95 % berechnet. BEYER (2001) untersuchte die Dampfdrücke über ungesättigten Calciumacetatlösungen. Als Beispiel sei hier die Abhängigkeit der relativen Feuchte von der Molalität bei 298.15 K betrachtet. Die Feuchten nehmen für eine Molalität von 0.5977 bis 2.0148 mol/kg von 97.65 auf 91.73 % ab, so dass im Vergleich die in dieser Arbeit gemessene bzw. berechnete relative Feuchte von 91.6 % bzw. 91.0 % bei einer Sättigungsmolität von 2.171 mol/kg plausibel ist. Der von APELBLAT und KORIN (2001) bestimmte Wert von 83.2 % ist offensichtlich zu niedrig. Es wurde auf eine Aufnahme der Daten letzterer Autoren in die Abb. 7-7 aus Gründen der Übersichtlichkeit verzichtet.

### 7.2.1.4 Die Systeme NaCl/H<sub>2</sub>O und CaCl<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O

### NaCl/H<sub>2</sub>O

In dem Temperaturbereich von 273.15 K bis 373.15 K treten zwei Bodenkörper auf, das NaCl  $\cdot$  2 H<sub>2</sub>O und das wasserfreie NaCl, welches in dem obigen Temperaturintervall als Bodenkörper dominiert. Der Umwandlungspunkt wird von CHRETIEN (1929) mit 273.35 K angegeben. Die Löslichkeit des Natriumchlorids nimmt von ca. 6.15 mol/kg bei 274 K auf ca.

6.7 mol/kg zu (BRÖNSTED (1913), CHRÉTIEN (1929), RAUPENSTRAUCH (1885), REINDERS (1915), STEPHEN und STEPHEN (1963), TAYLOR (1896/1897)).

In den nachfolgenden Tab. 7-5 und Tab. 7-6 sind die Koeffizienten zur Berechnung der binären Wechselwirkungsparameter nach dem PITZER-Modell sowie die Regressionsparameter zur Berechnung der Gleichgewichtskonstanten gemäß STEIGER (unveröffentlicht) aufgeführt. Diese Parameter werden für die Berechnungen in den ternären Systemen, die Natriumchlorid beinhalten, benötigt.

**Tab. 7-5** Koeffizienten zur Berechnung der Temperaturabhängigkeit der binären Wechselwirkungsparameter in wässrigen Natriumchloridlösungen nach dem PITZER-Modell (STEIGER, unveröffentlicht)

Koeffizient	Binäre Wechselwirkungsparameter <sup>a</sup>				
	$\beta_{MX}^{(0)}$	$eta_{M\!X}^{(1)}$	$\beta_{MX}^{(2)}$	$C^{\phi}_{M\!X}$	
$q_1$	$2.5690 \cdot 10^{-1}$	$5.6574 \cdot 10^{-1}$	$-1.0913 \cdot 10^{0}$	-9.4539 · 10 <sup>-3</sup>	
$q_2$	-	$-3.3587 \cdot 10^2$	-	-	
$q_3$	$-4.9279 \cdot 10^{-1}$	$-1.8784 \cdot 10^{0}$	$9.0139 \cdot 10^{-1}$	$1.7708 \cdot 10^{-2}$	
$q_4$	-	-	-	-	
$q_5$	-	-	-	-	
$q_6$	-	-	$1.4891 \cdot 10^{-1}$	-	

<sup>a</sup> numerische Parameter:  $T_C = 225$  K,  $\alpha_1 = 1.4$ ,  $\alpha_2 = 0.5$ 

unveronentiicnt)		
Parameter	$NaCl \cdot 2 H_2O$	NaCl
$l_1$	$3.8265 \cdot 10^{0}$	$-3.19474 \cdot 10^{-1}$
$l_2$	-	-
$l_3$	$5.7989 \cdot 10^3$	$4.05768 \cdot 10^{0}$
$l_4$	$-4.1674 \cdot 10^{0}$	$-2.0855 \cdot 10^{-2}$
$l_5$	$3.8056 \cdot 10^{-3}$	-
$l_6$	-	$9.2439 \cdot 10^{-1}$
T <sub>C</sub>	-	225

**Tab. 7-6** Regressionsparameter zur Berechnung der ln  $K_{ber}$ -Werte in Abhängigkeit von der Temperatur (gemäß Gl. 2-36, STEIGER, unveröffentlicht)

### $CaCl_2/H_2O$

Die Löslichkeitskurve dieses binären Elektrolytsystems in dem betrachteten Temperaturintervall von 273.15 K bis 373.15 K ist mit drei Hydratstufen die komplexeste. Die drei auftretenden, thermodynamisch stabilen Bodenkörper sind das Calciumchlorid-Hexahydrat, das  $\alpha$ -Calciumchlorid-Tetrahydrat und das Calciumchlorid-Dihydrat. Nach ROOZEBOOM (1889) liegen die Umwandlungspunkte vom Hexahydrat zum  $\alpha$ -Tetrahydrat sowie vom  $\alpha$ -Tetrahydrat zum Dihydrat bei 302.95 K bzw. 318.45 K. Die Löslichkeit nimmt von ca. 5.3 mol/kg bei 273.15 K auf über 13 mol/kg bei 373.15 K zu. Eine ausführliche Beschreibung des Systems findet sich u. a. bei GMELIN (1957).

Die nachfolgenden Tab. 7-7 und Tab. 7-8 geben die Koeffizienten zur Berechnung der binären Wechselwirkungsparameter nach dem PITZER-Modell sowie die Regressionsparameter zur Berechnung der jeweiligen Gleichgewichtskonstanten gemäß STEIGER (unveröffentlicht) wieder. Aufgrund der Komplexität des CaCl<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O Systems war die Einführung eines weiteren binären Wechselwirkungsparameters  $\beta_{MX}^{(3)}$  zur vollständigen Beschreibung nötig. In den Gl. 2-20 bis 2-22 addiert sich damit ein weiterer Summand entsprechend  $\beta_{MX}^{(1)}$  bzw.  $\beta_{MX}^{(2)}$ . Die Temperaturabhängigkeit von  $\beta_{MX}^{(3)}$  wurde ganz analog zu den anderen binären Wechselwirkungsparameters 2.

**Tab. 7-7** Koeffizienten zur Berechnung der Temperaturabhängigkeit der binären Wechselwirkungsparameter in wässrigen Calciumchloridlösungen nach dem PITZER-Modell (STEIGER, unveröffentlicht)

Koeffizient	Binäre Wechselwirkungsparameter <sup>a</sup>						
	$\beta_{MX}^{(0)}$	$\beta_{MX}^{(1)}$	$\beta_{MX}^{(2)}$	$\beta_{MX}^{(3)}$	$C^{\phi}_{M\!X}$		
$q_1$	$-5.0108 \cdot 10^{0}$	$4.9826 \cdot 10^{0}$	$-5.6095 \cdot 10^{0}$	$8.4351 \cdot 10^{0}$	$4.3978 \cdot 10^{-2}$		
$q_2$	-	$2.8680 \cdot 10^4$	$-5.4509 \cdot 10^3$	-	-		
$q_3$	$-4.1937 \cdot 10^{1}$	$2.0799 \cdot 10^2$	$-7.7232 \cdot 10^{1}$	$6.6803 \cdot 10^{1}$	$4.2527 \cdot 10^{-1}$		
$q_4$	$1.4526 \cdot 10^{-1}$	$-3.8038 \cdot 10^{-1}$	$2.0804 \cdot 10^{-1}$	$-2.3417 \cdot 10^{-1}$	$-1.4440 \cdot 10^{-3}$		
$q_5$	-	-	-	-	-		
$q_6$	$1.7999 \cdot 10^{-2}$	-	-	-	-		

<sup>a</sup> numerische Parameter:  $T_C = 222$  K,  $\alpha_1 = 1.4$ ,  $\alpha_2 = 0.5$ ,  $\alpha_3 = 0.1$ 

**Tab. 7-8** Regressionsparameter zur Berechnung der  $\ln K_{ber}$ -Werte in Abhängigkeit von der Temperatur (gemäß Gl. 2-36, STEIGER, unveröffentlicht)

Parameter	$CaCl_2 \cdot 6 H_2O$	$\alpha$ -CaCl <sub>2</sub> · 4 H <sub>2</sub> O	$CaCl_2 \cdot 2 H_2O$
$l_1$	$1.7782 \cdot 10^{1}$	$1.2245 \cdot 10^{1}$	$1.6793 \cdot 10^{1}$
$l_2$	-	$-1.8218 \cdot 10^4$	$-1.5342 \cdot 10^4$
$l_3$	$7.0621 \cdot 10^{1}$	$-6.0977 \cdot 10^{1}$	$-7.5473 \cdot 10^{1}$
$l_4$	$-1.8699 \cdot 10^{-1}$	-	$3.3247 \cdot 10^{-2}$
$l_5$	-	-	-
$l_6$	$-2.0137 \cdot 10^{0}$	-	-
$T_{\rm C}$	222	-	-

## 7.2.2 Ternäre Systeme

# 7.2.2.1 Einführung

Die in diesem Kapitel zu betrachtenden Phasengrenzen in den ternären Elektrolytsystemen sind die Löslichkeitsisothermen bei verschiedenen Temperaturen. Mit Hilfe des PITZER-Modells ist die Berechnung dieser Löslichkeitsisothermen nach erfolgter ternärer Parametrisierung möglich.

Die Durchführung der ternären Parametrisierung zur Bestimmung von  $\theta_{ij}$  und  $\Psi_{ijk}$  wurde entsprechend der Beschreibung in Kap. 2.2.3 unter Verwendung der dort angegebenen Gleichungen 2-37, 2-38 und 2-40 oder alternativ direkt durch empirische Anpassung der berechneten Löslichkeitskurven an die experimentellen Löslichkeitsdaten durch Variation der ternären Wechselwirkungsparameter vorgenommen. Bei der Vorstellung in den nachfolgenden Unterkapiteln wird darauf noch im Einzelnen eingegangen.

Die Berechnung der Löslichkeitsisothermen nach Festlegung der ternären Wechselwirkungsparameter erfolgte in Anlehnung an FRANTZ *et al.* (1981). Eine kurze Beschreibung des Verfahrens wird im nachfolgenden Kap. 7.2.2.2 gegeben.

# 7.2.2.2 Das System NaOAc/NaCl/H<sub>2</sub>O

Die Behandlung dieses Systems erfolgte unter Verwendung der eigenen Löslichkeitsdaten nach Kap. 6.2 und zusätzlicher Literaturdaten.

Von STENIUS (1973) wurden Dampfdruckmessungen mit Hilfe der Osmometrie u.a. über Lösungen von Natriumacetat und Natriumchlorid in Wasser bei 298.15 K durchgeführt. Ausgehend von den Originaldaten für die Molalitäten von ebenfalls zur Kalibrierung des Osmometers verwendeten NaCl-Referenzlösungen mit gleicher Wasseraktivität wie die untersuchte ternäre Lösung, wurden die Wasseraktivitäten der NaCl-Referenzlösungen nach ARCHER (1992) neu berechnet. Nach Gl. 2-7 lässt sich daraus der osmotische Koeffizient berechnen. Die Differenzen aus diesen berechneten osmotischen Koeffizienten und den berechneten osmotischen Koeffizienten für die ternären Lösungen unter Vernachlässigung der ternären Wechselwirkungsparameter erlauben dann die Bestimmung der ternären Parameter entsprechend Gl. 2-37.

MANOHAR und ANANTHASWAMY (1991) sowie ESTESO et al. (1990) stellen mittlere Aktivitätskoeffizienten von NaCl in wässrigen Natriumacetatlösungen bei verschiedenen Temperaturen (298.15, 308.15 und 318.15 K) zur Verfügung, die direkt verwendet wurden. Die Differenzen aus diesen experimentellen mittleren Aktivitätskoeffizienten und den entsprechenden berechneten Aktivitätskoeffizienten für die ternären Lösungen unter Vernachlässigung der ternären Wechselwirkungsparameter erlauben die Bestimmung der ternären Parameter entsprechend Gl. 2-38.

Die in dieser Arbeit bestimmten Löslichkeitsdaten wurden zur Berechnung der Größe ln  $K_{MX}^{0}$ , bei der nur die binären Wechselwirkungen nach dem PITZER-Modell Berücksichtigung fanden, verwendet. Gleichzeitig stehen die thermodynamischen Löslichkeitsprodukte der Einzelsalze Natriumacetat und Natriumchlorid nach Tab. 7-2 und Tab. 7-6 zur Verfügung. Gemäß Gl. 2-40 können so die Löslichkeitsdaten zur Bestimmung der ternären Parameter herangezogen werden.

Die Literaturdaten und die in dieser Arbeit bestimmten Löslichkeiten wurden zur Durchführung der Regressionsrechnungen bez. der angegebenen bzw. abgeschätzten Fehler gewichtet. Die Regressionsrechnung ergibt die in Tab. 7-9 (s. S. 164) aufgeführten ternären Parameter  $\theta_{OAc,Cl}$  und  $\Psi_{OAc,Cl,Na}$ . Ein Vergleich der in dieser Arbeit ermittelten Parameter mit denen von MANOHAR und ANANTHASWAMY (1991) ( $\theta_{OAc,Cl} = -0.00545$  und  $\Psi_{OAc,Cl,Na} = -0.00205$ ) bei 298.15 K und denen von ESTESO *et al.* (1995) ( $\theta_{OAc,Cl} = -0.008351$  und  $\Psi_{OAc,Cl,Na} =$ -0.000602) bei 298.15 K zeigt, dass die Vorzeichen für die Parameter jeweils gleich sind, in den Beträgen aber durchaus deutlich von einander abweichen. Die in dieser Arbeit ermittelten Parameter beruhen dabei aber auf dem größten Datensatz und umfassen den größten Temperaturbereich, so dass diese Parameter bei der Löslichkeitsberechnung der Isothermen Anwendung fanden.

Die Abweichung der berechneten osmotischen Koeffizienten, basierend auf den Wasserdampfdruckmessungen von STENIUS (1973) in Abhängigkeit von der Ionenstärke der jeweils untersuchten Lösung, liegt dabei mit einer Ausnahme (-0.012) bei  $< \pm 0.01$  im osmotischen Koeffizienten im Vergleich zu den berechneten osmotischen Koeffizienten nach dem PITZER-Modell. Der Fehler im osmotischen Koeffizienten nach STENIUS wurde mit  $\pm 0.01$ abgeschätzt, so dass die osmotischen Koeffizienten im Bereich dieses Fehlers sehr gut wiedergegeben werden, wenn auch die Daten überwiegend eine negative Abweichung besitzen.

Der berechnete Fehler der mittleren Aktivitätskoeffizienten in Form ihrer natürlichen Logarithmen ln  $\gamma$  von NaCl in den ternären Lösungen nach MANOHAR und ANANTHASWAMY (1991) liegt bei  $\pm 0.005$  bzw. nach ESTESO *et al.* (1990) bei  $\pm 0.008$ . Unter Berücksichtigung dieser experimentellen Fehler werden sämtliche Daten beider Literaturstellen durch das PITZER-Modell sehr gut wiedergegeben. Die Abweichung der experimentellen von den berechneten Daten liegen gänzlich innerhalb dieser Fehler und zeigten keine Systematik.

Die Residuen der ln *K*-Werte für Natriumacetat-Trihydrat, die unter Verwendung von Gl. 2-36 in Verbindung mit den Regressionsparametern nach Tab. 7-2 berechnet wurden, zu den nach dem PITZER-Modell kalkulierten liegen mit  $\pm 0.07$  nur geringfügig über den Fehlern der experimentell bestimmten ln *K*-Werte. Ganz Analoges gilt für die Betrachtung der ln *K*-Werte für NaCl, wobei die Residuen mit  $\pm 0.10$  noch etwas größer ausfallen.

Nach der Bestimmung der ternären Parameter mittels der beschriebenen Regressionsrechnungen stehen für das NaOAc/NaCl/H<sub>2</sub>O-System alle erforderlichen Parameter zur Berechnung der Löslichkeitsisothermen nach dem PITZER-Modell zur Verfügung. Die Berechnung erfolgt dabei nach einem doppelt-iterativen Verfahren, für das zwei Sätze von Gleichungen benötigt werden:

- 1) ein Satz Gleichungen zur Beschreibung des thermodynamischen Löslichkeitsproduktes
- 2) ein Satz Gleichungen zur Beschreibung der Stoffbilanz

Schrittweise wird ausgehend von einer Anfangszusammensetzung der Lösung unter Berücksichtigung der zugehörigen osmotischen bzw. Aktivitätskoeffizienten eine zugehörige Sättigungsmolalität berechnet. Bei dieser neuberechneten Lösungszusammensetzung verändern sich aber auch wieder die Koeffizienten, so dass eine Neuberechnung der Lösungszusammensetzung und damit der Sättigungsmolalität erfolgt. Dies wird so lange fortgesetzt bis Konvergenz eintritt.

Die nach dem PITZER-Modell berechneten Löslichkeitsisothermen für das System NaOAc/NaCl/H<sub>2</sub>O sind in der Abb. 6-1 (Kap. 6.2) zusammen mit den experimentellen Löslichkeitsdaten dargestellt. Aus den Einzeldaten der jeweiligen Ansätze, die zu den invarianten Mischungen geführt haben (NAcCl13/18/19, NAcCl4/9, NAcCl26/27), ergeben sich die Löslichkeiten als Mittelwerte für NaOAc  $\cdot$  3 H<sub>2</sub>O bei 278.15 K, 298.15 K und 323.15 K zu  $3.102 \pm 0.014$  mol/kg,  $4.939 \pm 0.019$  mol/kg bzw.  $9.964 \pm 0.092$  mol/kg sowie für NaCl bei 278.15 K, 298.15 K und 323.15 K zu  $3.893 \pm 0.044$  mol/kg,  $2.986 \pm 0.031$  mol/kg bzw.  $1.545 \pm 0.010$  mol/kg.

Die Übereinstimmung der experimentellen Löslichkeiten der 278.15 K-Isothermen mit den berechneten Löslichkeiten ist im Rahmen der experimentellen Fehler sehr gut. Exemplarisch sei der berechnete invariante Punkt mit einer Löslichkeit an NaOAc · 3 H<sub>2</sub>O von 3.08 mol/kg und an NaCl von 3.92 mol/kg angegeben. Analoges gilt für die 298.15 K-Isotherme. Hier berechnet sich der invariante Punkt nach dem PITZER-Modell zu NaOAc · 3 H<sub>2</sub>O 4.94 mol/kg und NaCl 3.03 mol/kg. Bei der Betrachtung des NaCl-Zweiges der 323.15 K-Isothermen ist die Übereinstimmung ebenfalls im Rahmen des experimentellen Fehlers sehr gut, auch wenn die experimentell bestimmten Löslichkeiten der Ansätze NAcCl 21 und 22 im Mittel leicht bei höheren Werten liegen. Der berechnete invariante Punkt ergibt sich zu NaOAc · 3 H<sub>2</sub>O 9.97 mol/kg und NaCl 1.62 mol/kg. Damit liegt der berechnete invariante Punkt auch unter Berücksichtigung des experimentellen Fehlers bez. der experimentellen NaCl-Löslichkeit etwas zu hoch. Der berechnete NaOAc-Zweig dieser Isothermen zeigt geringere Abhängigkeit von der NaCl-Molalität als der experimentelle, so dass eine binäre NaOAc · 3 H2O-Löslichkeit von 10.18 mol/kg berechnet wird. Die experimentelle NaOAc-Löslichkeit liegt damit im Mittel um 0.5 mol/kg höher. Berücksichtigt man jedoch für die experimentell bestimmte Löslichkeit des binären Ansatzes NAcCl24, dass die Löslichkeit von  $10.682 \pm 0.099$  mol/kg von dem experimentellen Fit nach Kap. 5.2.2 um +6.23 % abweicht, scheint die Diskrepanz zwischen berechneter Löslichkeit und experimentell bestimmter bei 323.15 K im binären System eher durch einen Fehler in der experimentellen Löslichkeitsbestimmung verursacht zu sein. Insgesamt ist die Übereinstimmung zwischen den experimentellen Daten und dem Fit sehr gut.

### 7.2.2.3 Das System Ca(OAc)<sub>2</sub>/NaOAc/H<sub>2</sub>O

Grundlage zur Behandlung dieses Systems nach dem PITZER-Formalismus waren allein die in Kap. 6.3 vorgestellten Löslichkeitsdaten. Die Löslichkeitsdaten wurden analog der Vorgehensweise wie im Kap. 7.2.2.2 einer Regressionsrechnung unterworfen. Hierbei wurden die ternären Parameter wie folgt erhalten:

$$\theta_{Ca,Na} = 2.07715 \cdot 10^{-2}$$
  
 $\Psi_{Ca,Na,OAc} = -1.036130 \cdot 10^{-2}$ 

Es wurde aber darauf verzichtet, diese durch Regression ermittelten Parameter zu verwenden. Stattdessen wurde zur Erhaltung der Konsistenz auf den von STEIGER (unveröffentlicht) verwendeten Parameter  $\theta_{Ca,Na}$  zurückgegriffen (angegeben in Tab. 7-9). Dieser Parameter wurde für die Systeme CaCl<sub>2</sub>/NaCl/H<sub>2</sub>O und Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>/NaNO<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O optimiert, die zusammen mit den in dieser Arbeit behandelten Systemen eminente Bedeutung bei der Beschreibung von verwitterungsrelevanten Salzen haben (siehe auch Kap. 1, Einleitung, sowie Kap. 7.2.2.6, Ausblick). Durch die Festlegung des Parameters  $\theta_{Ca,Na}$  konnte durch Regression keine adequate Bestimmung des Parameters  $\Psi_{Ca,Na,OAc}$  mehr erfolgen, so dass auf eine alternative Variante der ternären Parametrisierung zurückgegriffen wurde, der empirischen Bestimmung. Dazu wurde durch freie Wahl bei der jeweiligen Temperatur – 278.15, 298.15 sowie 323.25 K – der Parameter  $\Psi_{Ca,Na,OAc}$  isotherm bestimmt, so dass eine bestmögliche Wiedergabe der experimentellen Löslichkeitsdaten bei diesen Temperaturen erhalten wurde. Durch Anpassung einer empirischen Funktion konnte letztendlich die Temperaturabhängigkeit von  $\Psi_{Ca,Na,OAc}$ , angegeben in Tab. 7-9, erhalten werden.

In Kap. 6.3 gibt die Abb. 6-4 die experimentellen Daten sowie die berechneten Kurven der drei untersuchten Isothermen bei 278.15, 298.15 und 323.15 K wieder. Im Falle der 278.15 K-Isothermen werden der experimentelle Calciumacetat-Monohydrat-Zweig und die experimentelle Natriumacetat-Löslichkeit im binären System durch den PITZER-Fit gut wiedergegeben. Lediglich für den invarianten Punkt ist die Übereinstimmung hinsichtlich der Natriumacetatmolalität weniger gut. Experimentell wird der invariante Punkt, basierend auf sämtlichen Einzelergebnissen der Ansätze CNAc11 und CNAc12 sowie CNAc17 und CNAc18, zu 0.464  $\pm$  0.030 mol/kg Calciumacetat und 4.540  $\pm$  0.167 mol/kg Natriumacetat bestimmt. Mit Hilfe des PITZER-Modells wird der invariante Punkt zu 0.44 mol/kg Calciumacetat und 4.30 mol/kg Natriumacetat berechnet. Ein systematischer Fehler kann aber unter Berücksichtigung des experimentellen Fehlers der Löslichkeitsbestimmung sowie des Fehlers des Fits selbst ausgeschlossen werden.

Bei der 298.15 K-Isotherme bildet der PITZER-Fit die experimentellen Löslichkeitsdaten ebenfalls gut ab. Allerdings wird der erste invariante Punkt für den Übergang vom Mono- zum Halbhydrat, der nach den experimentellen Daten zu erwarten wäre, nicht rechnerisch ermittelt. Nach den vorliegenden Rechnungen ergibt sich lediglich ein invarianter Punkt für das Auftreten von Calciumacetat-Monohydrat neben Natriumacetat-Trihydrat. Der berechnete invariante Punkt ergibt sich zu 0.239 mol/kg Calciumacetat und 6.030 mol/kg Natriumacetat und ist von den Werten her in guter Übereinstimmung mit dem experimentell bestimmten invarianten Punkt Calciumacetat-Halbhydrat / Natriumacetat-Trihydrat (Calciumacetat- und Natriumacetat-tatlöslichkeiten  $0.254 \pm 0.014$  mol/kg bzw.  $6.195 \pm 0.261$  mol/kg). Neben dem thermodynamisch stabilen Calciumacetat-Monohydrat-Zweig ist auch noch der berechnete metastabile

Calciumacetat-Halbhydrat-Zweig mit in die Abb. 6-4 (Kap. 6.3) eingetragen. Der berechnete metastabile invariante Punkt mit Calciumacetat-Halbhydrat und Natriumacetat-Trihydrat als Bodenkörper ergibt sich zu 0.240 mol/kg Calciumacetat und 6.029 mol/kg Natriumacetat und ist damit praktisch nicht vom thermodynamisch stabilen invarianten Punkt unterscheidbar. Damit ist erst bei Temperaturen knapp oberhalb von 298.15 K mit dem Auftreten von drei stabilen Zweigen in diesem ternären System zu rechnen. Der Grund, warum experimentell nicht das thermodynamisch stabile Halbhydrat gefunden wird, ist in der Tatsache begründet, dass für die Ansätze der Salzlösungen das Calciumacetat-Halbhydrat eingesetzt wurde (siehe Kap. 3.2.1.1). Aufgrund der sich nur sehr gering unterscheidenden thermodynamischen Löslichkeitsprodukte der beiden Calciumacetat-Hydrate wurde auch unter den in dieser Arbeit bestehenden Versuchsbedingungen nicht der thermodynamisch stabile Zustand im Experiment erreicht. Erst mit Hilfe der Rechnungen wird hier ersichtlich, dass bei 298.15 K als thermodynamisch stabile Phase das Calciumacetat-Monohydrat existent sein muss. Der metastabile invariante Punkt bei 298.15 K für die Umwandlung des Monohydrats in das Halbhydrat berechnet sich zu 0.224 mol/kg Calciumacetat und 6.205 mol/kg Natriumacetat.

Im Falle der 323.15 K-Isothermen zeigen Experiment und Rechnung wieder Übereinstimmung hinsichtlich der auftretenden Phasen, Calciumacetat-Halbhydrat und Natriumacetat-Trihydrat. Der PITZER-Fit ergibt den invarianten Punkt zu 0.16 mol/kg Calciumacetat und 10.20 mol/kg Natriumacetat (Experimentelle Daten:  $0.208 \pm 0.010$  mol/kg bzw.  $10.162 \pm 0.437$ ). Insgesamt betrachtet wird der Verlauf des Calciumacetat-Zweiges der experimentellen Isothermen durch den PITZER-Fit nicht ideal abgebildet. Bei niedrigeren Natriumacetatkonzentrationen verläuft der PITZER-Fit zu hoch, bei höheren Natriumacetatkonzentrationen bis hin zum invarianten Punkt zu tief. Diese nicht optimale Anpassung ist auf die Vorgabe des ternären Wechselwirkungsparameters  $\theta_{Ca,Na}$ , welche aufgrund vorstehender Erläuterungen angenommen wurde, zurückzuführen. Die Übereinstimmung bez. des Natriumacetat-Zweiges zwischen Experiment und Rechnung erscheint auf den ersten Blick weniger gut zu sein. Im Rahmen der Streuung der Natriumacetat-Löslichkeit des Ansatzes CNAc29 gehen Rechnung und experimentelles Ergebnis aber konform. Für die binäre Natriumacetat-Löslichkeit gilt das in Kap. 6.2 zur 323.15 K-Isothermen Erwähnte, so dass kein systematischer Unterschied zwischen Rechnung und experimentellen Ergebnissen gefunden werden kann.

### 7.2.2.4 Das System Ca(OAc)<sub>2</sub>/CaCl<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O

Die Behandlung dieses Systems nach dem PITZER-Formalismus beruht auf den in Kap. 6.4 angegebenen Löslichkeitsdaten sowie Löslichkeitsdaten von STOILOVA und STANEVA (1987). Dazu wurden die Löslichkeiten verwendet unter der Annahme, dass die in dieser Arbeit nach Kap. 6.4 bestimmten Bodenkörper auch den Lösungen, die von obigen Autoren untersucht wurden, zugrunde lagen. Eine durchgeführte Regressionsrechnung ergab für dieses System keine befriedigende Lösung zur korrekten Wiedergabe der experimentellen Löslichkeitsdaten. Die Festlegung des Parameters 0 OAc,Cl über das NaOAc/NaCl/H2O-System erlaubte keine adequate Bestimmung des ternären Parameters  $\Psi_{OAc,Cl,Ca}$ , zumal auch noch die Notwendigkeit bestand, die thermodynamischen Gleichgewichtskonstanten für die auftretenden Doppelsalze mitbestimmen zu müssen, entsprechend Gl. 2-40. Dadurch wurde die Zahl der zur Verfügung stehenden Freiheitsgrade reduziert, so dass die Anzahl der möglichen Koeffizienten zu stark eingeschränkt war. Alternativ wurde wie für das System Ca(OAc)<sub>2</sub>/NaOAc/H<sub>2</sub>O der Weg der empirischen Parameter-Bestimmung beschritten. Die Vorgehensweise war hierbei ganz analog wie dort beschrieben. Allerdings wurde hier noch zusätzlich die thermodynamische Gleichgewichtskonstante von Calclacit auf diesem Wege mitbestimmt. Auf eine Bestimmung der Gleichgewichtskonstanten der bei 323.15 K auch noch auftretenden Bodenkörper,  $2 Ca(OAc)_2 \cdot CaCl_2 \cdot 5 H_2O$  sowie Ca(OAc)Cl, wurde aufgrund der zu kleinen Datenbasis (siehe auch Kap. 6.4.4) verzichtet.

Im Wesentlichen ist die Übereinstimmung der berechneten und der experimentellen Löslichkeitsisothermen für alle drei Isothermen gut. Die Isotherme bei 278.15 K besteht aus drei Zweigen,  $Ca(OAc)_2 \cdot 1 H_2O$ ,  $Ca(OAc)Cl \cdot 5 H_2O$  und  $CaCl_2 \cdot 6 H_2O$ . Hieraus resultieren zwei invariante Punkte, die experimentell zwar nicht bestimmt wurden, durch die Rechnungen aber zugänglich sind. Der erste wird zu 0.96 mol/kg Calciumchlorid und 1.82 mol/kg Calciumacetat berechnet. Der zweite zu 5.64 mol/kg Calciumchlorid und 0.03 mol/kg Calciumacetat. Die Calciumacetatmolalität nimmt bis zu einer Calciumchloridmolalität von rund 3 mol/kg um mehr als 2 mol/kg ab und ändert sich dann mit weiter zunehmender Calciumchloridmolalität bis zum Erreichen des zweiten invarianten Punktes nur noch um rund 0.15 mol/kg. Insgesamt werden die experimentellen Daten gut durch den PITZER-Fit wiedergegeben. Der Ansatz CAcCl17 fällt auf den Doppelsalz-Zweig, obwohl, wie in Kap. 6.4.2 diskutiert, ganz klar das Calciumchlorid-Hexahydrat der bestimmte Bodenkörper ist. Unter Berücksichtigung der Fehler der experimentellen Daten und des Fits selbst sind die Diskrepanzen aber nicht systematisch. Die Zweige bei der 298.15 K-Isotherme werden wie bei der 278.15 K-Isotherme durch die Salze  $Ca(OAc)_2 \cdot 1 H_2O$ ,  $Ca(OAc)Cl \cdot 5 H_2O$  und  $CaCl_2 \cdot 6 H_2O$  gebildet (siehe Abb. 6-15, Kap. 6.4.3). Die nach Kap. 5.3.2 angegebene Calciumacetatlöslichkeit, die in dieser Arbeit bestimmt wurde, ist um rund 0.6 mol/kg größer als die nach STOILOVA und STANEVA (1987). Die Diskrepanz lässt sich aber einfach dadurch erklären, dass in dem Literaturzitat ein älterer Wert von BALAREV und STOILOVA (1972) übernommen wurde. Aus der Diskussion in Kap. 5.3.2 und 5.3.3 ergibt sich, dass dieser Wert aber als zu klein einzuordnen ist. Der Verlauf des Calciumacetat-Zweiges unter Einbeziehung des ersten invarianten Punktes zeigt gute Übereinstimmung zwischen den in dieser Arbeit ermittelten Löslichkeiten und denen von STOILOVA und STANEVA. Der angegebene invariante Punkt, an dem  $Ca(OAc)_2 \cdot 1 H_2O$ und Ca(OAc)Cl · 5 H<sub>2</sub>O als Bodenkörper vorliegen, wurde in dieser Arbeit experimentell zu  $1.272 \pm 0.047 \text{ mol/kg Ca(OAc)}_2$  und  $1.883 \pm 0.040 \text{ mol/kg CaCl}_2$  bestimmt und liegt damit bez. der Calciumacetatmolalität im Rahmen der Streuung zwischen den Calciumacetatmolalitäten nach STOILOVA und STANEVA, die noch dem Calciumacetat-Zweig bzw. schon dem Calclacit-Zweig zuzuordnen sind (1.384 mol/kg und 1.312 mol/kg). Dagegen fällt die bestimmte Calciumchloridmolalität um 1.5 % niedriger aus im Vergleich zu der Calciumchloridmolalität nach STOILOVA und STANEVA (1.953 mol/kg), die noch zum Calciumacetat-Zweig gehört. Allerdings geben die Autoren keine Genauigkeit ihrer Daten an, so dass eine Übereinstimmung im Rahmen der experimentellen Fehler beider Verfahren wahrscheinlich ist. Der Verlauf des Calclacit-Zweiges zeigt ebenfalls gute Übereinstimmung im Rahmen der Streuungen, so dass für die ternäre Parametrisierung beide Datensätze verwendet wurden. Der zweite invariante Punkt mit Ca(OAc)Cl · 5 H<sub>2</sub>O und CaCl<sub>2</sub> · 6 H<sub>2</sub>O als Bodenköper wurde in dieser Arbeit nicht experimentell bestimmt. Auch von STOILOVA und STANEVA (1987) gibt es keine Daten, aber laut den Angaben dieser Autoren ist die Lösung mit 7.182 mol/kg CaCl<sub>2</sub> und 0.196 mol/kg Ca(OAc)<sub>2</sub> noch an Ca(OAc)Cl · 5 H<sub>2</sub>O allein gesättigt. Die Wiedergabe der experimentellen Daten gelingt durch den PITZER-Fit sehr gut, wobei die Daten von STOILOVA und STANEVA (1987) eine deutlich stärkere Streuung aufweisen als die in dieser Arbeit bestimmten Löslichkeiten. Der erste invariante Punkt mit Calciumacetat-Monohydrat und Calclacit als Bodenkörper wird mit Hilfe des PITZER-Fits zu 1.80 mol/kg Calciumchlorid und 1.30 mol/kg Calciumacetat berechnet und ist damit in sehr guter Übereinstimmung mit den oben angegebenen experimentellen Werten. Der zweite invariante Punkt mit Calclacit und Calciumchlorid-Hexahydrat als Bodenkörper wird zu 7.62 mol/kg Calciumchlorid und 0.21 mol/kg Calciumacetat berechnet. Die berechnete Löslichkeit des Calciumchlorids im binären System mit 7.36 mol/kg ist in sehr guter Übereinstimmung mit den Daten nach

BOGARDUS und LYNCH (1943) (7.384 mol/kg), EHRET (1932) (7.348 mol/kg) sowie ROOZEBOOM (1889) (7.388 mol/kg). Dagegen zeigen die Daten von SCHREINEMAKERS und FIGEE (1911) (7.304 mol/kg), BENRATH (1927) (7.699 mol/kg), PELLING und ROBERTSON (1924) (7.895 mol/kg) deutliche Abweichung. Sie sind ganz offensichtlich von geringerer Qualität.

Die Verhältnisse bei der 323.15 K-Isotherme (Abb. 6-18, Kap. 6.4.4) sind im Vergleich zu den vorher behandelten beiden Isothermen deutlich komplexer. Gemäß den Ergebnissen zur Bodenkörperuntersuchung aus Kap. 6.4.4 sind die auftretenden Bodenkörper  $Ca(OAc)_2 \cdot 0.5 H_2O$ ,  $Ca(OAc)Cl \cdot 5 H_2O$ ,  $2 Ca(OAc)_2 \cdot CaCl_2 \cdot 5 H_2O$ , Ca(OAc)Cl wasserfrei sowie CaCl<sub>2</sub> · 2 H<sub>2</sub>O. Der PITZER-Fit bei dieser Isothermen verläuft im Bereich des Calciumacetat-Zweiges im Vergleich mit den experimentellen Daten dieser Arbeit und von STOILOVA und STANEVA (1987) etwas zu hoch. Der invariante Punkt von STOILOVA und STANEVA mit Ca(OAc)<sub>2</sub> · 2 H<sub>2</sub>O und 2 Ca(OAc)<sub>2</sub> · CaCl<sub>2</sub> · 5 H<sub>2</sub>O als Bodenkörper weicht in den Werten für die Löslichkeiten mit 0.974 mol/kg Calciumacetat und 2.593 mol/kg Calciumchlorid deutlich von dem hier berechneten invarianten Punkt für Ca(OAc)<sub>2</sub> · 0.5 H<sub>2</sub>O und Ca(OAc)Cl · 5 H<sub>2</sub>O als Bodenkörper mit 0.90 mol/kg Calciumacetat und 2.715 mol/kg Calciumchlorid ab. Insgesamt verläuft der berechnete Calclacit-Zweig im Vergleich mit den experimentellen Daten zu stark gekrümmt aufgrund der Vorgabe des Parameters  $\theta_{OAcCI}$ . Dadurch war keine bessere Anpassung der Daten möglich. Das zu frühe Abknicken des berechneten Zweiges bei höheren Calciumchloridmolalitäten steht dabei im Einklang mit dem in dieser Arbeit gefundenen Wechsel des Bodenkörpers vom Calclacit zum Dicalciumacetat-Calciumchlorid-Pentahydrat. Hier läuft der Zweig des Calclacits in den metastabilen Bereich. Aufgrund der zu kleinen Datenbasis wurde auf einen Fit der anschließenden Zweige aber verzichtet.

### 7.2.2.5 Das System CaCl<sub>2</sub>/NaCl/H<sub>2</sub>O

In diesem System wurden selbst keine Untersuchungen vorgenommen. Für die Beispielrechnung im nachfolgenden Kap. 7.2.3 wird auf die Literaturauswertung und Parametrisierung von STEIGER (unveröffentlicht) zurückgegriffen. Der dominierende Bodenkörper im Temperaturbereich von 278.15 bis 323.15 K ist das Natriumchlorid aufgrund der guten Löslichkeit des Calciumchlorids. Die thermodynamisch stabilen Bodenkörper der sehr kurzen Calciumchlorid-Zweige sind bei 278.15 und 298.15 K das CaCl<sub>2</sub> · 6 H<sub>2</sub>O und bei 323.15 K das CaCl<sub>2</sub> · 2 H<sub>2</sub>O. Entsprechend sind die Bodenkörper der invarianten Punkte bei diesen drei Temperaturen NaCl/CaCl<sub>2</sub> · 6 H<sub>2</sub>O bzw. NaCl/CaCl<sub>2</sub> · 2 H<sub>2</sub>O. Die ternären Parameter  $\theta$  <sub>Ca,Na</sub> und  $\Psi$  <sub>Ca,Na,Cl</sub> nach STEIGER (unveröffentlicht) sind mit in der Tab. 7-9 aufgeführt.

Koeffizient	Ternäre Wechselwirkungsparameter					
	$\theta_{OAc,Cl}$	$\Psi_{\text{OAc,Cl,Na}}$	$\Psi_{OAc,Cl,Ca}$			
$q_1$	$-1.02574 \cdot 10^{-2}$	$-1.90893 \cdot 10^{-4}$	$-2.49963 \cdot 10^{-2}$			
$q_2$	-	-	-			
$q_3$	$4.75953 \cdot 10^{-2}$	-	$1.01220 \cdot 10^{-1}$			
$q_4$	-	-	$-2.25932 \cdot 10^{-4}$			
$q_5$	-	-	-			
$q_6$	-	-	-			
	$\theta_{Ca,Na}{}^a$	$\Psi_{Ca,Na,OAc}$	$\Psi_{Ca,Na,Cl}{}^a$			
$q_1$	$-2 \cdot 10^{-2}$	$1.14564 \cdot 10^{-3}$	$-7.05290 \cdot 10^{-3}$			
$q_2$	-	-	$-9.34866 \cdot 10^{1}$			
$q_3$	-	-1.92898 · 10 <sup>-1</sup>	$-2.93729 \cdot 10^{-1}$			
$q_4$	-	$4.77236 \cdot 10^{-4}$	-			
$q_5$	-	-	-			
$q_6$	-	-	-			

**Tab. 7-9** Koeffizienten zur Berechnung der Temperaturabhängigkeit der ternären Wechselwirkungsparameter  $\theta_{i,j}$  und  $\Psi_{i,j,k}$ 

<sup>a</sup> Diese Parameter sind übernommen von STEIGER (unveröffentlicht)

#### 7.2.3 Diskussion und Ausblick

Mit den in dieser Arbeit erstmals angewendeten modernen analytischen Methoden wie Ionenchromatographie und Emissionsspektrometrie mittels induktiv gekoppelter Plasmaanregung zur Bestimmung der Salzlöslichkeiten konnten hinreichend genaue Daten erhalten werden, um eine erfolgreiche thermodynamische Behandlung nach dem PITZER-Formalismus zu gewährleisten. Dies gilt sowohl für die Untersuchung der binären als auch der ternären Systeme. Die Übereinstimmung von Experiment und Rechnung sind in der Regel gut bis sehr gut und ohne systematische Abweichung, mit einer Ausnahme. Bei der 298.15 K-Isotherme des Systems Ca(OAc)<sub>2</sub>/NaOAc/H<sub>2</sub>O hat die sorgfältige Vorgehensweise bei der Herstellung der Lösungsansätze nicht zu dem thermodynamisch stabilen Gleichgewicht geführt, welches nach den Ergebnissen der Berechnung plausibel ist. Dies macht deutlich, dass neben allen anderen Versuchsbedingungen auch eine besondere Sorgfalt auf die Verwendung der einzusetzenden Salzhydrate für die Herstellung der gesättigten Salzlösungen gelegt werden muss. Dies ist aber gerade bei der Untersuchung von Salzsystemen ohne Beschreibungen in der Literatur nahezu unmöglich, so dass im Prinzip für zukünftige Löslichkeitsuntersuchungen eine Art von iterativer Herangehensweise etabliert werden sollte, bei der zunächst eine grobe Abschätzung/Untersuchung der Löslichkeitsisothermen erfolgt und mittels der thermodynamischen Rechnungen, auch wenn hier nur die eigenen Daten zugrunde liegen, verifiziert werden. Ohne die thermodynamischen Rechnungen bei diesem System hätten die experimentellen Daten allein zu einer Fehlinterpretation führen können. Insgesamt betrachtet sind Löslichkeitsuntersuchungen in Elektrolytsystemen nicht trivial. Um Fehlinterpretationen auszuschließen, sollten neben den Ergebnissen aus den nassanalytischen Untersuchungen auch die Ansatzdimensionierungen möglichst genau festgehalten werden. Des Weiteren ist bei der Untersuchung der Bodenkörper neben der hier erstmalig eingesetzten feuchteabhängigen Röntgendiffraktometrie gerade in komplexeren Systemen auch die klassische Restmethode nach SCHREINE-MAKERS anzuwenden.

Mit den Ergebnissen der Parametrisierungen aus dieser Arbeit in Verbindung mit den Parametrisierungen von BEYER (2001) und STEIGER (unveröffentlicht) ist nun eine umfassende Beschreibung des thermodynamischen Verhaltens des Salzsystems Ca<sup>2+</sup>/Na<sup>+</sup>/OAc<sup>-</sup>/Cl<sup>-</sup>/H<sub>2</sub>O möglich. In sämtlichen binären und ternären Systemen können die thermodynamisch stabilen und auch metastabilen Löslichkeitskurven und Phasenübergänge sowie die Wasseraktivitäten der zugehörigen Lösungen berechnet werden. Dies kann nicht nur für die direkt untersuchten Temperaturen bei 278.15, 298.15 und 323.15 K erfolgen, sondern auch für beliebige Temperaturen in dem Intervall von 278.15 bis 323.15 K. Dagegen sind Extrapolationen aber nur unter Vorbehalt sinnvoll und allenfalls zu Abschätzungszwecken zu empfehlen.

Zusätzlich können Voraussagen über das Löslichkeitsverhalten in den reziproken Systemen Ca(OAc)<sub>2</sub>/NaCl/H<sub>2</sub>O und NaOAc/CaCl<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O getroffen werden. Dazu sei in der Abb. 7-8 (s. S. 166) exemplarisch die Löslichkeit von Ca(OAc)<sub>2</sub> in NaCl/H<sub>2</sub>O bei 298.15 K vorgestellt. Die thermodynamisch stabilen Zweige werden durch Lösungen gebildet, die an Calciumacetat-Monohydrat und an Natriumchlorid gesättigt sind. Der invariante Punkt mit beiden Salzen als Bodenkörper wird zu 0.67 mol/kg Calciumacetat und 5.25 mol/kg Natriumchlorid berechnet.



**Abb. 7-8** Löslichkeiten im reziproken System  $Ca(OAc)_2/NaCl/H_2O$  bei 298.15 K, berechnet nach dem PITZER-Modell; am invarianten Punkt liegen  $Ca(OAc)_2 \cdot 1 H_2O$  und NaCl nebeneinander als Bodenkörper vor.

Des Weiteren bilden die in dieser Arbeit durchgeführten Parametrisierungen die Basis bei der Erweiterung des reziproken Systems um das Anion Nitrat. Das daraus resultierende System  $Ca^{2+}/Na^{+}/OAc^{-}/Cl^{-}/NO_{3}^{-}/H_{2}O$  spielt gerade in jüngerer Zeit eine große Bedeutung für die Verwitterung von Museumsexponaten durch Salzausblühungen, die aus dem sogenannten Thecotrichit  $Ca_{3}(OAc)_{3}Cl(NO_{3})_{2} \cdot 7 H_{2}O$  bestehen. Dieses Salz wurde von GIBSON *et al.* (1997) erstmals als Ausblühung auf einem alten ägyptischen Sandsteinrelief beschrieben.

## 8 Zusammenfassung

Eine Hauptschadensursache bei der Verwitterung poröser Materialien sind lösliche Salze, die in dem Porenraum zugegen sind. Die Salze in dem porösen System stehen mit Ihrer Umgebung in Kontakt, und ihr thermodynamisches Verhalten wird durch die Umgebungsbedingungen wie Temperatur und relative Feuchte bestimmt. Diese beiden Parameter bedingen Kristallisations- und Auflösungsprozesse, letztere werden auch als Deliqueszenz bezeichnet, sowie die Hydratation und Dehydratation der Salze. Bei den Kristallisations- und Hydratationsvorgängen und dem damit verbundenen Kristallwachstum wird das Porengefüge einer mechanischen Belastung ausgesetzt, die insbesondere dann zu starken Schädigungen führt, wenn die Vorgänge zyklisch verlaufen. Poröse Materialien, die solchen Schädigungen ausgesetzt sind, sind z. B. Museumsexponate. Hier könnte die Schädigung vermieden oder zumindest verringert werden, wenn durch geeignete Klimatisierung der Schadenzyklus der obengenannten Vorgänge durchbrochen würde. Dazu ist die Kenntnis des thermodynamischen Verhaltens hinsichtlich Kristallisation, Deliqueszenz, Hydratation und Dehydratation in Abhängigkeit von der Temperatur und der relativen Feuchte nötig. Die Beschreibung des thermodynamischen Verhaltens von Elektrolytsystemen gelingt seit geraumer Zeit sehr erfolgreich mit Hilfe des Ionenwechselwirkungsmodells nach PITZER. Da dieses Modell ein semiempirisches ist, werden experimentelle Daten zur Anpassung der Modellparameter benötigt. In Hinblick auf die Problematik der Salzverwitterung von Museumsexponaten spielt insbesondere das Salzsystem Ca<sup>2+</sup>/Na<sup>+</sup>/OAc<sup>-</sup>/Cl<sup>-</sup>/H<sub>2</sub>O eine große Rolle. Für dieses System existiert aber keine ausreichende Datenbasis, um das thermodynamische Verhalten vorhersagen zu können. Die Schaffung einer entsprechenden Datenbasis ist daher sehr wünschenswert.

Zur Bereitstellung der erforderlichen Daten wurde eine Apparatur zur isothermen Bestimmung von Salzlöslichkeiten aufgebaut. Für die binären Systeme NaOAc/H<sub>2</sub>O und Ca(OAc)<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O wurden Bestimmungen bei 278.15 K, 298.15 K, 313.15 K, 323.15 K, 328.15 K sowie 333.15 K vorgenommen. Die Untersuchungen an den ternären Systemen NaOAc/NaCl/H<sub>2</sub>O, Ca(OAc)<sub>2</sub>/NaOAc/H<sub>2</sub>O und Ca(OAc)<sub>2</sub>/CaCl<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O wurden bei 278.15 K, 298.15 K und 323.15 K durchgeführt. Bei der Untersuchung von Lösungsgleichgewichten ist neben der Analyse der Lösungszusammensetzung auch noch die Analyse der Bodenkörper selbst erforderlich, so dass zwei getrennte Apparaturen Anwendung fanden. Die zu untersuchenden Salzlösungen wurden mit einer abgeschätzten Genauigkeit von 0.05 K temperiert. Alle zur Probenahme der Lösungen erforderlichen Utensilien – wie Spritzen, Kanülen, Filter – wurden ebenfalls entsprechend thermostatisiert verwendet, um eine Beeinflussung der Lösungsgleichgewichte bei der Probennahme auszuschließen. Durch zeitlich versetzte Probennahmen wurde sichergestellt, dass die Lösungen sich im thermodynamischen Gleichgewicht befanden. Nach Abschluss der Lösungsbeprobung wurden die relativen Feuchten über den Lösungen gemessen; die so gewonnenen Daten wurden für die Bodenkörperuntersuchung mittels feuchteabhängiger Röntgendiffraktometrie verwendet. Die Bodenkörper wurden durch klimatisierte Filtration mittels temperierter Filterrohre gewonnen. Die maximale Abweichung von der Solltemperatur betrug 0.1 K. Die angesaugte Luft für die Unterdruckfiltration wurde entsprechend vorkonditioniert.

Die Untersuchung der Lösungszusammensetzungen erfolgte unter Verwendung der Ionenchromatographie zur Bestimmung der Anionen (AAC) und der optischen Emissionsspektrometrie mittels induktiv gekoppelter Plasmaanregung (ICP-OES) zur Bestimmung der Kationen. Bei der AAC wurde die Richtigkeit durch Verwendung quadratischer Kalibrierfunktionen anstelle der sonst üblichen linearen Kalibrierung erhöht. Die Ursache des nichtlinearen Funktionsverlaufes der Kalibrierfunktionen konnte in der Carbonatkontamination der verwendeten Natriumhydroxid-Eluentenlösungen gefunden werden, welche mit 0.2 bis 0.5 mmol/L abgeschätzt werden konnte. Daneben wurde die AAC mittels klassischer Titrimetrie überprüft. In Hinblick auf die Anwendung der ICP-OES war aufgrund der Probenzusammensetzung nicht mit Auswirkungen auf die Richtigkeit in der Analyse zu rechnen. Die Genauigkeit des gesamten Verfahrens für die Bestimmung der Lösungszusammensetzung der gesättigten Salzlösungen lässt sich mit ±5 % abschätzen. Zur weiteren Absicherung der Richtigkeit wurden Ionenbilanzierungen vorgenommen.

Die Untersuchung der Bodenkörper erfolgte mit Hilfe der feuchteabhängigen Röntgendiffraktometrie sowie mit der klassischen Restmethode nach SCHREINEMAKERS, wenn die Röntgendiffraktometrie allein keine eindeutigen Aussagen zuließ. Die einzustellenden klimatischen Bedingungen für die röntgendiffraktometrischen Untersuchungen wurden aus den Messungen der relativen Feuchten über den gesättigten Salzlösungen nach Beendigung der Probennahmen der Lösungen erhalten.

Die Untersuchung des binären Systems NaOAc/H<sub>2</sub>O ermöglichte u. a. die Überprüfung der Anwendbarkeit des gesamten Verfahrens. Die thermodynamisch stabilen Bodenkörper des Systems, Natriumacetat-Trihydrat und das wasserfreie Natriumacetat, wurden bestätigt. Im Rahmen dieser Arbeit wurde das gesamte Phasendiagramm des Systems, bestehend aus der Eiskurve, den Löslichkeitszweigen für das Natriumacetat-Trihydrat und für das wasserfreie Natriumacetat sowie der Siedekurve, berechnet. Dabei werden die experimentellen Daten durch die mit Hilfe des PITZER-Modells berechneten Kurven im Rahmen des experimentellen Fehlers wiedergegeben.

Die Löslichkeitsbestimmung im System Ca(OAc)<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O zeigt bis 323.15 K gute Übereinstimmung mit Literaturdaten. Für die untersuchten Temperaturen von 328.15 K und 333.15 K liegen die ermittelten Löslichkeitsdaten systematisch niedriger. Die Ursache hierfür konnte in einem Wechsel des thermodynamisch stabilen Bodenkörpers vom Calciumacetat-Monohydrat zum Calciumacetat-Halbhydrat im Bereich von 313.15 K bis 323.15 K gefunden werden. Das in der Literatur auch diskutierte Calciumacetat-Dihydrat konnte als Bodenkörper ausgeschlossen werden. Das berechnete Phasendiagramm umfasst auch hier neben den eigentlichen Löslichkeitszweigen des Calciumacetat-Monohydrats und des -Halbhydrats die Eis- und Siedekurve. Die experimentellen Daten werden im Rahmen des experimentellen Fehlers durch die mit Hilfe des PITZER-Modells berechneten Kurven wiedergegeben. Der Übergangspunkt zwischen Lösungen mit dem Monohydrat bzw. dem Halbhydrat als Bodenkörper wurde mit Hilfe der thermodynamischen Rechnungen zu 320.15 K bei einer Lösungszusammensetzung von 2.083 mol/kg bestimmt.

Die Löslichkeitsuntersuchungen im System NaOAc/NaCl/H<sub>2</sub>O ergaben für den untersuchten Temperaturbereich von 278.15 bis 323.15 K als thermodynamisch stabile Bodenkörper die Salze Natriumacetat-Trihydrat sowie Natriumchlorid. Die Lage des invarianten Punktes, an dem die Lösung bezüglich beider Salze gesättigt ist, verschiebt sich mit zunehmender Temperatur zu niedrigeren NaCl- und höheren NaOAc-Molalitäten. Die Übereinstimmung der experimentellen Löslichkeitsdaten mit den unter Zuhilfenahme des PITZER-Modells berechneten Löslichkeitsdaten ist für alle drei Isothermen sehr gut. Für die Parametrisierung der ternären Wechselwirkungsparameter wurden neben den eigenen Löslichkeitsdaten auch noch Literaturdaten für Aktivitätskoeffizienten und osmotische Koeffizienten, berechnet aus Dampfdruckmessungen, herangezogen. Die Parametrisierung wurde mittels Regressionsrechnung durchgeführt. Dabei werden die Literaturdaten, die neben den eigenen Löslichkeitsdaten in den Fit einbezogen wurden, im Rahmen ihrer abgeschätzten Fehler durch den PITZER-Fit ohne Ausnahme wiedergegeben. Im System Ca(OAc)<sub>2</sub>/NaOAc/H<sub>2</sub>O wurden als vorkommende Bodenkörper das Calciumacetat-Monohydrat, das Calciumacetat-Halbhydrat sowie das Natriumacetat-Trihydrat mittels der Röntgendiffraktometrie identifiziert. Die experimentellen Daten sind im Rahmen der Genauigkeit des Verfahrens in guter Übereinstimmung mit den unter Zuhilfenahme des PITZER-Modells berechneten Daten. Die ternäre Parametrisierung in Hinblick auf  $\Psi_{Ca,Na,OAc}$  wurde empirisch durchgeführt anstelle der Regressionsrechnung, wie sie beim NaOAc/NaCl/H<sub>2</sub>O-System verwendet wurde, da der Parameter  $\theta_{Ca,Na}$  bereits durch vorhergehende Untersuchungen festgelegt war.

Das dritte untersuchte ternäre System Ca(OAc)<sub>2</sub>/CaCl<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O stellte sich als das komplexeste heraus. Die Löslichkeitsisothermen bei 278.15 K und 298.15 K zeigen Calciumacetat-Monohydrat, Calclacit (Calciumacetatchlorid-Pentahydrat) sowie Calciumchlorid-Hexahydrat als Bodenkörper der gesättigten Lösungen auf. Im Falle der 323.15 K-Isotherme wurden noch deutlich komplexere Verhältnisse vorgefunden, als bisher in der Literatur beschrieben. Es wurde ein Calciumacetat-Halbhydrat-Zweig, ein Calclacit-Zweig, ein Dicalciumacetat-Calciumchlorid-Pentahydrat-Zweig, ein wasserfreier Calciumacetatchlorid-Zweig sowie ein Calciumchlorid-Dihydrat-Zweig nachgewiesen. Wie schon im System Ca(OAc)<sub>2</sub>/NaOAc/H<sub>2</sub>O wurde der ternäre Wechselwirkungsparameters  $\Psi_{OAc,Cl,Ca}$  empirisch bestimmt, da der Parameter  $\theta_{OAc,Cl}$  vorgegeben war. Die Wiedergabe der experimentellen Löslichkeitsdaten, sowohl der eigenen als auch der Daten aus der Literatur, gelingt durch die Rechnungen unter Zuhilfenahme des PITZER-Modells recht gut. Die Literaturdaten streuen dabei stärker um den Fit als die eigenen Daten. Aufgrund der vorliegenden Datenbasis für die 323.15 K-Isotherme war keine vollständige Beschreibung der Isotherme durch die Rechnungen unter Anwendung des PITZER-Modells möglich. Die Wiedergabe gelingt bis einschließlich des Calclacit-Zweiges. Die daran anschließenden Zweige waren der Berechnung nicht zugänglich.

Unter der weiteren Verwendung von vorhandenen Parametrisierungen für die binären Systeme NaCl/H<sub>2</sub>O und CaCl<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O sowie des ternären Systems CaCl<sub>2</sub>/NaCl/H<sub>2</sub>O kann nun in Verbindung mit der nach dieser Arbeit neu erhaltenen ternären Parametrisierung das interessierende System Ca<sup>2+</sup>/Na<sup>+</sup>/OAc<sup>-</sup>/Cl<sup>-</sup>/H<sub>2</sub>O vollständig hinsichtlich seiner Deliqueszenz, Kristallisations-, Hydratations- sowie Dehydratationseigenschaften beschrieben werden. Damit ist erstmalig die Vorhersage von Temperatur- und Feuchtebedingungen möglich, unter denen Schädigungen an Museumsexponaten bedingt durch Salze als Bestandteile des obengenannten Systems verhindert werden können. Bei der Einhaltung der entsprechenden Umweltbedingungen

hinsichtlich Temperatur und relativer Feuchte bei der Aufbewahrung von Museumsexponaten werden sich aufwendige und teure Restaurationen zur Erhaltung oder gar der Verlust von unwiederbringlichen Kulturgütern vermeiden lassen.

# Summary

One main cause of the deterioration of porous materials are soluble salts present in the pore space. These salts, especially their thermodynamic behaviour, are influenced by the environmental conditions. Changes in temperature and relative humidity (RH) cause crystallisation, dissolution, also called deliquescence, as well as hydration and dehydration. During crystallisation and hydration the porous structure is damaged by mechanical stresses due to growing crystals. This effect is also called salt weathering. Damage is more severe in case of cyclic processes of crystallisation/deliquescence and hydration/dehydration, respectively. For example, artefacts in museum cabinets are damaged by salt weathering. In order to prevent the damage of the porous materials one have to know the climatic conditions, where these cyclic processes are interrupted. That means one have to know the thermodynamic properties of the salts with respect on the influence of temperature and relative humidity on crystallisation, deliquescence, hydration and dehydration. The thermodynamic behaviour of electrolyte solution is successfully described by the ion interaction approach of PITZER since many years. The so called PITZER model is semiempirical, hence, experimental data are required for obtaining the corresponding model parameters. With respect to the salt weathering of museum artefacts there is one particular salt system, Ca<sup>2+</sup>/Na<sup>+</sup>/OAc<sup>-</sup>/Cl<sup>-</sup>/H<sub>2</sub>O, which is of practical interest. Due to the lack of data for an accurate description of the properties of the a.m. electrolyte system by using the PITZER model the determination of such databases is urgently required.

Thus, an appropriate methodology for the measurement of salt solubilities, one type of data which can be used for obtaining the PITZER model parameters, was elaborated. Solubilities were determined in the NaOAc/H<sub>2</sub>O and Ca(OAc)<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O systems at 278.15 K, 298.15 K, 313.15 K, 323.15 K, and 333.15 K, respectively. The measurements for the ternary systems NaOAc/NaCl/H<sub>2</sub>O, Ca(OAc)<sub>2</sub>/NaOAc/H<sub>2</sub>O and Ca(OAc)<sub>2</sub>/CaCl<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O were carried out at 278.15 K, 298.15 K, and 323.15 K. For the determination of the solubility equilibria both, the salt solutions and the corresponding solid phases have to be investigated. Thus, two different procedures were used. The saturated salt solutions were kept at constant temperature. The estimated accuracy in the temperature was approximately 0.05 K. The equipment used for the sampling procedure – e.g. syringes, cannulas, filters – were thermo stated accordingly in order to avoid changes in the equilibrium compositions. By applying sampling after certain time periods it was possible to proof whether the salt solutions reached equilibrium with respect to
the solubility. After the final sampling the relative humidities above the salt solutions were measured. These RH data were used as appropriate conditions for the subsequent investigations of the solid phases by humidity and temperature controlled X-ray diffraction (RHXRD). The solid phases were separated from the saturated salt solutions by filtration under controlled RH in conjunction with thermo stated filtration units. The accuracy in temperature was approximately 0.1 K. Besides RHXRD the method of SCHREINEMAKERS was applied for determining the composition of the solid phases, where necessary.

The concentrations in the saturated solutions were measured by anion exchange chromatography (AEC) and inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP-OES). The trueness of the AEC was increased by using quadratic calibration functions instead of the usually applied linear calibration. The cause of the non-linearity was found as the carbonate contamination of the sodium hydroxide eluents. The carbonate content was estimated as 0.2 to 0.5 mmol/L. In addition, the results of the ion chromatographic determinations were checked by classical titration. With respect to the application of the ICP-OES no matrix effects of the sample solutions were observed. The accuracy of the whole procedure for the determination of the salt solubilities was around  $\pm 5$  %. To judge the trueness of the individual results the ion balances were calculated by measuring both, the anion and the cation concentrations.

The stable solid phases in the NaOAc/ $H_2O$  system were determined as sodium acetate trihydrate and the anhydrous sodium acetate as previously described in the literature. The whole phase diagram was calculated, including the ice curve, the solubility curves of both a.m. solid phases as well as the boiling temperature curve. In comparison with the experimental data the calculated curves are within the experimental errors.

The solubility measurements in the system  $Ca(OAc)_2/H_2O$  are consistent with literature data up to 323.15 K. However, the solubilities at 328.15 K and 333.15 K are significantly lower than literature data, caused by the change of the solid phase from calcium acetate monohydrate to calcium acetate hemi-hydrate. In the literature the existence of a calcium acetate dihydrate is also postulated, which could not be confirmed by the investigations in this work, however. The complete phase diagram as in the case of the NaOAc/H<sub>2</sub>O system was calculated and agreement with the experimental data to within the experimental error was obtained. The transition point for change of the solid phase from the monohydrate to the hemihydrate was calculated as 2.083 mol/kg at 320.15 K. The investigation of the solubilities in the ternary system NaOAc/NaCl/H<sub>2</sub>O at 278.15 K to 323.15 K revealed sodium acetate trihydrate and anhydrous sodium chloride as the stable solid phases. The invariant equilibrium shifts with increasing temperature to decreasing NaCl and increasing NaOAc molalities, respectively. For the parameterisation of the ternary interaction parameters  $\theta_{OAc,Cl}$  and  $\Psi_{OAc,Cl,Na}$  the solubility data from this work were used in conjunction with literature data for activity and osmotic coefficient data. The ternary interaction parameters were obtained by using a least square fitting procedure. For all three isotherms, there is excellent agreement between calculated solubilities and experimental data from this work. Also, the literature data are described accurately by the fit to within their respective uncertainties.

Investigation of the ternary Ca(OAc)<sub>2</sub>/NaOAc/H<sub>2</sub>O system led to the stable solid phases calcium acetate monohydrate, calcium acetate hemi-hydrate, and sodium acetate trihydrate, respectively. The experimental data are in good agreement with the calculated solubilities to within the error of the solubility measurement procedure. Due to the lack of literature data, only solubility data of this work were used for the determination of the ternary interaction parameters. The parameterisation for  $\Psi_{Ca,Na,OAc}$  was done by using an empirical procedure, instead of the least square fitting procedure used for the determination of the ternary parameters of the NaOAc/NaCl/H<sub>2</sub>O system, because the parameter  $\theta_{Ca,Na}$  was already fixed by former investigations.

The third investigated ternary system was Ca(OAc)<sub>2</sub>/CaCl<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O. It is the most complex system due to the existence of double salts. At 278.15 K and 298.15 K calcium acetate monohydrate, calclacite (calcium acetate chloride pentahydrate) and calcium chloride hexahydrate are the stable solid phases. At 323.15 K additional double salts were found, dicalcium acetate calcium chloride pentahydrate and anhydrous calcium acetate chloride, respectively. Instead of calcium acetate monohydrate and calcium acetate hemi-hydrate and calcium chloride dihydrate were present. In analogy to the system Ca(OAc)<sub>2</sub>/NaOAc/H<sub>2</sub>O, the  $\theta_{ij}$  parameter,  $\theta_{OAc,Cl}$ , was fixed from parameterisation of the NaOAc/NaCl/H<sub>2</sub>O system. Hence, the parameter  $\Psi_{Ca,OAc,Cl}$  was determined empirically. In general, the calculated solubilities for all three isotherms are in agreement with the experimental data both, from this work and from the literature. Though the scatter in the literature data is considerably greater. A complete calculation of the isothermal solubility

Together with existing parameterisations for the systems  $NaCl/H_2O$ ,  $CaCl_2/H_2O$  and  $CaCl_2/NaCl/H_2O$ , respectively, the ternary parameterisations of this work allow the calculation of solubility equilibria in the system  $Ca^{2+}/Na^+/OAc^-/Cl^-/H_2O$  including the prediction of crystallisation pathways, deliquescence humidities, and hydration/dehydration equilibria, respectively. This is the first time, that it is possible to predict appropriate ambient conditions of temperature and relative humidity in order to prevent salt damage in porous material such as museum artefacts contaminated with mixtures of acetate, chloride, sodium and calcium ions. In future under controlled temperature and relative humidity conditions expensive restorations and the deterioration or total loss of unique cultural heritage can be avoided.

### 9 Literatur

AGNEW, N. (1981), The corrosion of egg shells by acetic acid vapour, ICCM Bulletin 7, 3-9.

- ALEXANDER, L. E.; KLUG, H. P. (1948), Basic Aspects of X-Ray Absorption in Quantitative Diffraction Analysis of Powder Mixture, *Anal. Chem.* **20**, 886-894.
- ALLMANN, R. (1994), Röntgenpulverdiffraktometrie. Rechnergestützte Auswertung, Phasenanalyse und Strukturbestimmung, *Clausthaler Tektonische Hefte* 29, Verlag Sven von Loga, Köln.
- APELBLAT, A.; KORIN, E. (2001), The vapour pressures of saturated aqueous solutions of magnesium, calcium, nickel and zinc acetates and molar enthalpies of solution of magnesium, calcium, zinc and lead acetates, *J. Chem. Thermodyn.* 33, 113-120.
- APELBLAT, A.; MANZUROLA, E. (1999), Solubilities of magnesium, calcium, barium, cobalt, nickel, copper, and zinc acetates in water from T = (278.15 to 348.15) K, *J. Chem. Thermodyn.* **31**, 1347-1357.
- ARCHER, D. G. (1992), Thermodynamic properties of NaCl + H<sub>2</sub>O system. II. Thermodynamic properties of NaCl (aq), NaCl 2H<sub>2</sub>O (cr), and phase equilibria, *J. Phys. Chem. Ref. Data* 21, 793-821.
- ARCHER, D. G.; WANG, P. (1990), The dielectric constant of water and Debye-Hückel limiting slopes, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **19**, 371-411.
- ARNOLD, A. (1981), Salzmineralien in Mauerwerken, *Schweiz. mineral. petrogr. Mitt.* **61**, 147-166.
- ARNOLD, A.; ZEHNDER, K. (1989), Salt weathering on monuments, in: ZEZZA, F. (Hrsg.), The conservation of monuments in the Mediterranean Basin, *Proceedings of the 1<sup>st</sup> international symposium*, 31-58.
- ARTERNOVA, O. E.; ORLOVA, V. T.; LEPESHKOV, I. N. (1985), The CO(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-M(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O (M = Mg, Ca, Sr, or Ba) Systems at 25 °C, *Russ. J. Inorg. Chem.* **30**, 606-608.
- BALAREV, C.; STOILOVA, D. (1972), Untersuchung der Systeme Kalziumazetat-Zinkazetat-Wasser und Kalziumazetat-Kobaltazetat-Wasser bei 25.0°C, Jahrb. Hoch. Chem. Techn., Burgas 9, 503-510.
- BALAREV, C.; STOILOVA, D. (1976), The Manganese Acetate–Zinc Acetate–Water, Magnesium Acetate–Manganese Acetate–Water, Cadmium Acetate–Magnesium Ace-

tate–Water, and Calcium Acetate–Cadmium Acetate–Water Systems at 25°C, *Russ. J. Inorg. Chem.* **21**, 298-304.

- BALAREV, C.; STOILOVA, D.; DEMIREV, L. (1974), Untersuchung einiger Dreistoffsysteme vom Typ Me(OCOCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>–CH<sub>3</sub>COOH–H<sub>2</sub>O bei 25°C (Me = Ni, Co, Mg, Mn, Ca), Z. *anorg. u. allg. Chem.* **410**, 75-87.
- 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 0.3<sub>5</sub> MPa, *J. Chem. Thermodyn.* **31**, 741-762.
- BALTENSPERGER, U.; NYEKI, S. (1998), Atmospheric aerosols, in: COLBECK, I. (ed.), *Phys. Chem. Prop. Aerosols*, Blackie, London, 280-330.
- BASSETT, H.; BARTON, G. W.; FOSTER, A. R.; PATEMAN, C. R. J. (1933), The Ternary Systems constituted by Mercuric Chloride, Water, and an Alkaline-earth Chloride or Cupric Chloride, J. Chem. Soc. 135, 151-164.
- BASSETT, H.; GORDON, H. A. F.; HENSHALL, J. H. (1937), The Three-component Systems composed of Cobalt Chloride and Water either Calcium, Strontium, or Thorium Chloride, J. Chem. Soc. 139, 971-973.
- BAXTER, G. P.; COOPER, W. C. (1924), The aqueous pressure of hydrated crystals. II. Oxalic acid, sodium sulfate, sodium acetate, sodium carbonate, disodium phosphate, barium chloride, *J. Am. Chem. Soc.* 46, 923-933.
- BECKMANN, E. (1890), Bestimmung von Molekulargewichten nach der Siedemethode, Z. *physik. Chem.* **6**, 437-473.
- BENRATH, A. (1927), Über die Systeme CoCl<sub>2</sub>-MeCl oder MeCl<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O, Z. anorg. u. allg. Chem. 163, 396-404.
- BETRIEBSANLEITUNG DIFFRAKTOMETER D5000 (1989), Bestell-Nr. C79000-M3400-C139-01, Siemens AG, Karlsruhe.
- BETRIEBSANLEITUNG RÖNTGENGENERATOR KRISTALLOFLEX 710/710H (1984), Bestell-Nr. C79000-B3476-C081-06, Siemens AG, Karlsruhe.
- BEYER, R. (2001), Charakterisierung von binären und ternären Elektrolytsystemen mit Anionen organischer Säuren – Wasseraktivitätsmessungen und thermodynamische Modellie-

rung, Dissertation, FB Chemie, Universität Hamburg, *Schriftenreihe Angewandte Analytik* **44**.

- BEYER, R.; STEIGER, M. (2002), Vapour pressure measurements and thermodynamic properties of aqueous solutions of sodium acetate, *J. Chem. Thermodyn.* **34**, 1057-1071.
- BLOCK, J.; WATERS, O. B. Jr. (1968), The CaSO<sub>4</sub>-Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O System at 25° to 100° C,
   *J. Chem. Eng. Data* 13, 336-344.
- BOGARDUS, H. F.; LYNCH, C. C. (1943), The ternary systems Barium Chloride-Dioxine-Water and Calcium Chloride-Dioxine-Water, J. Phys. Chem. 47, 650-654.
- BONNER, O. D. (1988), Osmotic and Activity Coefficients of the Sodium Salts of Formic, Acetic and Propionic Acids, J. Solution Chem. 17, 999-1002.
- BRINKMANN, T.; SPECHT, C. H.; FRIMMEL, F. H. (2002), Non-linear calibration functions in ion chromatography with suppressed conductivity detection using hydroxide eluents, *J. Chromatogr. A* 957, 99-109.
- BRÖNSTED, J. N. (1913), Studien zur chemischen Affinität. VIII. Kristallinische Umwandlungen der Alkalisalze, Z. physik. Chem. 82, 621-640.
- BROUL, M.; NÝVLT, J.; SÖHNEL, O. (1981), Solubility in Inorganic Two-Component Systems, Physical Science Data Vol. 6, Engl. Übersetzung der 1. Ausg. (1979), Elsevier, Amsterdam.
- BURY, C. R.; DAVIES, E. R. H. (1933), The System Magnesium Chloride-Lime-Water, J. Chem. Soc. 135, 701-705.
- BYNE, St. G. (1899), The corrosion of shells in cabinets, J. Conchology 9, 172-178.
- CALAME, P. (1898), Über die Dissociation mehrwertiger Salze, Z. physik. Chem. 27, 401-420.
- CALIAMANIS, A.; McCORMICK, M. J.; CARPENTER, P. D. (1997), Conductometric Detection of Anions of Weak Acids in Chemically Suppressed Ion Chromatography, *Anal. Chem.* 69, 3272-3276.
- CALIAMANIS, A.; McCORMICK, M. J.; CARPENTER, P. D. (1999), Conductometric Detection of Anions of Weak Acids in Chemically Suppressed Ion Chromatography: Critical Point Concentration, *Anal. Chem.* **71**, 741-746.
- CAROTENUTO, A.; DELL'ISOLA, M.; VIGO, P. (1995), A comparison between the metrological performances of humidity sensors, *Trans. Inst. MC* **17**, 16-26.

- CHAMBERS, V. J.; FRAZER, J. C. W. (1900), On a minimum in the molecular lowering of the freezing-point of water, produced by certain acids and salts, *Am. Chem. J.* 23, 512-520.
- CHAN, C. K.; Ha, Z.; CHOI, M. Y. (2000), Study of water activities of aerosols of mixtures of sodium and magnesium salts, *Atmos. Environ.* **34**, 4795-4803.
- CHEBBI, A.; CARLIER, P. (1996), Carboxylic acids in the troposphere, occurrence, sources, and sinks: a review, *Atmos. Environ.* **30**, 4233-4249.
- CHRETIEN, A. (1929), Étude du Système Quarternaire. Eau, Nitrate de Sodium, Chlorure de Sodium, sulfate de sodium, *Ann. Chim.* **12**, 9-155.
- CHRISTOV, C. (2000), Thermodynamic study of the Na–Cu–Cl–SO<sub>4</sub>–H<sub>2</sub>O system at the temperature 298.15 K, *J. Chem. Thermodyn.* **32**, 285-295.
- CORRENS, C. W.; STEINBORN, W. (1939), Experimente zur Messung und Erklärung der sog. Kristallisationskraft, Z. Krist. A 101, 117-133.
- COVINGTON, A. K.; ROBINSON, R. A.; SARBAR, M. (1978), Determination of Carbonate in the Presence of Hydroxide Part I. Analysis of First-derivative Potentiometric Curves, *Anal. Chim. Acta* 100, 367-374.
- CRUMP, B.; HOQ, M. F.; INDU, B.; ERNST, W. R. (1995), Solubility and Density of Chloric Acid + Sodium Chlorate Solutions, *J. Chem. Eng. Data* **40**, 1106-1110.
- DIONEX INSTALLATION INSTRUCTIONS (1997), IONPAC AG 10 Guard Column and IONPAC AS 10 Analytical Column, Document No. 034519, Dionex Corporation, Sunnyvale, CA, S. 20.
- DORN, J. (1997), Aufbau und Optimierung eines Verfahrens zur isothermen Bestimmung von Salzlöslichkeiten, Diplomarbeit, Inst. für Anorg. u. Angew. Chemie, Universität Hamburg, unveröffentlicht.
- DOURY-BERTHOD, M.; GIAMPAOLI, P.; PITSCH, H.; SELLA, C.; POITRENAUD, C. (1985), Theoretical Approach of Dual-Column Ion Chromatography, *Anal. Chem.* 57, 2257-2263.
- DUNN, L. J.; PHILIP, J. C. (1934), Acid Salts in Systems of the Type Monobasic Acid–Alkaline-earth Salt–Water, J. Chem. Soc. 136, 658-666.
- DUNNINGHAM, A. C. (1912), An Exact Investigation of the Three Component System: Sodium Oxide, Acetic Anhydride, Water, J. Chem. Soc. 101, 431-444.

- EHRET, W. F. (1932), Ternary Systems: CaCl<sub>2</sub>-Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O (25°), CaCl<sub>2</sub>-Ca(ClO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O (25°), SrCl<sub>2</sub>-Sr(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O (25°), KNO<sub>3</sub>-Pb(NO<sub>3</sub>)-H<sub>2</sub>O (0°), J. Am. Chem. Soc. 54, 3126-3134.
- ERLENMEYER, H. (1927), Über das Klettern von Krystallen, Helv. Chim. Acta 10, 896-900.
- ESTESO, M. A.; HERNÁNDEZ-LUIS, F. F.; FERNÁNDEZ-MÉRIDA, L.; GONZALÉZ-DIAZ, O. M. (1990), Activity coefficients in mixed-electrolyte solutions at 25 °C: NaCl + Na-Acetate + H<sub>2</sub>O and NaCl + Na-Propionate + H<sub>2</sub>O systems, *J. Chem. Res. M*, 1855-1877.
- EVANS, I. S. (1970), Salt crystallization and rock weathering: a review, *Rev. Géomorph. dyn.* **4**, 153-177.
- EWING, M. B.; LILLEY, T. H.; OLOFSSON, G. M.; RÄTZSCH, M. T.; SOMSEN, G. (1995), IUPAC: A Report of IUPAC Commission I.2 on Thermodynamics – Standard quantities in chemical thermodynamics. Fugacities, activities, and the equilibrium constants for pure and mixed phases, *J. Chem. Thermodyn.* 27, 1-16.
- FITZHUGH, E. W.; GETTENS, R. J. (1971), Calclacite and Other Efflorescent Salts on Objects Stored in Wood Museum Cases, in: BRILL, R. H. (ed.), Science and Archaeology, MIT Press, Cambridge, 91-102.
- FLEISCHMANN, W.; MERSMANN, A. (1984), Solubility, Density, and Viscosity for Sodium Sulfate–Methanol-Water Systems at 40 °C, *J. Chem. Eng. Data* **29**, 452-456.
- FRANTZ, J. D.; POPP, R. K.; BOCTOR, N. Z. (1981), Mineral-solution equilibria-V. Solubilities of rock-forming minerals in supercritical fluids, *Geochim. Cosmochim. Acta* 45, 69-77.
- FUNK, W.; DAMMANN, V.; DONNOVERT, G. (1995), Quality Assurance in Analytical Chemistry, VCH, Weinheim.
- GELLERT, W.; KÜSTNER, H.; HELLWICH, M.; KÄSTNER, H. (Hrsg.) (1965), Kleine Enyklopädie Mathematik, Pfalz Verlag, Basel, S. 112.
- GERÄTEHANDBUCH PLASMA II (1988), Druckschrift B33901, Perkin Elmer, Überlingen.
- 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.

- GIBSON, L. T.; COOKSEY, B. G.; LITTLEJOHN, D.; TENNENT, N. H. (1997), Characterisation of an unusual crystalline efflorescence on an Egyptian limestone relief, *Anal. Chim. Acta* 337, 151-164.
- GIBSON, L. T.; COOKSEY, B. G.; LITTLEJOHN, D.; TENNENT, N. H. (1997), Investigation of the composition of a unique efflorescence on calcareous museum artifacts, *Anal. Chim. Acta* 337, 253-264.
- GMELIN (1957), Das System CaCl<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O, Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie, Band 28, Calcium, Teil B, Lieferung 2, 8. Auflage, Verlag Chemie, Weinheim, S.454-463.
- GMELIN (1970), Systeme mit NaCH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>, Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie, Ergänzungsband 21, Natrium, Lieferung 5, 8. Auflage, Verlag Chemie, Weinheim, S.1974.
- 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. A. Phys. Chem. 81A, 89-96.
- GUTHRIE, F. (1876), On Salt Solutions and Attached Water, Phil. Mag. [5] 2, 211-215.
- GUTHRIE, F. (1878), On Salt Solutions and Attached Water, Phil. Mag. [5] 6, 35-44.
- HA, Z.; CHOY, L.; CHAN, C. K. (2000), Study of water activities of supersaturated aerosols of sodium and ammonium salts, *J. Geophys. Res.* **105**, 11699-11709.
- HADDAD, P.; JACKSON, P. E. (1990), Ion Chromatography Principles and Applications, Elsevier, Amsterdam, S. 279.
- HARVIE, C. E.; WEARE, J. H. (1980), The prediction of mineral solubilities in natural waters: the Na-K-Mg-Ca-Cl-SO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O system from zero to high concentration at 25° C, *Geochim. Cosmochim. Acta* **44**, 981-997.
- HENSTOCK, H. (1933), Calcium Acetate Gels, Trans. Faraday Soc. 29, 1101-1107.
- HERNÁNDEZ-LUIS, F.; FERNÁNDEZ-MÉRIDA, L.; GALLEGUILLOS, H.; ESTESO, M. A.; OOI, K. S.; KHOO, S. K.; LIM, T. K. (1995), Activity coefficients in quarternary electrolytic systems: NaCl + NaFormate + NaAcetate + H<sub>2</sub>O, NaCl + NaFormate + NaPropionate + H<sub>2</sub>O and NaBr + NaFormate + NaAcetate + H<sub>2</sub>O, *Fluid Phase Equil.* 109, 139-156.

- HUANG, Y.; MOU, S.-F.; LIU, K.-N. (1999), Conductimetric detection of anions of very weak acids by incomplete suppressed ion chromatography, *J. Chromatogr.*, *A* **832**, 141-148.
- HURST, V. J.; SCHROEDER, P. A.; STYRON, R. W. (1997), Accurate quantification of quartz and other phases by powder X-ray diffractometry, *Anal. Chim. Acta* **337**, 233-252.
- IUPAC (1994), Atomic Weights of the Elements 1993, Pure Appl. Chem. 66, 2423-2444.
- IUPAC (2001), Atomic Weights of the Elements 1999, Pure Appl. Chem. 73, 667-683.
- JÄNECKE, E. (1911), Über die Bildung von Konversionssalpeter vom Standpunkt der Phasenlehre, Z. anorg. Chem 71, 1-18.
- JANDER, G.; JAHR, K. F. (2001), Maßanalyse: Theorie und Praxis der Titrationen mit chemischen und physikalischen Indikationen, de Gruyter, Berlin.
- JCPDS-ICDD (1989), Joint Committee on Powder Diffraction Standards International Centre for Diffraction Data, Swarthmore, Pa, USA.
- JENKINS, R.; SNYDER, R. L. (1996), Introduction to X-ray Powder Diffractometry, Wiley & Sons, New York.
- KIM, H.-T., FREDERICK, W. J. (1988), Evaluation of Pitzer Ion Interaction Parameters of Aqueous Mixed Electrolyte Solutions at 25 °C. 2. Ternary Mixing Parameters, J. Chem. Eng. Data 33, 278-283.
- KLAUE, B.; DANNECKER, W. (1994), Humidity dependent X-ray diffraction A new way to investigate deliquescence properties of hygroscopic salts in ambient aerosol samples, J. Aerosol Sci. 25, S297-S298.
- KLOTZ, I. M.; ROSENBERG, R. M. (1972), Chemical Thermodynamics, 3<sup>rd</sup> ed., Benjamin-Cummings, Menlo Park, CA.
- KLUG, H. P.; ALEXANDER, L.E. (1974), X-Ray Diffraction Procedures for Polycrystalline and Amorphous Materials, Wiley & Sons, New York.
- KONIGSBERGER, E.; ERIKSSON, G. (1999), Simulation of industrial processes involving concentrated aqueous solutions, *J. Solution Chem.* **28**, 721-730.
- KRASNICKI, E. (1887), Löslichkeitsbestimmung der Kalk- und Barytsalze, der Ameisensäure, Essigsäure und Propionsäure, *Monatshefte Chem.* **8**, 595-606.
- LANDSBERGER, W. (1898), Ein neues Verfahren der Molekelgewichtsbestimmung nach der Siedemethode, Z. anorg. Chem 17, 422-454.

- LEGRAND, M. (1836), Bestimmung der Variationen der Löslichkeit mehrerer Salze, und über ihren Einfluss auf den Siedepunkt der Auflösung, *Liebigs Ann. Chem. (Ann. Pharm.)* 17, 29-37.
- LI, X.-S.; ZHANG, C.-D.; WU, H.-J.; LIU, J.-R.; ZHANG, T. (1999), Solubility in the Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> + NaHCO<sub>3</sub> + Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + NaCl + H<sub>2</sub>O System and Its Subsystems at 150 °C, *J. Chem. Eng. Data* 44, 813-819.
- LIDE, D. R. (Hrsg.) (1998-1999), CRC Handbook of Chemistry and Physics, CRC Press, Boca Reton, S. 8-44/8-45.
- LINNOW, K. (2000), Untersuchung des quarternären Systems Ca(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>–CaCl<sub>2</sub>– Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>–H<sub>2</sub>O mittels feuchtekontrollierter Röntgendiffraktometrie und Ionenchromatographie, Diplomarbeit, Inst. für Anorg. u. Angew. Chemie, Universität Hamburg.
- LÓPEZ-DELGADO, A.; BASTIDAS, J. M.; ALONSO, M. P.; LÓPEZ, F. A. (1997), Influence of acetic and formic vapours on patinated artistic bronze, *J. Mater. Sci. Lett.* **16**, 776-779.
- LUCY, C. A. (1998), What are the unanswered (and unasked) questions in ion analysis?, *J. Chromatogr. A* **804**, 3-15.
- LUMSDEN, J. S. (1902), Solubilities of the Calcium Salts of the Acids of the Acetic Series, *J. Chem. Soc.* **81**, 350-362.
- MANDEL. J. (1964), The Statistical Analysis of Experimental Data, Interscience Publishers, New York.
- MANOHAR, S.; ANANTHASWAMY, J. (1991), Activity coefficients of NaCl in NaCl-NaOAc-H<sub>2</sub>O at 25, 35, and 45°C, *Can. J. Chem.* **69**, 111-115.
- MANSCH, R.; BOCK, E. (1998), Biodeterioration of natural stone with spezial reference to nitrifying bacteria, *Biodegrad.* **9**, 47-64.
- MANUAL OED-MEASUREMENTSYSTEM (1989), Siemens, Karlsruhe.
- McBAIN, J. W.; LAING, M. E.; TITLEY, A. F. (1919), Colloidal Electrolytes: Soap Solutions as a Type, J. Chem. Soc. 115, 1279-1300.
- MEYBERG, F.-B. (1986), Anwendung der Atomemissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma zur Elementbestimmung in umweltrelevanten Proben, Dissertation, FB Chemie, Universität Hamburg, *Schriftenreihe Angewandte Analytik* **5**.

- MEYERS, R. A. (Hrsg.) (2000), Encyclopedia of Analytical Chemistry Applications, Theory and Instrumentation, Volume 11, Wiley-VCH, Weinheim.
- MIDGLEY, D.; PARKER, R. L. (1989), Non-Linearity of Calibration in the Determination of Anions by Ion-Chromatography with Suppressed Conductivity Detection, *Talanta* 36, 1277-1283.
- MILLER, W. L. (1908), Indirect Analysis by Means of the Dilatometer: The "Lower Hydrate" of Sodium Acetate, *J. Phys. Chem.* **12**, 649-654.
- MONTASER, A.; GOLIGHTLY, D. W. (1995), Inductively Coupled Plasmas in Analytical Atomic Spectrometry, VCH, Weinheim.
- MORGEN, R. A.; WALKER, JR., R. D. (1945), The System Sodium Acetate-Sodium Hydroxide-Water, *Indust. Eng. Chem.* **37**, 1186-1188.
- MORTENSEN, H. (1933), Die "Salzsprengung" und ihre Bedeutung für die regional-klimatische Gliederung der Wüsten, *Petermanns geograph. Mitt.* **79**, 130-135.
- PALACHE, C.; BERMAN, H.; FRONDEL, C. (1951), The System of Mineralogy, John Wiley, New York, Vol. II, S.1107.
- PANZER, J. (1962), Nature of Calcium Acetate, J. Chem. Eng. Data 7, 140-142.
- PARRISH, W.; HUANG, T. C. (1983), Accuracy and Precision of Intensities in X-ray Polycristalline Diffraction, *Adv. X-ray Anal.* **26**, 35-44.
- PELLING, A. J.; ROBERTSON, J. B. (1924), The reciprocal salt-pair,  $2NaCl + Ca(NO_3)_2 \Rightarrow 2NaNO_3 + CaCl_2$ , S. African J. Sci. 21, 196-205.
- PENG, C.; CHAN, C. K. (2001), The water cycles of water-soluble organic salts of atmospheric importance, *Atmos. Environ.* **35**, 1183-1192.
- PERIODENSYSTEM DER ELEMENTE (1988), VCH, Weinheim.
- PERRIN, D. D. (1969), Dissociation Constants of Inorganic Acids and Bases in Aqueous Solution, Butterworths, London, S. 168, 184, 200, 202.
- 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. Solution Chem.* **4**, 249-265.
- PITZER, K. S. (1977), Electrolyte Theory–Improvements since Debye and Hückel, Acc. Chem. Res. 10, 371-377.

- PITZER, K. S. (1991), Ion Interaction Approach: Theory and Data Correlation, in: PITZER,K. S. (Ed.), *Activity Coefficients in Electrolyte Solutions*, CRC Press, Boca Raton, 75-153.
- PLAKE, E. (1935), Siedepunktserhöhungen von wässerigen Lösungen starker Elektrolyte, Z. *physik. Chem.* A172, 113-128.
- POTTER, R. W., II; BABCOCK, R. S.; BROWN, D. L. (1977), A New Method for Determining the Solubility of Salts in Aqueous Solutions at Elevated Temperatures, *J. Res. U.S. Geol. Surv.* 5, 389-395.
- PRICE, C. (ed.) (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 no. 11.
- PRICE, C.; BRIMBLECOMBE, P. (1994), Preventing salt damage in porous materials, in: *Preventive Conservation: Practice, Theory and Research*. International Institute for Conservation, 90-93.
- RARD, J. A.; PLATFORD, R. F. (1991), Experimental Methods: Isopiestic, in: PITZER, K.S. (Ed.), *Activity Coefficients in Electrolyte Solutions*, CRC Press, Boca Raton, 210-277.
- RAUPENSTRAUCH, G. A. (1885), Über die Bestimmung der Löslichkeit einiger Salze in Wasser bei verschiedenen Temperaturen, *Monatshefte Chem.* **6**, 563-591.
- REINDERS, W. (1915), Die reziproken Salzpaare KCl + NaNO<sub>3</sub> ⇒ KNO<sub>3</sub> + NaCl und die Bereitung von Konversionssalpeter, *Z. anorg. Chem* **93**, 202-212.
- ROOZEBOOM, H. W. B. (1889), Experimentelle und theoretische Studien über die Gleichgewichtsbedingungen zwischen festen und flüssigen Verbindungen von Wasser mit Salzen, besonders mit dem Chlorcalcium, Z. physik. Chem. 4, 31-65.
- RÜDORFF, F. (1872), Ueber das Gefrieren der Salzlösungen, Ann. Phys. Chem. 145, 599-622.
- SACHS, L. (1978), Angewandte Statistik, Springer Verlag, Berlin.
- SAURY, C.; BOISTELLE, R.; DALEMAT, F.; BRUGGEMAN, J. (1993), Solubilities of Calcium Acetates in the Temperature Range 0-100 °C, *J. Chem. Eng. Data* **38**, 56-59.
- 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.
- SCHEFFERS, G. (1958), Lehrbuch der Mathematik, Walter de Gruyter, Berlin, S. 108-123.

- SCHIAVON, G. (1902), Sulla solubilità dell' acetato sodico nell' acqua e nell' alcool, *Gazz*. *Chim. Ital.* **32**, 532-535.
- SCHLAMP, A. (1894), Zur Dissociationstheorie der Lösungen, Z. physik. Chem. 14, 272-285.
- SCHREINEMAKERS, F. A. H. (1893), Graphische Ableitungen aus den Lösungs-Isothermen eines Doppelsalzes und seiner Komponenten und mögliche Formen der Umwandlungskurve, Z. physik. Chem. 11, 75-109.
- SCHREINEMAKERS, F. A. H. (1906), Die Alkalichromate, Z. physik. Chem. 55, 71-98.
- SCHREINEMAKERS, F. A. H.; FIGEE, T. (1911), Het Stelsel: Water=Calciumchloride= Calciumhydroxyde bij 25°, *Chem. Weekbl.* **8**, 683-688.
- SCHRENK, W. G. (1975), Analytical Atomic Spectroscopy, Plenum Press, New York, Chapter 9.
- SCOTT, A. F.; FRAZIER, W. R. (1927), The solubilities and densities of saturated solutions of sodium and potassium halides at 25°, *J. Phys. Chem.* **31**, 459-463.
- SHAFFER, L. H. (1967), Solubility of Gypsum in Sea Water and Sea Water Concentrates at Temperatures from Ambient to 65° C, *J. Chem. Eng. Data* **12**, 183-189.
- SIDGWICK, N. V.; GENTLE, J. A. H. R. (1922), The Solubilities of the Alkali Formates and Acetates in Water, *J. Chem. Soc.* **121**, 1837-1843.
- SILCOCK, H. L. (1979), Solubilities of Inorganic and Organic Compounds, Vol. 3: Ternary and multicomponent systems of inorganic substances, Pergamon Press, Oxford.
- SMALL, H.; LIU, Y.; AVDALOVIC, N. (1998), Electrically Polarized Ion-Exchange Beds in Ion Chromatography: Eluent Generation and Recycling, *Anal. Chem.* 70, 3629-3635.
- SMALL, H.; STEVENS, T. S.; BAUMAN, W. C. (1975), Novel Ion Exchange Chromatographic Method Using Conductimetric Detection, *Anal. Chem.* 47, 1801-1809.
- SMITH, D. K. (1992), Particle Statistics and Whole-Pattern Methods in Quantitative X-ray Powder Diffraction Analysis, *Adv. X-ray Anal.* **35A**, 1-15.
- 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.
- SPERLING, M. (1986), Optimierung der Anregungsbedingungen in einem induktiv gekoppelten Plasma für die Atomemissionsspektrometrie, Dissertation, FB Chemie, Universität Hamburg, *Schriftenreihe Angewandte Analytik* **4**.

- STEIGER, M. (2000), Total Volumes of Crystalline Solids and Salt Solutions, 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* no. 11, 53-63.
- STEIGER, M. (2003), Salts and Crusts, in: BRIMBLECOMBE, P. (ed.), *Air pollution Reviews*, Imperial College Press, Vol. IV.
- STEIGER, M.; BEYER, R.; DORN, J. (2000), A Thermodynamic Model of Na<sup>+</sup>-Ca<sup>2+</sup>-Cl<sup>-</sup> CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>-H<sub>2</sub>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* no. 11, 53-63.
- STEIGER, M.; DANNECKER, W. (1995), Hygroskopische Eigenschaften und Kristallisationsverhalten von Salzgemischen, in: SNETHLAGE, R. (Hrsg.), Jahresberichte aus dem Forschungsprogramm Steinzerfall-Steinkonservierung Band 5 – 1993, Ernst & Sohn, Berlin, 115-128.
- STENIUS, P. (1973), Association Equilibria and Micelle Formation of Fatty Acid Sodium salts. II. An Investigation of Straight-chain Salts by Vapour Pressure Osmometry, *Acta Chem. Scand.* 27, 3435-3451.
- STEPHEN, H.; STEPHEN, T. (1963), Solubilities of inorganic and organic compounds, Vol. 1. Binary Systems, Pergamon Press, Oxford.
- STOILOVA, D.; STANEVA, D. (1987), Synthesis and Characterisation of some Acetate–Chloride Complexes of Calcium, *Bulg. Acad. Sci. Chem. Commun.* **20**, 285-290.
- STOILOVA, D.; VASSILEVA, V. (1979), Physicochemical Analysis of Ternary Systems of Cu, Cd, and Ca Acetates, *Bulg. Acad. Sci. Chem. Commun.* **12**, 562-569.
- TARTARI, G. A.; MARCHETTO, A.; MOSELLO, R. (1995), Precision and linearità of inorganic analyses by ion chromatography, *J. Chromatogr. A* **706**, 21-29.
- TAYLOR, A. E. (1896/1897), Precipitation of salts, J. Phys. Chem. 1, 718-733.
- TÉTREAULT, J; SIROIS, J; STAMATOPOULOU, E. (1998), Studies of lead corrosion in acetic acid environments, *Stud. Conserv.* **43**, 17-32.
- TIAN, Z. W.; HU, R. Z.; LIN, H. S.; HU, W. L. (1988), Effect of Suppression Efficiency on Sensitivity in Ion Chromatography, J. Chromatogr. 439, 151-157.

- TOOFAN, M.; STILLIAN, J. R.; POHL, C. A.; JACKSON, P. E. (1997), Preconcentration determination of inorganic anions and organic acids in power plant waters. Separation optimization through control of column capacity and selectivity, *J. Chromatogr. A* 761, 163-168.
- TRYPUC, M.; LYJAK, G. (2000), Solubility Investigations in the NH<sub>4</sub>Cl + NaVO<sub>3</sub> + NH<sub>4</sub>VO<sub>3</sub> + NaCl + H<sub>2</sub>O System at 303 K, *J. Chem. Eng. Data* **45**, 872-875.
- USERS MANUAL PLASMA 1000/2000 (1993), Dok. No. 0993-8475, Perkin Elmer, Überlingen.
- VAN OS, M. J.; SLANINA, J.; DE LIGNY, C. L. ; AGTERDENBOS, J. (1984), Linear Calibration in Ion Chromatography by Calculating Total Amounts of Sample from Measured Conductivity Data, *Anal. Chim. Acta* **156**, 169-180.
- VAN TASSEL, R. (1958), On the crystallography of calclacite, Ca(CH<sub>3</sub>COO)Cl · 5 H<sub>2</sub>O, *Acta Cryst.* **11**, 745-746.
- WALTER-LÉVY, L.; PERRIER, J. (1958), Contribution à l'étude des acétates de calcium, *C.R. Acad. Sci. Paris* **246**, 1553-1556.
- WEISS, J. (2001), Ionenchromatographie, Wiley-VCH, Weinheim.
- WHEELER, G. S.; WYPYSKI, M. T. (1993), An unusual efflorescence on Greek ceramics, *Stud. Conserv.* 38, 55-62.
- WU, C.-K.; YANG, Y. (1957), Phase diagram of NaCl-NaOAc-H<sub>2</sub>O system at 20 °C, *Fu-Tan Hsueh Pao, Tzu Jan K'o Hsueh*, 217-224.
- ZEHNDER, K.; ARNOLD, A. (1984), Stone damage due to formate salts, *Stud. Conserv.* **29**, 32-34.
- ZEUNERT, A. (2000), Feuchtekontrollierte Röntgendiffraktometrie Entwicklung und Anwendung zur Untersuchung verwitterungsrelevanter Salze und Salzsysteme –, Dissertation, FB Chemie, Universität Hamburg, Schriftenreihe Angewandte Analytik 39.
- ZLATEVA, I.; SPASOVA, M. (1983), Study of the Equilibrium in the  $M(CH_3COO)_2-CH_3OH-H_2O$  System (M = Mg<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Ba<sup>2+</sup>) at 25 °C, Z. anorg. u. allg. Chem. **497**, 229-238.

10	Anhang
----	--------

I.	Verwendete Gefahrstoffe	A2
II.	Molmassen sowie Massenanteile des Wassers in Hydratsalzen	A2
III.	DEBYE-HÜCKEL-Koeffizient	A3
IV.	Daten der Löslichkeitspolythermen des Systems NaOAc/H <sub>2</sub> O	A3
V.	Daten der Löslichkeitspolythermen des Systems Ca(OAc) <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> O	A6
VI.	Daten der Isothermen des Systems NaOAc/NaCl/H <sub>2</sub> O	<b>A8</b>
VII.	Daten der Isothermen des Systems Ca(OAc) <sub>2</sub> /NaOAc/H <sub>2</sub> O A	.15
VIII	.Daten der Isothermen des Systems Ca(OAc) <sub>2</sub> /CaCl <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> O A	22

# I. Verwendete Gefahrstoffe

Calciumchlorid-Dihydrat	reizend; R 36, S 22-24	MERCK
Kaliumnitrat	brandfördernd; R 8, S 16-41	MERCK
Natriumcarbonat	reizend; R 36, S 22-26	MERCK
Natriumhydroxid-Plätzchen	ätzend; R 35, S 26-37/39-45	MERCK
Natriumoxalat	gesundheitsschädlich; R 21/22, S 24/25	MERCK
Calcium-Standardlösung, 1 g/L	reizend; R 36/38, S 26	MERCK
Salpetersäure 65 %	ätzend; R 35, S 23.2-26-36/37/39-45	MERCK

## II. Molmassen sowie Massenanteile des Wassers in Hydratsalzen

**Tab. A1** Atommassen der Elemente, molare Massen von Wasser, Ionen und Salzen basierend auf der Grundlage der Atommassen nach IUPAC (1994)<sup>a</sup> sowie die prozentualen Massenanteile von Wasser in hydratisierten Salzen; Molare Massen der Verbindungen auf vier Nachkommastellen gerundet.

Spezies	Molare Masse (g/mol)	Massenant (Gew.	eile Salz -%)	Massenanteile Wasser (Gew%)
Acetat	59.0446	-		-
Calcium	40.078	-		-
Calciumacetat	158.1672	-		-
Calciumacetat-Dihydrat	194.1978	81.4	5	18.55
Calciumacetat-Hemihydrat	167.1749	94.6	51	5.39
Calciumacetat-Monohydrat	176.1825	89.7	7	10.23
Calciumchlorid	110.9834	-		-
Calciumchlorid-Dihydrat (Sinjarit)	147.0140	147.0140 75.49		24.51
Calciumchlorid-Hexahydrat	219.0751	50.66		49.34
Calciumchlorid-Tetrahydrat	183.0445	60.63		39.37
		$Ca(OAc)_2$	CaCl <sub>2</sub>	
Calciumacetatchlorid	134.5753	58.765	41.235	0
Calciumacetatchlorid- Pentahydrat (Calclacit)	224.6517	35.20	24.70	40.10
Dicalciumacetat- Calciumchlorid-Pentahydrat	517.3943	61.14	21.45	17.41
Chlorid	35.4527	-		-
Kohlenstoff	12.011	-		-
Natrium	22.989768	-		-
Natriumacetat	82.0344	-		-
Natriumacetat-Trihydrat	136.0802	60.28		39.72
Natriumcarbonat	105.9887	-		-
Natriumchlorid (Halit)	58.4425	-		-
Natriumhydroxid	39.9971	-		-

Spezies	Molare Masse (g/mol)	Massenanteile Salz (Gew%)	Massenanteile Wasser (Gew%)
Sauerstoff	15.9994	-	-
Wasser	18.0153	-	-
Wasserstoff	1.00794	-	-

Tab. A1 (FORTSETZUNG)

<sup>a</sup> Die Atomgewichte nach IUPAC (2001) weichen bez. der hier angegebenen Elemente nicht signifikant von den in dieser Arbeit verwendeten ab, so dass auf eine Einarbeitung dieser Daten verzichtet wurde.

## III. DEBYE-HÜCKEL-Koeffizient

Die folgende Gleichung für  $A_{\phi}$  ist gültig für 238–473 K und 0.01 MPa bzw. bei dem entsprechend höheren Sättigungsdampfdruck (vgl. BEYER, 2001).

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

 $a_{1} = -0.8176532151$   $a_{2} = -0.8685275541$   $a_{3} = 19250.991343$   $a_{4} = 0.005251284381$   $a_{5} = -7.149396961 \cdot 10^{-6}$   $a_{6} = 9.338558897 \cdot 10^{-12}$ 

#### IV. Daten der Löslichkeitspolythermen des Systems NaOAc/H<sub>2</sub>O

TNAc2

TNAc3

Tab. AZ Elliwaa	igen im System	NaOAC/H <sub>2</sub> O
Ansatz	Einwaa	igen (g)
	NaOAc	H <sub>2</sub> O
NAcCl14	42.750	99.754
NAcCl6	59.321	99.765
TNAc1	67.728	99.777
NAcCl24	86.336	99.742

114.771

143.460

99.754

99.777

Tab. A2 Einwaagen im System NaOAc/H<sub>2</sub>O

Ansatz	Probe	Konzentra	ation (g/L)	Masse Probaläsung (g)	Molalität	Ionenbilanz <i>IB</i>
		$c_{\mathrm{Na}^+}$	COAc <sup>-</sup>	Probelosung (g) WProbelösung	(MOI/Kg) <i>m</i> <sub>NaOAc</sub>	(%0)
	NAC1401A	10.07	25.48	6.2852	4.882	+1.6
	NAC1401B	10.25	26.27	6.5012	4.770	+0.2
	NAC1402A	10.08	26.34	6.4690	4.692	-1.8
	NAC1402B	10.00	25.85	6.4211	4.693	-0.6
NACC114	NAC1403A	8.450	21.82	5.4151	4.702	-0.5
	NAC1403B	8.713	22.47	5.5703	4.719	-0.4
	NAC1404A	9.300	24.05	5.9189	4.748	-0.7
	NAC1404B	8.409	21.76	5.3894	4.702	-0.8
	NAC6001A	11.39	29.44	6.0307	6.194	-0.7
	NAC6001B	13.12	33.76	6.9359	6.211	-0.2
	NAC6002A	11.41	29.18	5.9725	6.300	+0.4
	NAC6002B	10.83	27.87	5.7123	6.234	-0.2
NAcC16	NAC6003A	8.815	22.70	4.6483	6.234	-0.3
	NAC6003B	11.35	29.38	6.0269	6.165	-0.8
	NAC6004A	13.09	33.96	6.9448	6.174	-1.0
	NAC6004B	11.61	30.02	6.1407	6.202	-0.7
	TNA1001A	12.26	30.32	5.6339	7.738	+3.8
	TNA1001B	13.74	35.25	6.3797	7.607	+0.1
	TNA1002A	13.07	32.35	6.0621	7.624	+3.7
	TNA1002B	14.26	36.51	6.5317	7.776	+0.3
INACI	TNA1003A	12.48	31.17	5.7354	7.739	+2.8
	TNA1003B	14.59	35.05	6.7797	7.598	+6.7
	TNA1004A	13.08	29.52	5.9602	7.842	+12.9
	TNA1004B	14.09	34.12	6.4848	7.716	+5.9
	NAC2401A	17.31	44.24	6.6594	10.546	+0.5
	NAC2401B	14.89	38.17	5.7308	10.532	+0.2
	NAC2402A	17.19	43.76	6.5876	10.623	+0.9
	NAC2402B	15.81	39.81	6.0288	10.719	+2.0
NACCI24	NAC2403A	16.13	40.61	6.1347	10.774	+2.0
	NAC2403B	16.79	42.48	6.3848	10.774	+1.5
	NAC2404A	16.56	41.67	6.3241	10.684	+2.0
	NAC2404B	15.44	38.65	5.8604	10.806	+2.5
	TNA2001A	8.061	19.72	2.7967	12.905	+4.9
	TNA2001B	13.13	33.75	4.6396	12.434	-0.1
	TNA2002A	18.08	46.75	6.3617	12.535	-0.7
	TNA2002B	17.32	44.34	6.0741	12.628	+0.3
INAc2	TNA2003A	16.22	42.15	5.7193	12.492	-1.1
	TNA2003B	17.96	47.80	6.3778	12.304	-3.6
	TNA2004A	18.41	48.21	6.5100	12.416	-1.9
	TNA2004R	18.03	47 50	63/12	12 550	_2 5

**Tab. A3** Ergebnisse der Löslichkeitsbestimmungen für die einzelnen Proben des Systems NaOAc/H<sub>2</sub>O; Berechnung der Molalitäten  $m_{Salz}$  siehe Kap. 5.2, Berechnung der Ionenbilanzen *IB* siehe Kap. 5.2; Bestimmung von Na<sup>+</sup> mittels ICP-OES, Bestimmung von OAc<sup>-</sup> mittels Titrimetrie (Proben der Ansätze NAcCl) bzw. IC/LD (Proben der Ansätze TNAc)

Ansatz	Probe	Konzentra	ation (g/L)	Masse Probelösung (g)	Molalität (mol/kg)	Ionenbilanz <i>IB</i> (%)
		$c_{\mathrm{Na}^+}$	$c_{\mathrm{OAc}^-}$	WProbelösung	m <sub>NaOAc</sub>	
	TNA3001A	15.48	39.15	4.6800	17.546	+1.5
	TNA3001B	23.29	59.48	7.1221	17.077	+0.6
	TNA3002A	20.56	54.06	6.3483	16.691	-2.3
	TNA3002B	20.98	56.77	6.6495	15.697 <sup>a</sup>	-5.2
INACS	TNA3003A	18.15	47.65	5.5204	17.298	-2.2
	TNA3003B	24.09	62.81	7.3534	17.144	-1.5
	TNA3004A	19.12	48.72	5.8793	16.857	+0.8
	TNA3004B	23.37	63.40	7.2830	16.331	-5.5

Tab. A3 (FOF	(ISEIZUNG)
--------------	------------

<sup>a</sup> Ausreißer

**Tab. A4** Ergebnisse der Regressionsanalysen der experimentellen Löslichkeitsdaten aus der Literatur mittels Anpassung nach BROUL et *al.* (1981) (= BRO) bzw. nach Erweiterung der Gleichung nach BROUL et *al.* (1981) (= EBR), siehe auch Kap. 5.2.2

Fit-Typ und Zweig	Konstante	Koeffizient 1	Koeffizient 2	Koeffizient 3	Bestimmt- heitsmaß
BRO	$A_1$	$B_1$	$C_1$	-	$r^2$
$NaOAc \cdot 3 H_2O$	-14.60254	556.02702	4.877739		0.9969
- Zweig					
BRO	$A_2$	$B_2$	$C_2$	-	$r^2$
NaOAc - Zweig	-141.499	5716.0866	49.027818		0.9819
$EBR^{a}$	а	b	С	d	$r^2$
$NaOAc \cdot 3 H_2O$	-73.55485	77.484602	31.486151	67119175	0.9992
- Zweig					

<sup>a</sup> numerische Parameter:  $T_p = 340$  K, k = 0.5, l = 2

**Tab. A5** Koeffizienten zur Berechnung der Temperaturabhängigkeit der binären Wechselwirkungsparameter in gesättigten Natriumacetatlösungen nach dem PITZER-Modell (vgl. BEYER, 2001)<sup>a</sup>

Koeffizient	Binäre Wechselwirkungsparameter				
	$\beta_{MX}^{(0)}$	$eta_{M\!X}^{(1)}$	$\beta_{MX}^{(2)}$	$C^{ullet}_{M\!X}$	
$q_1$	$1.7352 \cdot 10^{-1}$	$1.0735 \cdot 10^{1}$	$-4.5876 \cdot 10^{0}$	$-6.9950 \cdot 10^{-3}$	
$q_2$	-	$-3.0148 \cdot 10^4$	-	$7.4875 \cdot 10^{0}$	
$q_3$	$-5.7887 \cdot 10^{-1}$	$-1.5962 \cdot 10^2$	$-4.9340 \cdot 10^{1}$	$4.4133 \cdot 10^{-2}$	
$q_4$	-	$2.2615 \cdot 10^{-1}$	$2.6873 \cdot 10^{-1}$	-	
$q_5$	-	-	$-1.8975 \cdot 10^{-4}$	-	
$q_6$	-	$-2.4250 \cdot 10^{0}$	$1.0425 \cdot 10^{0}$	-	

<sup>a</sup> numerische Parameter:  $T_C = 225$  K,  $\alpha_1 = 1.4$ ,  $\alpha_2 = 0.5$ 

Ansatz	Einwaagen (g)			
	$Ca(OAc)_2 \cdot 0.5 H_2O$	H <sub>2</sub> O		
CNAc13	46.222	99.717		
CNAc1	44.965	99.704		
TCAc11	36.003	99.777		
TCAc12	36.630	99.777		
CNAc21	44.065	99.777		
TCAc21	36.565	99.754		
TCAc22	42.215	99.754		
TCAc3	38.492	99.777		

**Tab. A6** Einwaagen im System Ca(OAc)<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O

# V. Daten der Löslichkeitspolythermen des Systems Ca(OAc)<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O

A6

**Tab. A7** Ergebnisse der Löslichkeitsbestimmungen für die einzelnen Proben des Systems Ca(OAc)<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O; Berechnung der Molalitäten  $m_{Salz}$  siehe Kap. 5.2, Berechnung der Ionenbilanzen *IB* siehe Kap. 5.2; Bestimmung von Ca<sup>2+</sup> mittels ICP-OES, Bestimmung von OAc<sup>-</sup> mittels IC/LD

Ansatz	Probe	Konzentr	cation (g/L) $c_{OAc}^{-1}$	Masse	Molalität	Ionenbilanz <i>IB</i>
		$\mathcal{C}_{\mathrm{Ca}^{2+}}$	$c_{\mathrm{OAc}^{-1}}$	Probelösung (g) WProbelösung	(mol/kg) m <sub>Ca(OAc)2</sub>	(%)
	CNA1301A	5.894	n. b.	4.3365	2.317	-
	CNA1301B	5.532	n. b.	4.1305	2.271	-
	CNA1302A	4.901	n. b.	3.6194	2.305	-
CNA a12	CNA1302B	7.020	n. b.	5.2087	2.291	-
CINACIS	CNA1303A	4.008	n. b.	2.9697	2.295	-
	CNA1303B	3.716	n. b.	2.7680	2.278	-
	CNA1304A	5.434	n. b.	4.0557	2.272	-
	CNA1304B	7.046	n. b.	5.2714	2.265	-
	CNA1001A	7.230	22.18	5.6202	2.151	-4.0
	CNA1001B	8.130	24.87	6.2629	2.177	-3.7
	CNA1002A	7.988	23.05	6.2162	2.148	+2.1
CNA a1	CNA1002B	7.322	23.39	5.6837	2.155	-8.1
CNACI	CNA1003A	8.810	27.24	6.8844	2.136	-4.8
	CNA1003B	6.404	18.87	5.0024	2.137	0.0
	CNA1004A	7.248	20.67	5.6562	2.140	+3.3
	CNA1004B	8.116	24.59	6.2693	2.169	-2.8
TCA -11	TCA1101A	6.063	17.74	4.7733	2.115	+0.7
ICACII	TCA1101B	8.957	26.30	6.9575	2.153	+0.3

Ansatz	Probe	Konzentr	ation (g/L)	Masse Probelösung (g)	Molalität (mol/kg)	Ionenbilanz <i>IB</i> (%)
		$c_{\rm Ca^{2+}}$	$c_{OAc^{-1}}$	WProbelösung	$m_{Ca(OAc)_2}$	(/*)
	TCA1201A	6.929	19.41	5.5410	2.071	+5.1
	TCA1201B	7.851	21.72	6.2502	2.084	+6.3
	TCA1202A	6.528	18.73	5.2081	2.078	+2.7
TCA 10	TCA1202B	7.898	22.94	6.3850	2.041	+1.4
TCAc12	TCA1203A	7.524	22.26	6.0095	2.074	-0.4
	TCA1203B	7.314	22.04	5.8618	2.065	-2.2
	TCA1204A	7.814	22.16	6.2616	2.065	+3.8
	TCA1204B	6.642	18.01	5.3474	2.053	+8.3
	CNA2101A	6.858	n. b.	5.5608	2.033	-
	CNA2101B	6.474	n. b.	5.1719	2.074	-
	CNA2102A	7.455	n. b.	5.9221	2.090	-
	CNA2102B	6.711	n. b.	5.1345	2.197	-
CNAc21	CNA2103A	7.351	n. b.	5.8172	2.100	-
	CNA2103B	5.963	n. b.	4.8134	2.046	-
	CNA2104A	7.290	n. b.	5.8523	2.061	-
	CNA2104B	6.354	n. b.	5.0473	2.090	-
	TCA2101A	6.779	20.24	5.5170	2.024	-1.3
	TCA2101B	7.465	22.48	6.0979	2.014	-2.2
	TCA2102A	6.651	19.73	5.3804	2.040	-0.7
TCA 21	TCA2102B	7.772	22.87	6.2868	2.040	+0.1
ICAC21	TCA2103A	6.386	19.51	5.2597	1.992	-3.6
	TCA2103B	7.618	22.93	6.2105	2.019	-2.1
	TCA2104A	6.779	21.03	5.6081	1.980	-5.2
	TCA2104B	7.156	21.64	5.8553	2.009	-2.6
	TCA2201A	6.344	19.32	5.2201	1.994	-3.3
	TCA2201B	6.288	23.55	6.3663	1.531 <sup>a</sup>	-23.9
	TCA2202A	6.133	18.89	5.0282	2.004	-4.4
TC 4 - 22	TCA2202B	7.766	24.00	6.4219	1.982	-4.8
ICAC22	TCA2203A	6.455	20.00	5.3072	1.997	-5.0
	TCA2203B	7.808	23.75	6.3180	2.039	-3.2
	TCA2204A	7.692	21.24	5.5630	$2.372^{a}$	+6.5
	TCA2204B	7.355	22.83	6.0091	2.013	-5.2
	TCA3001A	6.888	21.29	5.6615	1.997	-4.8
	TCA3001B	7.304	23.23	6.0002	1.999	-7.6
	TCA3002A	6.884	21.80	5.6990	1.979	-7.2
	TCA3002B	7.144	22.63	5.8766	1.995	-7.2
ICACS	TCA3003A	7.008	22.78	5.8572	1.954	-9.8
	TCA3003B	7.057	22.46	5.8635	1.969	-7.7
	TCA3004A	6.480	18.39	5.2981	2.011	3.8
	TCA3004B	7.666	22.00	6.2786	2.007	2.7

<sup>1)</sup> n. b. nicht bestimmt <sup>a</sup> Ausreißer

**Tab. A8** Ergebnisse der Regressionsanalysen der experimentellen Löslichkeitsdaten aus der Literatur mittels Anpassung nach BROUL et *al.* (1981), siehe auch Kap. 5.3.2

Fit	Konstante	Koeffizient 1	Koeffizient 2	Bestimmt- heitsmaß
Ca(OAc) <sub>2</sub> - Zweig bis 343.15 K	А -17.74081	<i>B</i> 804.19633	С 5.5039129	r <sup>2</sup> 0.9677

**Tab. A9** Koeffizienten zur Berechnung der Temperaturabhängigkeit der binären Wechselwirkungsparameter in gesättigten Calciumacetatlösungen nach dem PITZER-Modell (vgl. BEYER, 2001)<sup>a</sup>

Koeffizient		Binäre Wechselwirkungsparameter							
	$\beta_{MX}^{(0)}$	$\beta_{MX}^{(1)}$	$\beta_{MX}^{(2)}$	$C^{\phi}_{M\!X}$					
$q_1$	$4.3756 \cdot 10^{-2}$	-3.9248 · 10 <sup>-1</sup>	-	$7.9559 \cdot 10^{-3}$					
$q_2$	-	-	-	-					
$q_3$	-	$-3.3904 \cdot 10^{0}$	-	$-3.6402 \cdot 10^{-2}$					
$q_4$	-	-	-	-					
$q_5$	-	-	-	-					
$q_6$	-	$3.6739 \cdot 10^{-1}$	-	-					

<sup>a</sup> numerische Parameter:  $T_C = 225$  K,  $\alpha_1 = 1.4$ 

## VI. Daten der Isothermen des Systems NaOAc/NaCl/H<sub>2</sub>O

<b>Tab. A10</b> Einwaagen im ternären SystemNaOAc/NaCl/H2O ohne binäre Systeme									
Ansatz	Ε	Einwaagen (g)							
	NaOAc	NaCl	H <sub>2</sub> O						
NAcCl11	8.355	40.073	99.742						
NAcCl12	16.631	39.413	99.730						
NAcCl13	25.103	41.439	99.730						
NAcCl15	38.570	5.708	99.754						
NAcCl16	34.547	11.483	99.754						
NAcCl17	36.869	12.449	99.730						
NAcCl18	32.813	22.780	99.730						
NAcCl19	26.222	29.214	99.730						

Ansatz	Ε	inwaagen (	<b>g</b> )
	NaOAc	NaCl	H <sub>2</sub> O
NAcCl1	8.403	40.836	99.777
NAcCl2	16.559	40.705	99.777
NAcCl3	24.656	40.924	99.777
NAcCl4	90.045	44.977	159.632
NAcCl5	64.694	2.975	99.765
NAcCl7	37.333	29.340	99.717
NAcC18	60.466	11.742	99.717
NAcCl9	64.324	17.589	99.704
NAcCl21	8.307	40.231	99.704
NAcCl22	16.654	38.101	99.691
NAcCl23	25.076	36.208	99.691
NAcCl25	83.830	4.366	99.742
NAcCl26	82.771	8.797	99.742
NAcCl27	83.809	24.792	99.623
NAcCl28	41.011	35.340	99.623
NAcCl29	57.343	34.452	99.623

Tab. A10 (FORTSETZUNG)

**Tab.** A11 Ergebnisse der Löslichkeitsbestimmungen für die einzelnen Proben des Systems NaOAc/NaCl/H<sub>2</sub>O; Berechnung der Molalitäten  $m_{Salz}$  siehe Kap. 6.2, Berechnung der Ionenbilanzen *IB* siehe Kap. 5.2; Bestimmung von Na<sup>+</sup> mittels ICP-OES, Bestimmung von OAc<sup>-</sup> und Cl<sup>-</sup> mittels Titrimetrie<sup>a</sup>

Ansatz	Probe	Konz	entration	(g/L)	<i>IB</i> (%)	Masse Pro- belösung (g)	Mola (mol	alität /kg)
		c <sub>OAc</sub> -	c <sub>Cl−</sub>	$c_{\mathrm{Na}^+}$		WProbelösung	<i>m</i> <sub>NaOAc</sub>	<i>m</i> <sub>NaCl</sub>
	NAC1101A	6.108	19.13	14.35	-3.0	7.0329	1.028	5.362
	NAC1101B	5.422	17.34	13.52	+1.3	6.3577	1.009	5.371
	NAC1102A	4.720	14.79	11.33	-0.9	5.4536	1.023	5.340
NAcCl11	NAC1102B	5.316	16.79	12.81	-1.2	6.1721	1.019	5.361
	NAC1103A	5.547	17.89	13.45	-2.3	6.4294	1.028	5.522
	NAC1103B	5.257	16.82	13.09	+1.1	6.1502	1.012	5.393
	NAC1104A	4.319	13.88	10.80	+1.1	5.0968	1.001	5.360
	NAC1104B	4.733	14.77	11.73	+2.7	5.4858	1.017	5.286
	NAC1201A	11.09	14.82	13.48	-3.3	6.5428	2.062	4.591
	NAC1201B	11.43	15.56	13.93	-4.3	6.8242	2.038	4.622
	NAC1202A	11.37	15.15	14.08	-1.2	6.7501	2.044	4.536
NIA - C112	NAC1202B	7.586	10.23	9.488	-1.0	4.5310	2.032	4.563
NACC112	NAC1203A	11.55	15.70	14.34	-2.3	6.8309	2.067	4.676
	NAC1203B	10.96	14.98	13.84	-1.0	6.5139	2.054	4.677
	NAC1204A	9.153	12.37	11.46	-1.1	5.4325	2.052	4.620
	NAC1204B	7.461	10.08	9.467	+0.3	4.4379	2.045	4.600

Ansatz	Probe	Konz	entration	(g/L)	<i>IB</i> (%)	Masse Pro- belösung (g)	Mola (mol	alität /kg)
		c <sub>OAc</sub> -	<i>c</i> <sub>Cl</sub> -	$c_{\mathrm{Na}^+}$		WProbelösung	<i>m</i> <sub>NaOAc</sub>	<i>m</i> <sub>NaCl</sub>
	NAC1301A	11.28	8.417	9.667	-1.9	4.5717	3.086	3.836
	NAC1301B	13.68	10.35	11.68	-2.9	5.5194	3.116	3.926
	NAC1302A	15.58	11.77	13.31	-2.9	6.3225	3.090	3.888
NIA (112	NAC1302B	16.56	12.44	14.11	-2.9	6.7182	3.088	3.863
NACCI13	NAC1303A	14.80	11.24	12.40	-5.1	5.9968	3.101	3.922
	NAC1303B	15.73	11.80	12.96	-6.1	6.3852	3.082	3.850
	NAC1304A	17.13	12.87	14.51	-3.4	6.9090	3.113	3.897
	NAC1304B	15.76	11.75	13.21	-4.1	6.3602	3.105	3.857
	NAC1501A	21.90	3.138	9.957	-5.9	6.1248	4.267	1.019
	NAC1501B	23.41	3.350	10.94	-3.2	6.5226	4.292	1.023
	NAC1502A	24.61	3.495	11.34	-4.4	6.8545	4.290	1.015
NIA (117	NAC1502B	19.65	2.828	9.139	-3.7	5.4938	4.270	1.024
NACCI15	NAC1503A	22.78	3.279	10.67	-3.0	6.4187	4.224	1.013
	NAC1503B	22.58	3.290	10.40	-4.9	6.3200	4.268	1.036
	NAC1504A	22.76	3.294	10.90	-0.9	6.3848	4.252	1.025
	NAC1504B	23.01	3.432	11.03	-1.4	6.472	4.244	1.054
	NAC1601A	20.40	6.556	12.40	+1.7	6.5074	3.798	2.032
	NAC1601B	21.96	7.147	13.38	+1.4	7.0116	3.796	2.058
	NAC1602A	20.55	6.546	12.54	+2.4	6.5342	3.810	2.021
NIA - C11(	NAC1602B	13.22	4.211	8.031	+1.9	4.2176	3.790	2.012
NACCII6	NAC1603A	20.93	6.733	12.62	+0.9	6.6391	3.827	2.051
	NAC1603B	20.06	6.489	12.02	+0.0	6.3769	3.818	2.057
	NAC1604A	9.912	3.165	5.823	-1.5	3.1509	3.813	2.028
	NAC1604B	13.25	4.210	7.815	-1.0	4.2279	3.792	2.006
	NAC1701A	19.85	7.238	12.67	+2.0	6.4772	3.735	2.268
	NAC1701B	19.72	7.177	12.35	+0.1	6.4662	3.708	2.247
	NAC1702A	21.54	7.893	13.28	-1.7	7.0466	3.722	2.272
NA cl17	NAC1702B	16.85	6.130	10.52	-0.2	5.5088	3.721	2.255
NACUIT /	NAC1703A	17.74	6.470	10.74	-3.3	5.8090	3.716	2.257
	NAC1703B	18.55	6.759	11.20	-3.5	6.0644	3.724	2.260
	NAC1704A	7.348	2.739	4.679	+0.9	2.4416	3.648	2.265
	NAC1704B	18.98	6.943	11.91	+0.1	6.2340	3.701	2.255
	NAC1801A	19.68	14.94	16.86	-2.9	7.9327	3.124	3.952
	NAC1801B	13.58	10.00	11.56	-1.8	5.4851	3.093	3.795
	NAC1802A	15.40	11.76	12.94	-5.1	6.2443	3.101	3.943
NIA (110	NAC1802B	16.95	12.92	13.95	-7.1	6.8436	3.119	3.959
NACUII8	NAC1803A	15.42	11.72	12.81	-6.0	6.2459	3.102	3.929
	NAC1803B	17.24	12.94	14.06	-7.2	6.9457	3.118	3.897
	NAC1804A	16.87	12.65	13.87	-6.3	6.7919	3.121	3.899
	NAC1804B	15.66	11.85	13.26	-3.8	6.3208	3.116	3.928

Ansatz	Probe	Konz	entration	(g/L)	<i>IB</i> (%)	Masse Pro- belösung (g)	Mola (mol	alität l/kg)
		c <sub>OAc</sub> -	c <sub>Cl−</sub>	$c_{\mathrm{Na}^+}$		WProbelösung	<i>m</i> <sub>NaOAc</sub>	<i>m</i> <sub>NaCl</sub>
	NAC1901A	19.19	14.58	17.09	+1.0	7.7489	3.117	3.942
	NAC1901B	14.34	10.83	12.71	+0.9	5.8009	3.103	3.902
	NAC1902A	15.12	11.44	13.39	+0.6	6.1244	3.100	3.907
NA = C110	NAC1902B	16.49	12.41	13.97	-3.5	6.6490	3.117	3.905
NACCI19	NAC1903A	15.08	11.29	13.20	+0.0	6.1129	3.089	3.850
	NAC1903B	14.99	11.37	13.00	-1.7	6.0742	3.100	3.917
	NAC1904A	14.91	11.10	12.98	-0.1	6.0506	3.079	3.818
	NAC1904B	15.70	11.77	13.47	-2.0	6.3862	3.073	3.839
	NAC1001A	4.941	15.69	11.88	-1.8	5.7208	1.024	5.420
	NAC1001B	4.695	15.39	11.35	-3.9	5.5569	1.003	5.478
	NAC1002A	4.990	15.84	12.63	+3.3	5.7968	1.020	5.391
	NAC1002B	5.105	16.35	12.71	+1.0	5.9686	1.013	5.406
NACCII	NAC1003A	4.921	15.84	12.53	+2.7	5.6821	1.033	5.538
	NAC1003B	4.931	16.06	12.67	+2.7	5.7311	1.027	5.572
	NAC1004A	5.156	16.74	13.01	+1.2	5.9962	1.025	5.544
	NAC1004B	4.720	15.09	12.14	+4.4	5.5214	1.012	5.387
	NAC2001A	7.761	9.860	9.543	+1.3	4.6810	1.974	4.177
	NAC2001B	8.445	12.02	10.56	-4.9	5.1170	2.020	4.791
	NAC2002A	9.0858	12.64	12.11	+3.2	5.4726	2.025	4.692
	NAC2002B	8.429	11.74	11.22	+3.0	5.0687	2.030	4.710
NACUIZ	NAC2003A	8.706	12.00	11.62	+3.9	5.2137	2.037	4.676
	NAC2003B	9.425	12.91	12.45	+3.4	5.6666	2.021	4.610
	NAC2004A	8.956	11.51	12.04	+9.5	5.3767	1.993	4.266
	NAC2004B	5.130	7.236	7.064	+5.4	3.1315	1.994	4.684
	NAC3001A	15.51	12.00	14.04	+1.6	6.4495	2.997	3.862
	NAC3001B	13.81	10.72	12.17	-1.3	5.7116	3.022	3.907
	NAC3002A	13.82	10.77	12.82	+3.6	5.7245	3.019	3.919
	NAC3002B	15.33	12.19	14.32	+3.2	6.3854	3.008	3.984
NACCIS	NAC3003A	12.92	10.13	11.98	+3.2	5.3225	3.047	3.981
	NAC3003B	11.61	9.469	10.86	+1.8	4.8080	3.053	4.146
	NAC3004A	11.89	9.440	11.19	+4.0	4.9038	3.051	4.035
	NAC3004B	5.207	4.550	5.374	+7.6	2.2832	2.851	4.149
	NAC4001A	20.76	7.529	12.84	-0.9	5.6162	4.946	2.988
	NAC4001B	17.14	6.293	10.53	-2.1	4.6662	4.907	3.001
	NAC4002A	23.70	8.887	14.58	-2.8	6.4299	4.954	3.094
	NAC4002B	21.30	7.757	13.32	+0.0	5.7752	4.933	2.992
INACU14	NAC4003A	22.26	8.061	13.93	+0.2	6.0306	4.935	2.976
	NAC4003B	20.08	7.288	12.56	+0.1	5.4623	4.907	2.965
	NAC4004A	24.90	8.941	15.36	-0.9	6.7394	4.935	2.951
	NAC4004B	24.88	8.955	15.43	-0.4	6.725	4.948	2.966

Ansatz	Probe	Konz	entration	(g/L)	<i>IB</i> (%)	Masse Pro- belösung (g)	Mola (mol	alität I/kg)
		c <sub>OAc</sub> -	$c_{ m Cl^-}$	$C_{Na}^+$		WProbelösung	<i>m</i> <sub>NaOAc</sub>	<i>m</i> <sub>NaCl</sub>
	NAC5001A	29.64	1.874	12.35	-3.2	6.4072	5.984	0.630
	NAC5001B	29.06	1.857	11.90	-5.0	6.3154	5.940	0.632
	NAC5002A	27.29	1.788	11.12	-5.8	5.9142	5.971	0.651
NIA = C15	NAC5002B	20.58	1.350	8.412	-5.5	4.4653	5.960	0.651
NACCIS	NAC5003A	29.75	1.951	12.07	-6.2	6.4377	5.985	0.654
	NAC5003B	31.18	2.027	12.90	-4.2	6.7589	5.966	0.646
	NAC5004A	21.55	1.415	8.969	-3.7	4.697	5.919	0.647
	NAC5004B	27.44	1.789	11.32	-4.5	5.9745	5.927	0.644
	NAC7001A	25.05	10.27	16.60	+1.1	7.0964	4.703	3.210
	NAC7001B	22.47	8.902	13.86	-4.6	6.2985	4.753	3.136
	NAC7002A	25.97	10.59	15.93	-6.3	7.4161	4.641	3.151
	NAC7002B	21.43	8.659	13.76	-1.5	6.1122	4.642	3.124
NAcCI/	NAC7003A	24.27	9.924	15.44	-2.8	6.9090	4.665	3.177
	NAC7003B	22.15	8.968	13.72	-5.1	6.3151	4.646	3.133
	NAC7004A	25.03	10.16	14.97	-8.7	7.1212	4.663	3.153
	NAC7004B	22.30	9.001	13.14	-10.0	6.3826	4.615	3.102
	NAC8001A	22.71	6.483	12.13	-7.3	5.8407	5.159	2.452
	NAC8001B	25.74	7.388	14.38	-3.0	6.6432	5.134	2.454
	NAC8002A	27.28	7.868	15.07	-4.3	7.0460	5.132	2.465
	NAC8002B	24.74	7.103	13.78	-3.3	6.3641	5.161	2.468
NAcC18	NAC8003A	20.78	6.082	11.40	-5.4	5.3801	5.122	2.497
	NAC8003B	18.09	5.236	10.03	-4.0	4.6589	5.158	2.486
	NAC8004A	17.40	5.038	9.781	-2.6	4.5009	5.121	2.470
	NAC8004B	20.34	5.864	11.10	-5.4	5.2447	5.143	2.470
	NAC9001A	24.96	9.009	14.49	-7.1	6.7165	4.984	2.996
	NAC9001B	23.62	8.563	14.32	-3.0	6.3909	4.947	2.986
	NAC9002A	23.35	8.475	14.15	-3.0	6.3286	4.933	2.982
	NAC9002B	21.17	7.698	12.33	-7.1	5.7451	4.925	2.982
NAcCl9	NAC9003A	24.33	8.758	14.02	-7.8	6.5673	4.959	2.973
	NAC9003B	23.58	8.504	14.11	-4.1	6.3935	4.923	2.958
	NAC9004A	23.40	8.487	13.48	-8.1	6.3401	4.934	2.981
	NAC9004B	24.66	8.926	13.69	-11.7	6.6659	4.951	2.985
	NAC2101A	6.154	20.81	15.47	-2.7	7.2487	1.021	5.746
	NAC2101B	4.829	16.42	12.87	+2.7	5.7566	1.005	5.692
	NAC2102A	4.550	15.47	12.32	+4.3	5.3891	1.015	5.745
	NAC2102B	6.413	21.35	15.69	-4.1	7.6562	0.996	5.525
NAcCl21	NAC2103A	5.468	18.74	14.29	+0.1	6.4349	1.027	5.861
	NAC2103B	5.692	19.85	15.28	+1.3	6.8094	1.009	5.858
	NAC2104A	5.560	18.73	13.58	-5.3	6.6161	1.005	5.637
	NAC2104B	6.375	21.49	16.96	+3.3	7,4643	1.028	5.771

Ansatz	Probe	Konz	entration	(g/L)	<i>IB</i> (%)	Masse Pro- belösung (g)	Mola (mol	nlität  /kg)
		c <sub>OAc</sub> -	<i>c</i> <sub>Cl</sub> -	$c_{\mathrm{Na}^+}$		WProbelösung	<i>m</i> <sub>NaOAc</sub>	<i>m</i> <sub>NaCl</sub>
	NAC2201A	8.600	12.39	11.57	+1.6	5.1819	2.044	4.902
	NAC2201B	11.51	16.97	15.13	-2.3	6.9097	2.068	5.078
	NAC2202A	10.25	15.17	13.34	-3.6	6.2101	2.044	5.037
	NAC2202B	10.43	15.47	13.88	-1.5	6.3525	2.030	5.013
NACC122	NAC2203A	10.18	15.68	13.48	-4.7	6.1665	2.069	5.307
	NAC2203B	10.69	16.02	13.89	-4.6	6.4630	2.057	5.134
	NAC2204A	9.438	14.25	12.49	-3.4	5.7336	2.048	5.151
	NAC2204B	11.40	16.52	15.02	-0.8	6.8474	2.056	4.962
	NAC2301A	16.55	14.32	15.60	-0.8	6.9085	3.061	4.411
	NAC2301B	13.83	11.52	13.20	+2.7	5.7769	3.029	4.200
	NAC2302A	12.61	10.51	11.91	+1.6	5.2493	3.046	4.225
	NAC2302B	18.57	15.85	17.29	-1.2	7.7527	3.051	4.335
NACC125	NAC2303A	17.38	14.66	16.44	+1.0	7.2020	3.076	4.318
	NAC2303B	12.93	10.88	12.05	-0.3	5.3166	3.109	4.356
	NAC2304A	14.27	12.17	12.95	-3.7	5.8949	3.098	4.399
	NAC2304B	14.29	12.17	13.30	-1.1	5.8834	3.114	4.415
	NAC2501A	36.80	1.685	15.68	+1.6	5.7703	10.132	0.773
	NAC2501B	40.92	1.873	17.57	+2.4	6.4539	10.023	0.764
	NAC2502A	36.07	1.661	15.39	+1.8	5.6639	10.110	0.776
NA - C125	NAC2502B	40.55	1.843	17.30	+1.8	6.3289	10.219	0.773
NACC125	NAC2503A	35.42	1.640	15.33	+3.2	5.5869	10.028	0.773
	NAC2503B	32.40	1.500	13.94	+2.6	5.0878	10.112	0.780
	NAC2504A	43.27	1.995	18.46	+1.7	6.7854	10.134	0.778
	NAC2504B	31.31	1.430	13.33	+1.6	4.8921	10.198	0.776
	NAC2601A	39.28	3.645	17.72	+0.3	6.3579	9.993	1.544
	NAC2601B	36.26	3.344	16.04	-1.5	5.8368	10.095	1.550
	NAC2602A	35.10	3.268	15.79	0.0	5.7097	9.899	1.535
$NA \circ C126$	NAC2602B	41.26	3.803	18.74	+1.1	6.6420	10.092	1.549
NACC120	NAC2603A	38.31	3.545	17.36	+0.8	6.1953	10.007	1.542
	NAC2603B	33.60	3.120	15.42	+2.1	5.4809	9.847	1.523
	NAC2604A	37.01	3.418	15.99	-3.9	5.9724	10.048	1.545
	NAC2604B	39.53	3.661	17.72	-0.2	6.3741	10.062	1.552
	NAC2701A	23.21	2.173	10.56	+1.1	3.7500	10.032	1.564
	NAC2701B	17.54	1.646	8.007	+1.4	2.8395	10.003	1.563
	NAC2702A	19.36	1.811	8.887	+2.0	3.1463	9.920	1.546
	NAC2702B	33.78	3.170	15.41	+1.3	5.4961	9.903	1.548
INACCI2/	NAC2703A	34.05	3.182	15.27	-0.3	5.5322	9.925	1.545
	NAC2703B	37.96	3.535	16.99	-0.5	6.1604	9.943	1.542
	NAC2704A	33.88	3.153	15.29	+0.4	5.5056	9.919	1.537
	NAC2704B	39.27	3.702	17.76	+0.4	6.4467	9.742	1.529

A14

Ansatz	Probe	Konz	entration	(g/L)	<i>IB</i> (%)	Masse Pro- belösung (g)	Mola (mol	lität /kg)
		COAc-	<i>c</i> <sub>Cl</sub> -	$c_{\mathrm{Na}^+}$		WProbelösung	<i>m</i> <sub>NaOAc</sub>	<i>m</i> <sub>NaCl</sub>
	NAC2801A	25.70	9.686	16.23	-0.3	6.8750	5.072	3.183
	NAC2801B	19.73	7.466	12.54	+0.1	5.2836	5.067	3.193
	NAC2802A	21.31	8.107	13.63	+0.5	5.7095	5.067	3.211
NAcCl28	NAC2802B	21.89	8.345	13.98	+0.3	5.8953	5.028	3.192
	NAC2803A	21.01	8.011	13.49	+0.9	5.6581	5.027	3.193
	NAC2803B	23.05	8.884	14.65	-0.6	6.1581	5.103	3.276
	NAC2804A	23.23	9.184	14.76	-1.6	6.2240	5.105	3.361
	NAC2804B	22.03	8.623	13.74	-3.1	5.8942	5.107	3.329
	NAC2901A	26.19	5.267	13.60	-0.1	5.3705	7.115	2.383
	NAC2901B	31.93	6.386	16.38	-1.2	6.5457	7.115	2.369
	NAC2902A	31.04	6.275	16.13	-0.1	6.3622	7.127	2.399
	NAC2902B	29.39	5.845	15.06	-1.1	6.0074	7.144	2.366
NACC129	NAC2903A	29.14	5.767	14.94	-1.0	5.9206	7.215	2.378
	NAC2903B	29.48	5.850	15.03	-1.6	6.0287	7.137	2.358
	NAC2904A	29.08	5.770	14.76	-2.0	5.8756	7.285	2.408
	NAC2904B	30.98	6.192	15.76	-2.0	6.3436	7.127	2.372

#### Tab. A11 (FORTSETZUNG)

<sup>a</sup> Ausnahme Proben NAC1904A/B, Cl<sup>-</sup> bestimmt mit IC/LD

# VII. Daten der Isothermen des Systems Ca(OAc)<sub>2</sub>/NaOAc/H<sub>2</sub>O

Ansatz	Einwaagen (g)								
	$Ca(OAc)_2 \cdot 0.5 H_2O$	NaOAc	H <sub>2</sub> O						
CNAc11	10.551	54.541	119.673						
CNAc12	21.007	53.896	119.673						
CNAc14	46.328	4.182	99.637						
CNAc15	46.120	12.292	99.637						
CNAc16	46.448	20.503	99.637						
CNAc17	31.682	41.745	99.678						
CNAc18	43.940	41.776	99.678						
CNAc19	43.972	28.595	99.665						
CNAc2	45.000	8.175	99.704						
CNAc3	45.009	16.396	99.704						
CNAc4	44.982	24.590	99.704						
CNAc5	45.012	32.755	99.730						
CNAc6	8.825	53.329	99.704						
CNAc7	17.632	54.108	99.682						
CNAc8	26.470	54.143	99.691						
CNAc9	34.771	53.301	99.691						
CNAc91	8.310	41.200	99.788						
CNAc92	7.515	44.244	99.788						
CNAc93	6.715	47.612	99.788						
CNAc22	26.384	12.471	99.777						
CNAc23	17.590	24.734	99.777						
CNAc24	9.085	37.000	99.788						
CNAc25	9.223	49.514	99.788						
CNAc26	9.696	61.372	99.788						
CNAc27	12.308	73.967	99.754						
CNAc28	12.428	86.328	99.754						
CNAc29	2.114	86.503	99.75 <u>4</u>						

**Tab. A12** Einwaagen im ternären System Ca(OAc)<sub>2</sub>/NaOAc/H2O ohne binäre Systeme

Ansatz	Probe	Konzentration (g/L)		<i>IB</i> (%)	Masse Pro- belösung (g)	Molalität (mol/kg)		
		<i>C</i> <sub>Ca</sub> <sup>2+</sup>	$C_{\rm Na^+}$	C OAc-		WProbelösung	m <sub>Ca(OAc)2</sub>	<i>m</i> <sub>NaOAc</sub>
014 11	CNA1101A	0.9525	5.052			3.6204	0.507	4.689
	CNA1101B	1.704	9.129			6.5046	0.506	4.724
	CNA1102A	1.795	9.822			7.0523	0.488	4.653
	CNA1102B	1.281	6.908			4.9468	0.498	4.682
CNACII	CNA1103A	1.701	9.285	-	-	6.624	0.494	4.701
	CNA1103B	1.198	6.560			4.685	0.491	4.690
	CNA1104A	1.097	6.068			4.3008	0.491	4.738
	CNA1104B	1.277	6.992			4.9807	0.493	4.709
	CNA1201A	1.464	7.978			5.6941	0.459	4.358
	CNA1201B	1.298	7.117			4.8366	0.489	4.676
CNAc12	CNA1202A	1.333	7.382			5.0234	0.483	4.663
	CNA1202B	1.483	8.219			5.5921	0.483	4.664
	CNA1203A	1.127	6.263	-	-	4.2968	0.476	4.607
	CNA1203B	1.032	5.757			3.9204	0.479	4.655
	CNA1204A	0.7042	3.949			2.6897	0.476	4.651
	CNA1204B	-	-			-	-	-
	CNA1401A	5.048	0.8055			4.5001	1.874	0.521
	CNA1401B	4.969	0.7848			4.4276	1.875	0.516
	CNA1402A	5.733	0.8777			5.0720	1.890	0.504
CNIA - 14	CNA1402B	7.752	1.193			6.5931	1.994	0.535
CNAC14	CNA1403A	6.112	0.9406	-	-	5.2045	1.991	0.534
	CNA1403B	5.456	0.8377			4.6324	1.998	0.535
	CNA1404A	6.718	1.043			5.7385	1.983	0.537
	CNA1404B	7.106	1.103			6.0045	2.012	0.545
	CNA1501A	3.618	2.232			4.3428	1.397	1.503
	CNA1501B	1.789	1.120			2.1499	1.397	1.525
	CNA1502A	4.555	2.770			5.3703	1.429	1.515
	CNA1502B	5.088	3.076			6.0179	1.421	1.498
CNAc15	CNA1503A	5.261	3.188	-	-	6.2211	1.422	1.503
	CNA1503B	4.591	2.793			5.3845	1.439	1.526
	CNA1504A	4.319	2.633			5.1346	1.413	1.502
	CNA1504B	5.046	3.087			5.9675	1.424	1.518

Ansatz	Probe	Konzentration (g/L)		<i>IB</i> (%)	Masse Pro- belösung (g)	Molalität (mol/kg)		
		C <sub>Ca</sub> 2+	C <sub>Na</sub> +	C OAc-		WProbelösung	m <sub>Ca(OAc)2</sub>	<i>m</i> <sub>NaOAc</sub>
	CNA1601A	2.325	3.493			4.0323	0.983	2.575
	CNA1601B	2.454	3.645			4.2266	0.990	2.564
	CNA1602A	3.238	4.771			5.5795	0.988	2.538
CNA a16	CNA1602B	3.322	4.829			5.6180	1.011	2.561
CNACIO	CNA1603A	3.217	4.780	-	-	5.3134	1.049	2.717
	CNA1603B	2.907	4.239			4.7110	1.073	2.727
	CNA1604A	3.361	4.960			5.6567	1.020	2.626
	CNA1604B	3.600	5.285			6.0585	1.019	2.609
	CNA1701A	0.6782	4.064			2.8932	0.416	4.345
	CNA1701B	0.7586	4.743			3.3089	0.409	4.460
	CNA1702A	1.299	7.122			5.1615	0.446	4.261
CNIA - 17	CNA1702B	1.655	9.007			6.5438	0.448	4.249
CNACI /	CNA1703A	1.469	8.061	-	-	5.7927	0.451	4.313
	CNA1703B	1.565	8.572			6.1405	0.454	4.333
	CNA1704A	1.418	7.832			5.5449	0.457	4.404
	CNA1704B	1.586	8.688			6.2139	0.455	4.343
	CNA1801A	0.7260	4.401			3.0105	0.435	4.597
	CNA1801B	0.4711	3.029			2.0626	0.411	4.609
	CNA1802A	0.3690	2.280			1.5761	0.420	4.522
CN14 - 10	CNA1802B	0.3630	2.193			1.5106	0.432	4.553
CNACIS	CNA1803A	1.729	9.486	-	-	4.7045	0.807	7.724
	CNA1803B	1.693	9.366			6.6861	0.451	4.351
	CNA1804A	0.9587	5.305			3.8086	0.447	4.316
	CNA1804B	1.599	8.822			6.3219	0.450	4.328
	CNA1901A	1.253	3.925			3.3670	0.646	3.528
	CNA1901B	1.194	3.753			3.2139	0.645	3.535
	CNA1902A	1.833	5.691			4.8857	0.652	3.528
CN14 10	CNA1902B	2.487	7.787			6.5943	0.658	3.592
CNAC19	CNA1903A	1.667	5.202	-	-	4.4748	0.646	3.516
	CNA1903B	2.574	8.056			7.0293	0.632	3.446
	CNA1904A	1.847	5.661			4.9686	0.641	3.425
	CNA1904B	2.253	7.019			6.0978	0.639	3.468
	CNA2001A	4.752	1.794	20.18	-8.1	5.1606	1.519	1.000
	CNA2001B	5.521	2.058	23.15	-7.1	6.0348	1.505	0.978
	CNA2002A	5.488	2.075	22.61	-5.0	5.9395	1.526	1.006
CNIA - 2	CNA2002B	5.426	2.047	22.82	-7.2	5.8847	1.522	1.001
UNAC2	CNA2003A	4.891	1.862	17.05	+11.8	5.2876	1.529	1.015
	CNA2003B	6.059	2.281	25.37	-6.8	6.4907	1.547	1.015
	CNA2004A	5.365	2.012	22.34	-6.3	5.6384	1.586	1.037
	CNA2004B	5.960	2.267	23.92	-2.3	6.1767	1.618	1.073

Ansatz	Probe	Konzentration (g/L)		<i>IB</i> (%)	Masse Pro- belösung (g)	Molalität (mol/kg)		
		<i>C</i> <sub>Ca</sub> 2+	C <sub>Na</sub> +	C OAc-		WProbelösung	m <sub>Ca(OAc)2</sub>	<i>m</i> <sub>NaOAc</sub>
	CNA3001A	3.570	3.846	22.18	-8.4	5.5270	1.077	2.022
	CNA3001B	3.902	4.214	23.54	-5.3	6.0737	1.069	2.013
	CNA3002A	3.722	3.956	21.50	-1.8	5.5401	1.132	2.098
CNIA 2	CNA3002B	4.090	4.433	23.83	-1.7	6.0942	1.135	2.144
UNAC5	CNA3003A	3.945	4.216	23.21	-3.3	6.0563	1.087	2.026
	CNA3003B	3.741	4.013	21.77	-2.0	5.7285	1.092	2.042
	CNA3004A	3.319	3.565	19.32	-2.0	5.0019	1.116	2.089
	CNA3004B	4.558	4.964	25.93	+1.0	6.7967	1.135	2.154
	CNA4001A	2.517	5.953	22.69	+0.1	5.7021	0.758	3.125
	CNA4001B	2.692	6.369	23.64	+2.7	6.2642	0.731	3.014
	CNA4002A	2.467	5.892	27.26	-19.6	5.7027	0.739	3.077
CNIA 4	CNA4002B	2.235	5.325	23.64	-15.4	5.1101	0.750	3.114
CNAC4	CNA4003A	2.493	5.984	21.44	+5.8	5.7259	0.746	3.124
	CNA4003B	2.683	6.471	24.23	+1.2	6.1589	0.748	3.145
	CNA4004A	2.083	5.031	21.03	-9.9	4.8454	0.735	3.093
	CNA4004B	2.940	7.087	25.32	+5.9	6.9315	0.721	3.030
CNAc5	CNA5001A	1.230	5.829	17.93	+3.6	4.3796	0.495	4.093
	CNA5001B	1.434	6.757	21.41	+0.8	5.1060	0.494	4.062
	CNA5002A	1.665	7.999	24.70	+3.0	6.0424	0.485	4.058
	CNA5002B	1.671	8.014	24.64	+3.5	6.0001	0.492	4.110
	CNA5003A	1.637	7.781	24.52	+1.2	5.8875	0.489	4.052
	CNA5003B	1.699	8.285	25.54	+2.9	6.0719	0.498	4.231
	CNA5004A	1.755	8.379	25.62	+4.1	6.2716	0.494	4.113
	CNA5004B	1.361	6.513	20.47	+1.3	4.9016	0.489	4.081
	CNA6001A	0.7256	10.89	31.61	-4.9	5.9811	0.232	6.078
	CNA6001B	0.7967	12.21	33.64	+0.2	6.4766	0.240	6.416
	CNA6002A	0.7014	10.06	28.36	-1.6	5.4833	0.247	6.167
	CNA6002B	0.8835	12.74	35.52	-0.5	6.8454	0.251	6.302
CNAC6	CNA6003A	0.8170	11.59	32.63	-1.4	6.2794	0.252	6.226
	CNA6003B	0.7622	11.58	32.23	-0.8	6.0564	0.248	6.559
	CNA6004A	0.7450	11.03	29.71	+2.7	5.9322	0.243	6.284
	CNA6004B	0.6985	10.09	27.44	+2.0	5.4891	0.245	6.184
	CNA7001A	0.6059	8.014	22.75	-1.7	4.6940	0.240	5.542
	CNA7001B	0.7654	10.19	28.46	-0.1	5.8004	0.249	5.783
	CNA7002A	0.7441	9.672	27.86	-3.0	5.6123	0.248	5.625
	CNA7002B	0.8210	12.28	31.88	+6.3	6.4759	0.248	6.476
UNAC/	CNA7003A	0.7662	11.44	29.30	+7.7	5.9689	0.253	6.587
	CNA7003B	0.6249	8.555	23.82	-0.0	4.8938	0.240	5.735
	CNA7004A	0.9583	14.49	37.71	+5.9	7.5040	0.253	6.660
	CNA7004B	0.8418	12.79	33.24	+6.1	6.8320	0.240	6.348

Ansatz	Probe	Konz	entration	(g/L)	<i>IB</i> (%)	Masse Pro- belösung (g)	Molalität (mol/kg)	
		C <sub>Ca</sub> 2+	C <sub>Na</sub> +	C OAc-		WProbelösung	m <sub>Ca(OAc)2</sub>	<i>m</i> <sub>NaOAc</sub>
	CNA8001A	0.8398	11.78	30.55	+6.9	6.2714	0.262	6.400
	CNA8001B	0.7401	10.11	27.68	+1.7	5.6163	0.252	6.000
	CNA8002A	0.8432	11.62	30.16	+6.9	6.1344	0.270	6.487
CNIA of	CNA8002B	0.6875	9.205	25.15	+2.0	5.1261	0.256	5.979
CNACO	CNA8003A	0.5482	7.634	20.04	+5.7	4.1387	0.256	6.221
	CNA8003B	0.6193	9.113	23.55	+6.9	4.8589	0.248	6.371
	CNA8004A	0.2360	3.473	9.045	+6.1	1.8694	0.245	6.279
	CNA8004B	0.3018	4.318	12.47	-4.0	2.3834	0.242	6.045
	CNA9001A	0.8780	11.54	33.36	-3.5	6.3028	0.269	6.164
	CNA9001B	0.8548	10.54	31.72	-6.9	5.9065	0.276	5.945
	CNA9002A	0.5589	7.039	20.66	-4.6	3.8155	0.285	6.250
CNIA -0	CNA9002B	0.5792	7.054	21.47	-8.0	3.8204	0.295	6.268
CNAC9	CNA9003A	0.5293	7.075	20.49	-3.8	3.8222	0.269	6.267
	CNA9003B	0.7178	10.21	29.27	-3.3	5.5808	0.247	6.134
	CNA9004A	0.3512	4.794	13.37	-0.2	2.5967	0.262	6.235
	CNA9004B	0.3466	4.798	13.64	-2.2	2.6038	0.257	6.214
	CNA9101A	1.075	8.281			5.3077	0.371	4.977
CNIA -01	CNA9101B	1.137	9.283			5.9594	0.348	4.950
CNAC91	CNA9102A	1.232	9.785	-	-	6.3628	0.351	4.866
	CNA9102B	1.119	8.795			5.612	0.365	5.005
	CNA9201A	0.9961	8.671			5.2785	0.352	5.335
	CNA9201B	1.112	10.56			6.4559	0.319	5.277
UNAC92	CNA9202A	0.9187	9.083	-	-	5.598	0.302	5.204
	CNA9202B	0.9454	8.959			5.4898	0.318	5.259
	CNA9301A	1.077	12.35			7.0646	0.289	5.775
CNIA = 0.2	CNA9301B	0.7026	8.471			4.9238	0.268	5.627
UNAC93	CNA9302A	0.7904	9.166	-	-	5.264	0.284	5.740
	CNA9302B	0.9388	10.83			6.2111	0.286	5.755
	CNA2201A	4.599	3.293			6.2527	1.206	1.505
	CNA2201B	3.947	2.805			4.3689	1.594	1.975
	CNA2202A	5.250	3.753			5.7563	1.617	2.015
CNLA 22	CNA2202B	4.686	3.347			5.1440	1.614	2.010
UNAc22	CNA2203A	3.857	2.775	-	-	5.2304	1.211	1.519
	CNA2203B	4.216	3.049			5.7041	1.215	1.532
	CNA2204A	4.075	2.903			5.4506	1.231	1.529
	CNA2204B	3.686	2.903			4.9314	1.247	1.713

Ansatz	Probe	Konzentration (g/L)		<i>IB</i> (%)	Masse Pro- belösung (g)	Molalität	(mol/kg)	
		C <sub>Ca</sub> 2+	C <sub>Na</sub> +	<i>c</i> <sub>OAc</sub> -		WProbelösung	m <sub>Ca(OAc)2</sub>	<i>m</i> <sub>NaOAc</sub>
	CNA2301A	2.240	5.694			5.7690	0.648	2.872
	CNA2301B	2.121	5.388			5.3657	0.664	2.940
	CNA2302A	1.976	5.040			4.8329	0.696	3.093
CN14 - 22	CNA2302B	1.959	5.032			4.7114	0.713	3.194
CNAc23	CNA2303A	2.288	5.809	-	-	5.6585	0.684	3.029
	CNA2303B	2.192	5.541			5.3400	0.698	3.075
	CNA2304A	2.174	5.517			5.3215	0.694	3.070
	CNA2304B	2.372	6.025			5.8126	0.693	3.069
	CNA2401A	1.478	9.285			6.4705	0.408	4.466
	CNA2401B	1.165	7.369			5.0762	0.411	4.538
	CNA2402A	1.165	7.822			5.1126	0.417	4.878
	CNA2402B	1.432	9.264			6.3447	0.405	4.570
CNAc24	CNA2403A	1.243	8.210	-	-	5.5620	0.403	4.635
	CNA2403B	1.256	8.525			5.6284	0.406	4.803
	CNA2404A	1.231	8.213			5.5066	0.404	4.702
	CNA2404B	1.345	9.224			6.0300	0.407	4.870
CNAc25	CNA2501A	0.7933	10.43			5.6287	0.274	6.279
	CNA2501B	0.8168	10.04			5.7697	0.267	5.724
	CNA2502A	0.8292	10.09			5.3110	0.309	6.558
	CNA2502B	0.7432	11.31			5.9425	0.245	6.507
	CNA2503A	0.6318	9.293	-	-	4.8575	0.256	6.573
	CNA2503B	0.8772	11.91			6.2896	0.274	6.487
	CNA2504A	0.7713	10.36			5.5314	0.273	6.382
	CNA2504B	0.8005	11.07			5.8266	0.270	6.515
	CNA2601A	0.7365	14.31			6.6629	0.232	7.854
	CNA2601B	0.5334	10.67			4.9042	0.230	8.014
	CNA2602A	0.6271	12.56			5.8191	0.226	7.904
	CNA2602B	0.0000	12.35			5.6277	0.000	7.845
CNAc26	CNA2603A	0.6211	12.92	-	-	5.7924	0.230	8.348
	CNA2603B	0.6888	13.33			6.2043	0.233	7.859
	CNA2604A	0.7655	15.73			7.0259	0.235	8.408
	CNA2604B	0.5655	10.81			4.9282	0.244	8.136
	CNA2701A	0.4853	11.72			5.1015	0.208	8.751
	CNA2701B	0.6243	21.65			6.3690	0.327	19.750
	CNA2702A	0.6323	14.94			6.3857	0.219	9.035
014 55	CNA2702B	0.5624	13.65			5.7282	0.221	9.331
CNAc27	CNA2703A	0.5205	11.99	-	-	5.3665	0.208	8.349
	CNA2703B	0.6459	14.57			6.3793	0.221	8.672
	CNA2704A	0.4140	10.50			4.4725	0.205	9.067
	CNA2704B	0.6327	16.28			6.9983	0.199	8.918
Ansatz	Probe	Konzentration (g/L)		<i>IB</i> (%)	Masse Pro- belösung (g)	Molalität (mol/kg)		
-----------	----------	---------------------	----------------	------------------	----------------------------	--------------------	-----------------------	---------------------------
		C <sub>Ca</sub> 2+	$c_{\rm Na^+}$	C OAc-		WProbelösung	m <sub>Ca(OAc)2</sub>	<i>m</i> <sub>NaOAc</sub>
	CNA2801A	0.4545	11.73			4.8356	0.214	9.620
	CNA2801B	0.5875	15.90			6.2345	0.223	10.536
	CNA2802A	0.4399	12.57			5.0922	0.199	9.897
CNAc28	CNA2802B	0.6053	15.55			6.4099	0.215	9.613
	CNA2803A	0.4548	12.26	-	-	4.9235	0.214	10.077
	CNA2803B	0.4061	11.39			4.5646	0.207	10.094
	CNA2804A	0.4776	14.92			5.7312	0.200	10.906
	CNA2804B	0.4752	15.09			5.8951	0.191	10.556
	CNA2901A	0.2761	13.37			5.2299	0.123	10.415
	CNA2901E	0.3308	15.92			6.2924	0.122	10.221
	CNA2902A	0.3151	14.11			5.7751	0.123	9.601
CNIA = 20	CNA2902E	0.3264	15.58			6.1000	0.125	10.406
CNAC29	CNA2903A	0.1951	8.578	-	-	3.3296	0.138	10.595
	CNA2903E	0.2861	12.88			4.8878	0.141	11.052
	CNA2904A	0.3658	16.43			6.2608	0.140	10.969
	CNA2904E	0.3518	15.83			6.1438	0.135	10.591

#### VIII. Daten der Isothermen des Systems Ca(OAc)<sub>2</sub>/CaCl<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O

Ansatz	Einwaagen (g)				
	$Ca(OAc)_2 \cdot 0.5 H_2O$	$CaCl_2\cdot 2 \ H_2O$	H <sub>2</sub> O		
CAcCl11	31.523	14.482	99.799		
CAcCl12	28.455	29.294	99.799		
CAcCl13	21.544	44.128	99.799		
CAcCl14	20.932	58.759	99.754		
CAcCl15	17.561	73.324	99.754		
CAcCl16	1.848	88.033	99.754		
CAcCl17	0.535	113.564	99.777		
CAcCl18	15.235	32.420	99.777		
CAcCl19	25.084	30.772	99.777		
CAcCl1	26.853	29.482	99.799		
CAcCl2	16.008	58.886	99.799		
CAcCl3	14.500	88.103	99.788		
CAcCl4	14.063	102.806	99.820		
CAcCl5	14.137	114.760	99.810		
CAcCl6	4.597	118.406	99.810		
CAcCl7	35.244	13.895	99.777		
CAcCl8	21.275	36.055	99.777		
CAcCl9	2.646	197.040	99.777		
CAcCl21	26.434	22.100	99.777		
CAcCl22	17.652	43.985	99.777		
CAcCl23	12.350	66.126	99.777		
CAcCl24	14.092	87.962	99.799		
CAcCl25	14.258	110.407	99.799		
CAcCl26	14.134	139.577	99.788		
CAcCl27	21.314	51.658	84.801		
CAcCl28	17.546	58.772	84.801		
CAcCl29	17.275	147.146	64.848		
CAcCl291	13.948	159.336	99.742		
CAcCl292	8.799	181.131	99.742		
CAcCl293 <sup>a</sup>		-			

**Tab. A14** Einwaagen im ternären System Ca(OAc)<sub>2</sub>/CaCl<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O

<sup>a</sup> Die Angabe der Einwaagen an Salz und Wasser für den Ansatz CAcCl293 ist nicht direkt möglich. Zunächst wurden  $4.507 \text{ g Ca}(OAc)_2 \cdot 0.5 \text{ H}_2\text{O}$ , 189.070 g CaCl<sub>2</sub> · 2 H<sub>2</sub>O sowie 99.742 g H<sub>2</sub>O vorgelegt. Nach 24 h jedoch war kein Bodenkörper mehr vorhanden. Es wurden dann weitere 20.603 g CaCl<sub>2</sub> · 2 H<sub>2</sub>O zugegeben. Nach weiteren 24 h bzw. 2 h wurden 43.429 g bzw. 44.071 g Salz zugegeben. Allerdings war wiederum nach weiteren 24 h das Salz in Lösung gegangen. Daraufhin wurden 30.706 g CaCl<sub>2</sub> · 2 H<sub>2</sub>O für 72 h bei 398.15 K (120 °C) im Trockenschrank getrocknet. Der Masseverlust an Wasser betrug 20.45 Gew.-%. Dieses getrocknete Calciumchlorid konnte aber erst nach Entfernung von 30 mL Lösung aus dem 250 mL-Rundkolben eingefüllt werden. Erst jetzt war ein Verbleib an Bodenköper erreicht.

**Tab. A15** Ergebnisse der Löslichkeitsbestimmungen für die einzelnen Proben des Systems  $Ca(OAc)_2/CaCl_2/H_2O$ ; Berechnung der Molalitäten  $m_{Salz}$  siehe Kap. 6.2, Berechnung der Ionenbilanzen *IB* siehe Kap. 5.2; Bestimmung von Ca<sup>2+</sup> mittels ICP-OES, Bestimmung von OAc<sup>-</sup> und Cl<sup>-</sup> mittels IC/LD

Ansatz	Probe	Konzentration (g/L)		<i>IB</i> (%)	Masse Pro- belösung (g)	Molal (mol/	ität kg)	
		$c_{\rm OAc^-}$	c <sub>Cl</sub> −	<i>C</i> <sub>Ca</sub> 2+		WProbelösung	m <sub>Ca(OAc)2</sub>	m <sub>CaCl2</sub>
	CAC1101A	15.47	4.810	8.087	+2.0	5.0226	1.814	0.940
	CAC1101B	19.38	5.972	10.28	+4.4	6.2853	1.816	0.932
	CAC1102A	14.68	4.814	7.893	+3.3	5.0087	1.704	0.930
CA - C111	CAC1102B	18.55	6.020	9.780	+1.1	6.2607	1.728	0.934
CACCITI	CAC1103A	18.51	6.002	9.722	+0.6	6.2968	1.709	0.923
	CAC1103B	16.92	5.473	8.963	+1.9	5.7445	1.712	0.923
	CAC1104A	18.54	6.067	9.740	+0.3	6.3359	1.699	0.926
	CAC1104B	16.77	5.394	8.838	+1.5	5.6612	1.725	0.924
	CAC1201A	11.54	9.065	9.414	+5.4	5.9082	1.104	1.444
	CAC1201B	11.83	9.566	10.25	+11.4	6.2567	1.062	1.430
	CAC1202A	11.22	8.849	9.388	+8.6	5.8224	1.084	1.425
CA 0112	CAC1202B	12.35	9.869	10.382	8.2	6.4393	1.081	1.438
CAcCI12	CAC1203A	11.00	9.123	8.883	-0.1	5.9827	1.028	1.420
	CAC1203B	11.36	9.237	9.041	-0.5	6.0300	1.058	1.433
	CAC1204A	11.81	9.616	9.580	+1.9	6.3213	1.046	1.419
	CAC1204B	10.72	9.028	8.808	+1.0	5.7979	1.038	1.456
	CAC1301A	4.618	15.99	10.55	-0.7	6.7005	0.380	2.194
	CAC1301B	3.718	12.57	8.446	+1.2	6.3487	0.308	1.733
	CAC1302A	3.574	12.71	8.558	+2.5	5.4795	0.356	2.111
CA - C112	CAC1302B	4.430	15.44	10.24	+0.2	6.5208	0.374	2.170
CACCIIS	CAC1303A	4.350	15.18	10.06	+0.1	6.4488	0.371	2.154
	CAC1303B	3.925	13.68	9.125	+0.9	5.8252	0.370	2.148
	CAC1304A	3.528	12.51	8.389	+1.9	5.3367	0.362	2.141
	CAC1304B	4.739	16.49	10.93	0.0	6.9306	0.377	2.184
	CAC1401A	1.996	17.62	10.92	+3.6	6.1382	0.183	2.686
	CAC1401B	1.505	13.60	8.140	-1.0	4.6260	0.184	2.771
	CAC1402A	2.211	19.97	11.93	-1.3	6.8133	0.184	2.761
CA = C114	CAC1402B	1.524	13.60	8.130	-1.2	4.6353	0.186	2.765
CACCI14	CAC1403A	2.292	19.57	11.71	-1.5	6.7051	0.193	2.750
	CAC1403B	1.788	15.88	9.478	-1.5	5.4103	0.187	2.766
	CAC1404A	1.385	12.52	7.528	-0.4	4.3562	0.179	2.690
	CAC1404B	1.753	15.43	9.283	-0.5	5.3042	0.187	2.734

Ansatz	Probe	Konzentration (g/L)		<i>IB</i> (%)	Masse Pro- belösung (g)	Molal (mol/	Molalität (mol/kg)	
		c <sub>OAc</sub> -	C <sub>Cl−</sub>	$C_{Ca}^{2+}$		WProbelösung	m <sub>Ca(OAc)2</sub>	m <sub>CaCl2</sub>
	CAC1501A	0.5695	26.44	14.49	-5.8	6.4589	0.055	4.285
	CAC1501B	0.4301	20.58	11.24	-6.2	5.0135	0.054	4.302
	CAC1502A	0.3004	14.40	7.644	-9.9	3.4283	0.056	4.449
CA - C115	CAC1502B	0.5219	23.36	12.90	-4.8	5.6473	0.058	4.353
CACCIIS	CAC1503A	0.3094	16.46	9.199	-3.0	4.0433	0.048	4.243
	CAC1503B	0.3601	18.88	10.64	-1.9	4.6633	0.048	4.210
	CAC1505A	0.5569	26.24	14.83	-1.7	6.4975	0.054	4.198
	CAC1505B	0.5715	28.07	15.75	-2.6	6.8929	0.052	4.251
	CAC1601A	0.4171	31.78	17.42	-5.1	6.9018	0.040	5.109
	CAC1601B	0.4203	32.14	17.30	-7.5	6.8554	0.041	5.257
	CAC1602A	0.4050	32.51	17.57	-6.9	6.9673	0.039	5.214
$CA \circ C116$	CAC1602B	0.4206	31.43	16.73	-9.0	6.7634	0.042	5.185
CACCIIO	CAC1603A	0.3904	28.44	14.90	-11.1	6.1161	0.043	5.191
	CAC1603B	0.5018	31.22	16.57	-9.6	6.6769	0.051	5.243
	CAC1604A	0.4446	31.85	17.02	-8.5	6.7314	0.045	5.336
	CAC1604B	0.4202	32.69	17.52	-8.1	6.9734	0.041	5.255
	CAC1701A	0.2182	26.88	15.58	2.7	5.6713	0.026	5.336
$CA \circ C^{117}$	CAC1701B	0.3570	40.30	22.40	-3.0	8.1536	0.030	5.712
CACCIT	CAC1702A	0.2738	30.10	17.09	-0.1	6.1464	0.031	5.626
	CAC1702B	0.2262	33.52	19.57	+3.8	7.0622	0.022	5.342
	CAC1801A	4.749	8.290	6.108	-4.0	4.0236	0.658	1.912
CA = C[1]	CAC1801B	7.524	13.53	10.52	+4.2	6.8959	0.597	1.788
CACCIIS	CAC1802A	6.908	11.75	8.560	-6.4	5.5421	0.703	1.991
	CAC1802B	7.752	13.48	9.910	-4.5	6.4782	0.669	1.938
	CAC1901A	10.78	10.04	8.959	-5.4	5.8094	1.061	1.646
CA = C[1]0	CAC1901B	11.03	10.61	9.544	-2.7	6.1924	1.010	1.618
CACCITY	CAC1902A	8.793	8.562	7.747	-1.3	4.9767	1.001	1.624
	CAC1902B	11.32	10.75	9.985	+0.9	6.4814	0.982	1.553
	CAC1001A	11.16	10.13	9.268	-3.5	5.2340	1.279	1.935
	CAC1001B	13.13	12.34	11.42	-0.2	6.4341	1.211	1.896
	CAC1002A	9.195	8.585	7.730	-4.1	4.3864	1.256	1.954
$CA \circ C^{11}$	CAC1002B	15.94	15.06	14.00	+0.7	7.9208	1.190	1.871
CACUI	CAC1003A	10.64	8.943	8.551	-1.8	4.8597	1.308	1.830
	CAC1003B	16.53	14.06	13.40	-1.6	7.5517	1.309	1.855
	CAC1004A	12.75	10.95	10.35	-2.1	5.8911	1.291	1.847
	CAC1004B	14.22	12.02	11.47	-1.7	6.4014	1.335	1.879

Ansatz	Probe	Konzentration (g/L)		<i>IB</i> (%)	Masse Pro- belösung (g)	Molal (mol/	Molalität (mol/kg)	
		c <sub>OAc</sub> -	c <sub>Cl</sub> −	$C_{Ca}^{2+}$		WProbelösung	m <sub>Ca(OAc)2</sub>	m <sub>CaCl2</sub>
	CAC2001A	1.455	11.68	6.879	-4.1	3.4869	0.249	3.326
	CAC2001B	1.555	12.96	7.626	-3.9	3.8667	0.240	3.325
CA C12	CAC2002A	2.464	19.15	11.82	+1.8	5.9824	0.242	3.127
	CAC2002B	2.815	22.14	13.34	-1.3	6.7260	0.248	3.250
CACCIZ	CAC2003A	1.927	15.24	9.005	-3.8	4.5656	0.252	3.314
	CAC2003B	2.356	18.44	11.06	-2.0	5.5814	0.251	3.267
	CAC2004A	2.481	18.80	11.59	+1.5	5.8340	0.250	3.160
	CAC2004B	2.967	22.77	13.81	-0.6	6.9371	0.253	3.239
	CAC3001A	1.159	25.09	15.57	+8.9	6.2941	0.115	4.159
	CAC3001B	1.172	31.65	18.81	+3.8	7.5626	0.099	4.458
	CAC3002A	1.311	31.66	18.70	+2.6	7.4910	0.113	4.534
$C \wedge c C l 2$	CAC3002B	0.916	26.38	15.66	+3.8	6.2793	0.093	4.479
CACCIS	CAC3003A	1.199	33.23	19.60	+2.9	7.8243	0.099	4.556
	CAC3003B	1.277	24.22	14.53	+3.8	5.7662	0.143	4.512
	CAC3004A	1.259	31.43	-	-	7.4062	0.110	4.557
	CAC3004B	0.9259	26.48	-	-	6.2808	0.095	4.504
	CAC4001A	0.8647	29.65	17.25	+1.5	6.4389	0.090	5.149
	CAC4001B	1.152	33.86	19.76	+1.6	7.2377	0.108	5.293
	CAC4002A	0.9784	-	21.54	-	8.0354	-	-
$CA \circ C14$	CAC4002B	0.7478	28.22	16.19	-0.1	6.1187	0.082	5.154
CACC14	CAC4003A	0.8598	31.01	17.65	-1.2	6.5420	0.090	5.388
	CAC4003B	1.155	32.56	19.12	+2.3	6.9601	0.113	5.296
	CAC4004A	0.7588	25.38	14.37	-2.2	5.3996	0.096	5.323
	CAC4004B	0.9448	29.75	16.97	-1.3	6.3624	0.101	5.284
	CAC5001A	0.9672	30.72	18.12	+3.2	6.3176	0.106	5.628
	CAC5001B	1.447	37.13	22.34	5.3	7.8232	0.127	5.430
	CAC5002A	0.9850	30.29	17.89	+3.3	6.2168	0.110	5.652
$C \wedge cC $	CAC5002B	1.190	38.79	23.00	+3.9	8.1158	0.101	5.470
CACCIS	CAC5003A	1.098	29.80	16.93	-2.3	6.0855	0.126	5.711
	CAC5003B	1.376	38.08	22.40	+2.4	7.8056	0.123	5.674
	CAC5004A	1.026	31.31	18.21	+1.2	6.4010	0.112	5.688
	CAC5004B	1.351	38.01	22.12	+1.1	7.7319	0.123	5.743
	CAC6001A	1.018	27.49	16.08	+1.7	5.5009	0.131	5.907
	CAC6001B	1.351	39.22	22.91	+1.7	7.8357	0.122	5.915
	CAC6002A	1.387	38.76	21.82	-3.3	7.8175	0.125	5.826
	CAC6002B	1.141	33.08	19.27	+1.3	6.5779	0.124	5.962
CACUID	CAC6003A	1.022	30.30	17.92	+3.4	6.1102	0.118	5.822
	CAC6003B	1.332	39.37	23.58	+5.1	8.0488	0.116	5.690
	CAC6004A	1.213	36.81	20.90	-2.0	7.4034	0.116	5.844
	CAC6004B	1.296	36.41	20.35	-4.3	7.2486	0.127	5.955

Ansatz	Probe	Konz	Konzentration (g/L)		<i>IB</i> (%)	Masse Pro- belösung (g)	Molalität (mol/kg)	
		COAc <sup>-</sup>	<i>c</i> <sub>Cl</sub> −	$c_{Ca^{2+}}$		WProbelösung	m <sub>Ca(OAc)2</sub>	m <sub>CaCl2</sub>
	CAC7001A	17.19	5.535	9.371	+6.0	5.9259	1.676	0.899
	CAC7001B	17.41	5.567	9.227	+2.5	6.0062	1.674	0.891
	CAC7002A	15.85	5.094	8.381	+2.0	5.4714	1.673	0.896
$C \wedge c C T$	CAC7002B	18.28	5.913	9.633	+1.2	6.2823	1.684	0.907
CACCI/	CAC7003A	18.02	5.806	9.387	-0.2	6.1563	1.697	0.911
	CAC7003B	17.35	5.532	8.986	-0.4	5.8189	1.739	0.924
	CAC7004A	16.07	5.198	8.445	+0.9	5.5080	1.690	0.911
	CAC7004B	19.44	6.235	10.28	+2.1	6.6434	1.696	0.906
	CAC8001A	8.967	11.65	9.835	+2.9	5.4379	0.967	2.092
	CAC8001B	10.56	13.35	11.53	+4.7	6.3959	0.963	2.028
	CAC8002A	9.310	12.10	10.22	+3.0	5.6933	0.956	2.069
CA = C19	CAC8002B	10.67	13.97	11.84	+3.8	6.5740	0.948	2.067
CACCI8	CAC8003A	9.441	12.21	10.48	+4.9	5.7788	0.954	2.055
	CAC8003B	11.26	13.94	11.93	+2.5	6.5936	1.004	2.071
	CAC8004A	8.967	11.76	10.12	+5.8	5.5767	0.936	2.045
	CAC8004B	11.44	14.47	12.69	+6.8	6.9604	0.957	2.015
	CAC9001A	0.8635	38.36	22.16	+1.2	6.2853	0.113	8.385
	CAC9001B	1.111	48.62	27.90	+0.2	7.7732	0.121	8.804
	CAC9002A	0.5037	34.31	20.52	+6.4	5.7899	0.069	7.879
	CAC9002B	1.252	51.91	29.80	+0.2	8.3653	0.126	8.675
CACCI9	CAC9003A	0.9082	38.15	22.10	+1.4	6.2150	0.121	8.489
	CAC9003B	1.222	51.12	29.48	+0.8	8.2892	0.123	8.569
	CAC9004A	0.9155	37.68	22.17	+3.5	6.2864	0.118	8.109
	CAC9004B	1.152	47.76	27.59	+1.0	7.8130	0.122	8.425
	CAC2101A	11.41	7.387	7.980	-1.1	4.9972	1.321	1.425
	CAC2101B	14.58	9.399	10.27	+0.1	6.408	1.314	1.411
	CAC2102A	13.89	9.045	9.756	-0.9	6.1108	1.315	1.426
CA = C[2]	CAC2102B	11.66	7.544	8.155	-1.1	5.1325	1.313	1.414
CACCIZI	CAC2103A	13.85	7.902	9.661	+7.1	6.1533	1.273	1.209
	CAC2103B	12.82	8.357	8.962	-1.7	5.6383	1.316	1.428
	CAC2104A	12.50	7.784	8.684	+0.6	5.4722	1.315	1.364
	CAC2104B	14.09	8.184	9.784	+5.3	6.1972	1.293	1.251
	CAC2201A	10.12	18.58	13.78	-1.5	6.8244	0.913	2.792
	CAC2201B	8.163	14.97	10.89	-4.1	5.4734	0.920	2.810
	CAC2202A	8.806	16.19	11.79	-3.8	5.8881	0.925	2.831
CA - C122	CAC2202B	9.124	16.89	12.49	-1.7	6.1816	0.909	2.804
CACCI22	CAC2203A	8.821	16.70	12.10	-3.6	6.0906	0.891	2.809
	CAC2203B	7.754	15.36	11.91	+6.9	5.9530	0.776	2.559
	CAC2204A	8.705	16.53	11.74	-6.1	5.9281	0.910	2.877
	CAC2204B	9112	17 17	12.25	-5.8	6.0812	0.935	2.935

Ansatz	Probe	Konzentration (g/L)		<i>IB</i> (%)	Masse Pro- belösung (g)	Molal (mol/	lität kg)	
		c <sub>OAc</sub> -	c <sub>Cl−</sub>	$c_{Ca^{2+}}$		WProbelösung	m <sub>Ca(OAc)2</sub>	m <sub>CaCl2</sub>
	CAC2301A	5.144	25.27	15.75	-2.3	6.8091	0.485	3.971
	CAC2301B	4.639	23.04	14.20	-3.7	6.2154	0.479	3.962
	CAC2302A	5.019	24.57	15.24	-3.0	6.6699	0.482	3.928
$CA \circ C122$	CAC2302B	4.748	23.35	14.44	-3.4	6.3197	0.482	3.945
CACC125	CAC2303A	4.451	22.68	14.29	-0.4	6.2158	0.455	3.861
	CAC2303B	4.601	23.27	14.66	-0.5	6.3699	0.459	3.870
	CAC2304A	4.557	23.14	14.64	+0.1	6.3507	0.456	3.853
	CAC2304B	3.642	18.58	11.89	+1.7	5.1640	0.445	3.780
	CAC2401A	3.243	30.65	17.73	-5.1	7.0112	0.312	4.917
	CAC2401B	2.811	26.88	15.14	-8.5	6.1018	0.312	4.975
	CAC2402A	3.327	31.46	17.87	-7.5	7.1466	0.316	4.973
$CA \circ C124$	CAC2402B	2.932	27.77	15.38	-10.8	6.3043	0.316	4.978
CACC124	CAC2403A	2.883	28.07	15.44	-11.4	6.4175	0.303	4.915
	CAC2403B	3.015	29.22	16.95	-4.6	6.5893	0.311	5.026
	CAC2404A	3.048	28.88	15.92	-11.4	6.4959	0.320	5.052
	CAC2404B	2.749	26.36	15.97	+1.1	6.3700	0.282	4.508
	CAC2501A	2.136	30.90	17.45	-5.5	6.3327	0.240	5.779
	CAC2501B	2.383	35.08	19.94	-4.6	7.0491	0.243	5.968
	CAC2502A	2.386	35.73	18.03	-19.8	7.1769	0.239	5.970
$CA \circ C125$	CAC2502B	2.238	32.50	18.40	-5.2	6.5421	0.246	5.955
CACC125	CAC2503A	2.171	31.34	18.23	-1.6	6.4822	0.237	5.689
	CAC2503B	2.537	36.43	20.65	-5.1	7.4006	0.245	5.865
	CAC2504A	2.033	30.47	16.55	-10.4	6.1268	0.239	5.960
	CAC2504B	2.343	33.54	18.87	-6.1	6.7897	0.247	5.900
	CAC2601A	1.630	29.93	17.69	1.7	5.6307	0.217	6.640
	CAC2601B	2.456	43.50	25.21	-1.1	8.0486	0.232	6.847
	CAC2602A	2.285	42.08	24.34	-1.2	7.6948	0.228	6.984
$C \wedge c C D $	CAC2602B	1.951	35.02	19.97	-3.2	6.5301	0.226	6.748
CACCIZO	CAC2603A	1.927	35.79	18.77	-14.0	6.5707	0.224	6.933
	CAC2603B	2.096	38.91	21.03	-10.1	7.0521	0.229	7.097
	CAC2604A	1.854	35.62	20.50	-1.7	6.5552	0.215	6.894
	CAC2604B	2.009	36.89	20.74	-5.0	6.7533	0.228	6.973
	CAC2701A	6.466	20.01	13.77	+2.6	6.2482	0.644	3.321
CA = C127	CAC2701B	7.246	21.44	15.29	+6.4	6.8714	0.652	3.210
CACC127	CAC2702A	7.466	22.13	15.32	+2.4	6.8522	0.684	3.378
	CAC2702B	6.454	20.10	13.95	+3.9	6.2618	0.642	3.329
	CAC2801A	4.866	22.64	14.86	+3.8	6.3369	0.486	3.766
CAcCl28	CAC2801B	5.058	23.38	15.16	+2.1	6.4989	0.494	3.806
	CAC2802A	4.387	20.28	13.10	+1.5	5.5836	0.502	3.862
	CAC2802B	6.031	27.88	18.09	+2.1	7.6413	0.505	3.889

Ansatz	Probe	Konzentration (g/L)		<i>IB</i> (%)	Masse Pro- belösung (g)	Molal (mol/	lität 'kg)	
		c <sub>OAc</sub> -	c <sub>Cl−</sub>	$c_{Ca^{2+}}$		WProbelösung	m <sub>Ca(OAc)2</sub>	m <sub>CaCl2</sub>
	CAC2901A	1.484	37.95	21.12	-5.1	5.9409	0.219	9.318
	CAC2901B	1.167	32.33	18.47	-1.4	5.1138	0.197	9.097
CACC129	CAC2902A	0.8402	22.18	12.82	0.0	3.4774	0.211	9.279
	CAC2902B	0.7903	15.34	10.87	+26.9	2.5548	0.257	8.307
	CAC2911A	1.688	33.63	20.12	+3.6	5.8986	0.227	7.518
	CAC2911B	1.634	34.57	21.13	+6.7	6.1252	0.209	7.366
CACCI291	CAC2912A	1.876	34.29	20.85	+5.5	6.1297	0.239	7.281
	CAC2912B	2.685	47.49	29.05	+6.1	8.4959	0.247	7.281
	CAC2921A	1.363	37.59	22.17	+2.8	6.1817	0.183	8.419
CA - C1202	CAC2921B	1.946	37.75	22.77	+4.7	6.3508	0.252	8.149
CACCI292	CAC2922A	1.684	32.98	19.94	+5.0	5.5055	0.254	8.272
	CAC2922B	3.427	58.53	34.12	-0.5	9.3634	0.319	9.065
	CAC2932A	0.2609	19.82	11.65	+4.1	2.8299	0.088	11.087
CA - C1202	CAC2932B	0.4037	27.09	15.83	+3.3	3.8674	0.099	11.101
CACCI293	CAC2933A	0.6340	37.19	22.02	+4.8	5.2601	0.116	11.370
	CAC2933B	0.5855	35.75	20.79	+2.5	5.0040	0.114	11.631

Tab. A15 (FORTSETZUNG)

**Tab. A16** Zusammensetzung der Lösungen (L), der Lösungen mit Bodenkörper (L+B) und der feuchten Bodenkörper (B) der 278.15 K-Isothermen zur Bodenkörperbestimmung nach SCHREINEMAKERS

Ansatz	<b>Untersuchte Probe</b>	Zusammensetzung					
		Gew% Ca(OAc) <sub>2</sub>	Gew% CaCl <sub>2</sub>	Gew% H <sub>2</sub> O			
CA <sub>c</sub> Cl11	L	19.95	7.48	72.57			
CACCITI	В	70.65	2.41	26.94			
CA = C[1]2	L	12.67	11.98	75.35			
CACCIIZ	В	34.50	22.56	42.94			
	L	11.98	13.34	74.68			
CA 0110	L+B	13.26	14.07	72.67			
CACCITY	L+B	12.77	13.81	73.42			
	В	27.68	20.50	51.82			
	L	7.90	16.09	76.01			
$CA \circ C^{119}$	L+B	10.623	17.362	72.015			
CACCII8	L+B	9.63	16.55	73.82			
	В	26.64	21.43	51.93			
CA-C112	L	4.51	18.44	77.05			
CACCI13	В	35.27	23.48	41.15			
CA = C [1] 4	L	2.19	22.81	75.00			
CACCI14	В	32.49	23.27	44.24			

Ansatz	Untersuchte Probe	Zusammensetzung					
		Gew% Ca(OAc) <sub>2</sub>	Gew% CaCl <sub>2</sub>	Gew% H <sub>2</sub> O			
CAcCl15	L	0.565	32.052	67.383			
CACCITS	В	26.73	26.33	46.94			
CA = Cl1(	L	0.43	36.54	63.03			
CACCIIO	В	23.11	28.62	48.27			
	L	0.24	37.83	61.93			
CAcCl17	L+B	0.22	40.36	59.42			
	В	0.38	48.87	50.75			

Tab. A16 (FORTSETZUNG)

**Tab. A17** Zusammensetzung der Lösungen (L), der Lösungen mit Bodenkörper (L+B) und der feuchten Bodenkörper (B) der 323.15 K-Isothermen zur Bodenkörperbestimmung nach SCHREINEMAKERS

Ansatz	<b>Untersuchte Probe</b>	Zusammensetzung						
		Gew% Ca(OAc) <sub>2</sub>	Gew% CaCl <sub>2</sub>	Gew% H <sub>2</sub> O				
CA • C121	L	15.23	11.16	73.61				
CACCIZI	В	92.41	1.64	5.95				
	L	7.05	24.97	67.98				
C A aC127	L+B	13.48	24.67	61.85				
CACC12/	L+B	13.1865	24.9753	61.8382				
	В	27.97	23.69	48.34				
CAcCl28	L	5.23	28.27	66.50				
	L+B	11.20	26.90	61.90				
	L+B	10.94	26.89	62.17				
	В	35.31	24.10	40.59				
CacCl23	L	4.914	28.703	66.383				
	В	48.152	28.834	23.014				
$C_{22}C_{124}$	L	3.06	34.23	62.71				
CaCC124	В	45.92	32.28	21.80				
CacCl25	L	2.263	38.619	59.118				
CacCI25	В	42.56	33.06	24.38				
CacCl26	L	1.977	42.476	55.547				
CacCI20	В	44.608	38.716	16.676				
	L	1.97	44.08	53.95				
CAcCl201	L+B	4.53	42.64	52.83				
CAUCIZ	L+B	4.735	44.077	51.188				
	В	36.23	33.30	30.47				
	L	1.86	47.00	51.14				
$C \wedge c (1202)$	L+B	2.64	47.85	49.51				
CAUCI292	L+B	2.81534	47.23542	49.94924				
	В	31.80	43.84	24.36				

<b>Tab. A17</b> (F	ab. AI7 (FORISEIZUNG)						
Ansatz	Untersuchte Probe	Zusammensetzung					
		Gew% Ca(OAc) <sub>2</sub>	Gew% CaCl <sub>2</sub>	Gew% H <sub>2</sub> O			
	L	1.61	49.79	48.60			
CAcCl29	L+B	6.44	47.20	46.36			
	L+B	6.53	47.25	46.22			
	В	33.56	45.32	21.12			
	L	0.72	55.23	44.05			
C A a C1202	L+B	0.868	57.696	41.436			
CACCI293	L+B	1.038	56.745	42.217			
	В	0.37	68.47	31.16			

Schriftenreihe ANGEWANDTE ANALYTIK, Hrsg: Dr. M. Steiger, Institut für Anorganische und Angewandte Chemie der Universität Hamburg, Martin-Luther-King-Platz 6, 20146 Hamburg

#### 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.; Steimle, 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 Untersuchugen 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.

Schriftenreihe ANGEWANDTE ANALYTIK, Hrsg: Dr. M. Steiger, Institut für Anorganische und Angewandte Chemie der Universität Hamburg, Martin-Luther-King-Platz 6, 20146 Hamburg

- 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 Gesteinsund 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.

Schriftenreihe ANGEWANDTE ANALYTIK, Hrsg: Dr. M. Steiger, Institut für Anorganische und Angewandte Chemie der Universität Hamburg, Martin-Luther-King-Platz 6, 20146 Hamburg

- Bd. 35 Dannecker, W., Haupt, O. (1999): Entwicklung eines Direktanalysensystems für Stäube auf Filtern, *Abschluβbericht 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 Röhrl, 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.
- **Bd. 44 Beyer, R. (2001)**: Charakterisierung von binären und ternären Elektrolytsystemen mit Anionen organischer Säuren Wasseraktivitätsmessungen und thermodynamische Modellierung, *Diss. Fachbereich Chemie der Universität Hamburg*, 140 Seiten.
- **Bd. 45** Wieberneit, N. (2001): Einsatz der ICP-Massenspektrometrie zur Multielementbestimmung in biologischen Proben, *Diss. Fachbereich Chemie der Universität Hamburg*, 132 Seiten.
- **Bd. 46** Harmel, R. (2001): Einsatz der energiedispersiven Röntgenfluoreszenzspektrometrie zur Untersuchung kleiner Substanzmengen staubförmiger Proben, *Diss. Fachbereich Chemie der Universität Hamburg*, 149 Seiten.
- **Bd. 47 Tamm, S. (2002)**: Bestimmung der räumlichen und zeitlichen Variabilität reaktiver Stickstoffverbindungen im marinen Aerosol küstenferner Gebiete der Nordsee, *Diss. Fachbereich Chemie der Universität Hamburg*, 178 Seiten.
- **Bd. 48** Schäfer, M. (2002): Entwicklungen und Modifizierungen von Methoden zur Bestimmung von Element-Tiefenprofilen in Sedimentgesteinen, *Diss. Fachbereich Chemie der Universität Hamburg*, 244 Seiten.
- **Bd. 49** Willers, U. (2002): Chemische und physikalische Schadensprozesse an mineralischen Baustoffen Untersuchungen an originären und schutzmittelbehandelten Prüfkörpern, *Diss. Fachbereich Chemie der Universität Hamburg*, 161 Seiten.
- **Bd. 50 Dorn, J. (2003)**: Experimentelle Bestimmung und thermodynamische Modellierung von Löslichkeitsgleichgewichten im System Na<sup>+</sup>-Ca<sup>2+</sup>-OAc<sup>-</sup>-Cl<sup>-</sup>-H<sub>2</sub>O, *Diss. Fachbereich Chemie der Universität Hamburg*, 218 Seiten.