

Zusammenfassung

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Summary

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

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

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

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

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

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

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

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