

KfK 3599
September 1983

**Entwicklung und
experimentelle Überprüfung
eines komplexchemischen
Gleichgewichtsmodells für
Gewässer am Beispiel des
Rheinwassers**

**E.-Ch. Hennes
Institut für Radiochemie**

Kernforschungszentrum Karlsruhe

KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE

Institut für Radiochemie

KfK 3599

Entwicklung und experimentelle Überprüfung eines komplex-
chemischen Gleichgewichtsmodells für Gewässer am Beispiel
des Rheinwassers ⁺)

Eva-Christine Hennes

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe

⁺) Von der Fakultät für Chemie der Universität Karlsruhe (TH)
genehmigte Dissertation

Als Manuskript vervielfältigt
Für diesen Bericht behalten wir uns alle Rechte vor

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH
ISSN 0303-4003

Zusammenfassung

Zur Berechnung der chemischen Verbindungsform von Gewässerinhaltsstoffen wird ein Modell des Rheinwassers auf komplexchemischer Basis vorgestellt. Es berücksichtigt die anorganischen Haupt- und Spurenkomponenten in der Lösungsphase, schwerlösliche Verbindungen, sowie den Kontakt mit der Atmosphäre. Die mathematische Lösung des Systems erfolgt mit Hilfe des hierfür entwickelten Rechenprogramms MULTI4, das in der Computersprache APL geschrieben wurde. Das Rheinwassermodell und MULTI4 sind so angelegt, daß Änderungen in der Zusammensetzung leicht möglich sind. Die experimentelle Bestätigung der berechneten Zusammensetzung des Rheinwassers wurde anhand von Leitfähigkeitsmessungen eines Modellwassers, des sogenannten künstlichen Rheinwassers, vorgenommen. Dazu wurden die Leitfähigkeiten einer Verdünnungsreihe des Modellwassers für 25°C gemessen und mit den berechneten Leitfähigkeiten verglichen. Die mittlere Abweichung zwischen Meß- und Rechenwerten betrug 0,3% und lag damit innerhalb des vorausgesetzten Meßfehlerbereiches von 1%. Bei einer ähnlichen Untersuchung mit Messungen für 5-30°C wurde eine Genauigkeit von 0,2% erzielt. Hierfür war zunächst die Aufstellung einer geeigneten Temperaturfunktion der Ionenäquivalentleitfähigkeit λ^0 notwendig. Die erforderlichen $\lambda^0(t)$ -Werte konnten zum Teil der Literatur entnommen werden. Für insgesamt 12 Kationen und Anionen mußten sie jedoch neu bestimmt werden. Die Berechnung der Spezifikationen der Hauptkomponenten im Rheinwasser hat gezeigt, daß Sulfat den stärksten Einfluß auf den Gesamtkomplexierungsgrad hat. Von den Kationen liegen vor allem Calcium und Magnesium in komplexer Form vor und zwar überwiegend als Sulfatverbindung. Weiterhin wurden die Spezifikationen der Schwermetalle im Rheinwasser berechnet, die je nach Kation hauptsächlich als $\text{Me}(\text{CO}_3)^0$ -Verbindung oder als freies Kation vorliegen. Eisen liegt zu mehr als 99% als Eisenhydroxid vor. Es wurde außerdem der Einfluß von Nitrilotriessigsäure, einem möglichen Phosphatersatzstoff in Waschmitteln, auf die Schwermetall-Spezifikationen im Rheinwasser ermittelt. Im Konzentrationsbereich von 100 - 500 $\mu\text{g/l}$ NTA liegen die betrachteten Schwermetalle, außer Eisen, überwiegend als $\text{Me}(\text{NTA})^-$ -Komplex vor.

Development and Experimental Verification of a Complex Chemical
Equilibrium Model for Waters using the River Rhine Water as an
Example

Abstract

A model of the Rhine water based on complex chemistry is introduced which allows to calculate the form of chemical compounds taken by the water contents. By this model the inorganic main and trace components in the dissolved phase, hardly soluble compounds as well as the contact with the atmosphere are taken into account. The system is solved mathematically by using the MULTI4 computer code developed for this purpose and written in the APL computer language. The Rhine water model and MULTI4 have been designed such that modifications in the composition can be conveniently performed. The experimental verification of the calculated composition of Rhine water was carried out by measurements of the conductivity of a model water, the so-called artificial Rhine water. For this purpose, the conductivities of a series of diluted model waters were measured at 25°C and compared with the calculated conductivities. The mean deviation between the measured and calculated values was 0.3%, i.e. within the assumed error band of 1%. In a similar investigation with measurements at 5-30°C an accuracy of 0.2% was achieved. The prerequisite was to establish a suitable temperature function of the ion equivalent conductivity λ^0 . Some of the required $\lambda^0(t)$ -values were taken from the literature. But they had to be specifically determined for 12 cations and anions at all. Calculation of the specifications of the main substances contained in Rhine water has shown that sulfate exerts the strongest influence on the overall degree of complexing. Of the cations above all calcium and magnesium occur as complexes, most of them as sulfate compounds. Besides, the specifications of the heavy metals in the Rhine water were calculated which, depending on the cations, are present mainly as $\text{Me}(\text{CO}_3)^0$ compounds or as free cations. Iron occurs by more than 99% as colloidal iron hydroxide. Moreover, the influence of nitrilotriacetic acid, a possible substitute for phosphate in detergents, on the heavy metal specifications in Rhine water was determined. Within the range of concentrations from 100-500 $\mu\text{g/l}$ NTA the heavy metals considered, except for iron, predominantly occur as $\text{Me}(\text{NTA})^-$ complexes.

<u>Inhaltsverzeichnis</u>	Seite
Zusammenfassung	I
Inhaltsverzeichnis	III
Abkürzungsverzeichnis	V
1. Einleitung und Aufgabenstellung	1
2. Komplexchemisches Rheinwassermodell	2
2.1 Allgemeines über chemische Gewässermodelle	2
2.2 Rechenprogramm MULTI4 für das komplex-chemische Modell	4
2.3 Definition des komplexchemischen Modells der Hauptkomponenten des Rheinwassers	13
3. Experimentelle Prüfung des komplexchemischen Rheinwassermodells	19
3.1 Möglichkeiten zur Prüfung eines Gewässermodells	19
3.2 Theorie zur Berechnung der Leitfähigkeit	20
3.3 Überprüfung der Leitfähigkeitsgleichung mittels Literaturdaten	25
3.4 Messung der Leitfähigkeit des künstlichen Rheinwassers bei 25 ⁰ C und Vergleich mit dem Rechenergebnis	28
3.5 Prüfung des Rheinwassermodells im Temperaturbereich 5-30 ⁰ C	33
3.5.1 Gleichung zur Berechnung der Äquivalentleitfähigkeit in Abhängigkeit von der Temperatur	34
3.5.2 Ermittlung der Temperaturabhängigkeit der Äquivalentleitfähigkeiten im Bereich 5-30 ⁰ C	41
3.5.3 Messung der Leitfähigkeit des künstlichen Rheinwassers bei 5-30 ⁰ C und Vergleich mit den Rechenergebnissen	47

4.	Chemische Spezifikation der Hauptkonstituenten des Rheinwassers in Abhängigkeit von Temperatur und pH-Wert	52
5.	Untersuchungen über den Einfluß des Phosphatersatzstoffes "NTA" auf die chemische Spezifikation von Blei im künstlichen Rheinwasser	57
5.1	Leitfähigkeitsmessung von KRW3 nach Zugabe von $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$	57
5.2	Leitfähigkeitsmessung von KRW3 nach Zugabe von $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ und Na_2HNTA	61
6.	Chemische Spezifikation der Schwermetalle im Rheinwasser und ihre Beeinflussung durch den Phosphatersatzstoff "NTA"	65
7.	Meß- und Analysenmethoden	84
8.	Beschreibung der Programme	86
9.	Tabellenanhang	110
10.	Literaturverzeichnis	154

Abkürzungsverzeichnis

A	: Konstante der Debye-Hückel-Gleichung (12)
α	: ion-size-Parameter
B	: Konstante der Debye-Hückel-Gleichung (12)
B2	: Funktion der Hückel-Gleichung (12a)
B(M,X)	: "interaction coefficient" der Guggenheim-Gleichung (12d)
C	: molare Konzentration
CA	: Aktivität
CK	: Konstituentenkonzentration
CKT	: Gesamtkonzentration einer Konstituente
CKT ₀	: Einwaagekonzentration einer Konstituente
CM	: molale Konzentration
CR	: Abkürzung für die Reihenentwicklung in Gleichung (6) und (14)
CT	: analysierte Gesamtkonzentration (Kapitel 5)
C _t	: Konzentration bei der Temperatur t
c _n	: Parameter der Onsager-Fuoss-Gleichung (20)
d _t	: Dichte einer Lösung bei der Temperatur t
d _w	: Dichte von Wasser
E	: Konstante aus der Onsager-Theorie in Gleichung (27)
E	: Exponent der Gleichung (10) (Dämpfungsfaktor)
E _a	: Aktivierungsenergie der Viskosität
e ₀	: elektrische Ladung
F ₀	: Faraday-Konstante
F	: Aktivitätskoeffizient
f	: Leitfähigkeitskoeffizient
h	: Planck-Konstante
I	: Ionenstärke
i	: Laufindex für Konstituenten und Spezies
J ₁ , J ₂	: Konstanten der Leitfähigkeitsgleichung (27)
j	: Spezies-Index
K	: thermodynamische Bildungskonstante
K _H	: Henry-Konstante
K _{Ref}	: thermodynamische Bildungskonstante bei der Referenztemperatur
K _w	: Ionenprodukt des Wassers
k	: Konstante des Kohlrausch-Gesetzes (15)
k	: Konstituenten-Index

VI

L	: Abstand zwischen benachbarten Gleichgewichtspositionen in der Flüssigkeit in Gleichung (33) und (35)
M	: Symbol für Kationen in Gleichung (12c) und (12d)
m_s	: Masse des eingewogenen Salzes
m_w	: Masse des Wassers
N	: stöchiometrischer Index
n	: Molzahl
p	: Druck
q	: Parameter der Onsager-Gleichung (17)
R	: allgemeine Gaskonstante
r	: Stokesscher Ionenradius
$r(j)^{(n)}$: Parameter der Onsager-Fuoss-Gleichung (20)
S	: Konstante aus der Onsager-Theorie in Gleichung (27)
S_1, S_2	: Hilfsvariable in Gleichung (6) und (7)
SI	: Sättigungsindex
SR	: Hilfsvariable in Gleichung (4d) und (4e)
T	: absolute Temperatur in Kelvin
T_{Ref}	: Referenztemperatur
TIC	: Kohlensäuresumme (total inorganic carbon)
t	: Temperatur in Celsius
$t(j_i)$: Parameter der Onsager-Fuoss-Gleichung (20)
w^0	: Ionengeschwindigkeit bei unendlicher Verdünnung
VD	: Hilfsvariable in Gleichung (4d) und (4e)
VDC	: Hilfsvariable in Gleichung (4d) und (4e)
X	: elektrische Feldstärke
X	: Symbol für Anionen in Gleichung (12c) und (12d)
Z	: Ionenladung
$\Delta C_{P, Ref}$: Wärmekapazität bei der Referenztemperatur
ΔG_o^\ddagger	: Gibbsche freie Aktivierungsenergie
ΔH_o^\ddagger	: Aktivierungsenthalpie
ΔH_{Ref}	: Reaktionsenthalpie bei der Referenztemperatur
ΔS_o^\ddagger	: Aktivierungsentropie
α, β	: Konstanten der Debye-Hückel-Leitfähigkeitsgleichung (16)
δ	: dielektrisches Inkrement der Hückel-Gleichung (12a)
$\delta(ij)$: Kronecker Symbol

VII

ϵ	: Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels
η	: dynamische Viskosität des Lösungsmittels
κ	: spezifische Leitfähigkeit
Λ	: Äquivalentleitfähigkeit bei der Konzentration C bzw. der Ionenstärke I
Λ^0	: Äquivalentleitfähigkeit bei unendlicher Verdünnung
λ	: Ionenäquivalentleitfähigkeit bei der Konzentration C bzw. der Ionenstärke I
λ^0	: Ionenäquivalentleitfähigkeit bei unendlicher Verdünnung
λ^0_{Ref}	: Ionenäquivalentleitfähigkeit bei unendlicher Verdünnung bei der Referenztemperatur
μ	: Parameter der Onsager-Fuoss-Gleichung (20)
ξ_{AL}	: Aktivierungsenergie der Leitfähigkeit
$\xi_{\text{AL,Ref}}$: Aktivierungsenergie der Leitfähigkeit bei der Referenztemperatur
ξ_{TAL}	: Temperaturkoeffizient der Aktivierungsenergie der Leitfähigkeit
$\xi_{\text{TAL,Ref}}$: Temperaturkoeffizient der Aktivierungsenergie der Leitfähigkeit bei der Referenztemperatur
σ_{rel}	: relative Standardabweichung
ω	: Parameter der Onsager-Gleichung (17)
∞	: Matrixprodukt

In der vorliegenden Arbeit wurde weitgehend die durch das SI-System vorgegebene Konvention der Einheiten beibehalten. Nur die Einheiten der Reaktionsenthalpie ΔH (cal/mol), der Wärmekapazität ΔC_P (cal/grd.mol) und der Ionenäquivalentleitfähigkeit λ (S·cm/g-Äquiv.) wurden so belassen, wie sie in den Tabellenwerken fast ausschließlich zu finden sind.

1. Einleitung und Aufgabenstellung

Die in einem Gewässer vorliegenden anorganischen und organischen Komponenten bilden ein komplexes Gleichgewichtssystem mit einer Vielzahl von Spezies, wobei die Konzentration jeder Spezies von denjenigen der übrigen beeinflusst wird. Aus der chemischen Analyse eines Wassers erhält man nur die Gesamtkonzentration der Komponenten eines Ionengleichgewichtes, die meist als Konzentration des vollständig dissoziierten Bestandteiles oder der in größter Konzentration auftretenden Spezies angegeben wird. So führt man beispielsweise die Verbindungen der Kohlensäure als " HCO_3^- " an oder die metallhaltigen Spezies durch die Angabe des freien Kations. Über die chemische Form der Wasserinhaltsstoffe ist jedoch allein aus der Analyse keine Aussage möglich. Die isolierte Berechnung der Konzentrationen der einzelnen Dissoziationsstufen einer Säure oder der Komplexe zwischen Kationen und Anionen aufgrund der Bildungskonstanten führt nur in einfachen Systemen zum richtigen Ergebnis, wenn keine Konkurrenzreaktionen mit anderen Komponenten stattfinden. In einem Gewässer ist die Bildung einer chemischen Spezies jedoch von vielen Faktoren abhängig, wie pH-Wert, Temperatur und insbesondere das Vorliegen anderer, auch nicht unmittelbar an dem betreffenden Gleichgewicht beteiligter Komponenten. Für die Berechnung der chemischen Spezifikation der Wasserinhaltsstoffe, die eine beträchtliche Anzahl von nebeneinander vorliegenden Gleichgewichten berücksichtigen muß, ist daher die Aufstellung eines Gewässermodells erforderlich, dessen Auswertung nur über einen Computer vorgenommen werden kann.

Die chemische Spezifikation der Gewässerkomponenten ist für die Ökologie eines Gewässers und auch für seine Verwendbarkeit als Trinkwasserquelle von großer Bedeutung. So ist ein auf aquatische Organismen toxisch wirkendes Schwermetall, wie beispielsweise Cadmium, in Form des freien Kations bedenklicher als die komplexierte Spezies. Bei der Trinkwasseraufbereitung kann die chemische Spezifikation der Wasserinhaltsstoffe insofern eine Rolle spielen, als sich das Verhalten der zu entfernenden Substanzen bei Fällungs- und Adsorptionsprozessen auch bei der Bodenpassage durch Komplexierung ändern kann. Mit Hilfe eines komplexchemischen Modells, wie es in dieser Arbeit vorgestellt werden soll, ist es nun einerseits möglich, die Spezifikation von Gewässerkomponenten beim momentan vorliegenden Zustand des Gewässers zu berechnen. Auf der anderen Seite läßt sich die Änderung der Wasserzusammensetzung ermitteln,

wenn man bestimmte Stoffe entzieht, beispielsweise durch neue Maßnahmen der Abwasserbehandlung, oder andere Substanzen hinzufügt. Letzteres wird in dieser Arbeit an dem zu erwartenden Einfluß der Nitrilotriessigsäure auf die Spezifikation der Schwermetalle im Rheinwasser gezeigt, sollte sie als Ersatzstoff für Phosphate in Waschmitteln eingesetzt werden. Die Erstellung von Prognosen aufgrund von Gewässermodellen, welche die Wirklichkeit möglichst genau wiedergeben, ist ein für die Wasserchemie wichtiges Hilfsmittel bei gewässerverändernden Maßnahmen oder Ereignissen. Durch ihren Einsatz lassen sich in manchen Fällen aufwendige und langwierige Untersuchungsprogramme ersetzen oder auf bestimmte Fragestellungen einengen.

In der vorliegenden Arbeit soll ein komplexchemisches Modell des Rheinwassers vorgestellt werden, das die Berechnung der Spezifikation der Wasserinhaltsstoffe erlaubt, soweit sie von chemischen Gleichgewichten bestimmt ist. Zur Berechnung dieses Gewässermodells wurde ein Computerprogramm mit dem Programmnamen "MULTI" entwickelt; die hier zum Einsatz kommende neueste Version lautet "MULTI4". Es wird weiterhin der Versuch beschrieben, die pauschale Richtigkeit des Modells durch Messung und Berechnung der Leitfähigkeit eines Modellwassers, dem sogenannten künstlichen Rheinwasser, zu zeigen.

2. Komplexchemisches Rheinwassermodell

2.1 Allgemeines über chemische Gewässermodelle

Bei der Aufstellung eines Gewässermodells wird aus den zu berücksichtigenden Spezies ein System von Assoziations- und Dissoziations-Gleichgewichten gebildet, wobei die Anzahl der Gleichungen der Zahl der Unbekannten äquivalent ist. Ein Gleichungssystem dieser Art läßt sich über zwei verschiedene thermodynamische Ansätze lösen, die Minimalisierung der Gibbs'schen freien Energie und die Koeffizientenbestimmung der Matrix der Gleichgewichtsbeziehungen. Die erstgenannte Methode ist vor allem aufgrund der vergleichsweise geringen Anzahl der zur Verfügung stehenden freien Energie-Daten wenig in der Literatur vertreten. Dieses von White et al. /1/ entwickelte Verfahren ist nur auf relativ einfache Anordnungen angewandt worden, wie das von Karpov und Kaz'min /2/ beschriebene System von 21 Seewasserspezies. Die von Brinkley /3,4/ eingeführte Methode über die Gleichgewichtskonstanten hat sich für die Berechnung kom-

plexer Gleichgewichtssysteme als einfacher und besser überschaubar erwiesen /5/. Eine Reihe von Computerprogrammen bedient sich dieses Ausgleichsverfahrens, wie HALTAFALL von Ingri et al. /6/, eines der ersten Modelle, REDEQL von Morel und Morgan /7/, dem eine Reihe von verbesserten oder für bestimmte Aufgaben vorgesehene Programme folgten, und WATEQ von Truesdell und Jones /8/.

Einen Überblick über die bisher bekannt gewordenen Gewässermodelle gibt Nordstrom /5/ in einer zusammenfassenden Arbeit, in welcher er mit allen die Spezifikation für je eine Flußwasser- und Meerwasseranalyse berechnet. Jedes dieser Modelle verwendet einen eigenen Satz von Bildungskonstanten. Selbst bei einfachen Komplexen von Hauptkomponenten wurden Konzentrationsunterschiede bis zu 100%, bei den Mikrokomponenten bis zu drei Zehnerpotenzen erhalten. Das schränkt natürlich den Wert der Aussagen dieser Modelle stark ein. Zweifellos bilden die verwendeten Aktivitätskoeffizienten und Bildungskonstanten die Hauptfehlerquelle. Eine andere, mehr systematische Fehlerquelle ist die Zahl und Zusammensetzung der als anwesend angenommenen Spezies, hierin bestehen offensichtliche Unterschiede zwischen den verschiedenen "Modellen". Dies ist darauf zurückzuführen, daß die meisten Gewässermodelle nur zur Lösung bestimmter Fragestellungen entwickelt wurden, wie bereits deren Herkunft ersehen läßt. Meereschemiker, die sich als eine der ersten für Gleichgewichtsberechnungen im Gewässer interessierten, berücksichtigen z.B. insbesondere die Frage nach der Löslichkeit verschiedener Substanzen, die im Meerwasser in hohen Konzentrationen vorkommen, wie CaCO_3 oder Kieselsäure. Leggett /9/ hat verschiedene komplexchemische Programme hinsichtlich Speicherplatz- und Rechenzeitbedarf verglichen, indem er mehrere Datensätze für einfache Systeme durchrechnet. Im Unterschied zu Nordstrom wurden hier in jedem Fall dieselben Bildungskonstanten verwendet. Dabei ergaben sich erhebliche Unterschiede hinsichtlich der EDV-technischen Eigenschaften, aber nur geringfügige Unterschiede in den Spezieskonzentrationen; die rechnerische Richtigkeit ist also gegeben. Ein grundsätzlicher Nachteil vieler Programme ist, daß sie nur Systeme begrenzten Umfangs, z.B. eine Höchstzahl von Konstituenten zulassen bzw. in ihnen ein nicht veränderbares System von Spezies und deren Stoffkonstanten vorgegeben ist. Aus diesem Grund wurde für das komplexchemische Modell des Rheinwassers ein eigenes Programm entwickelt, das keine Beschränkungen hinsichtlich Zahl und Art der Spezies aufweist.

2.2. Rechenprogramm MULTI4 für das komplexchemische Modell

Im Computerprogramm MULTI4 zur Berechnung komplexer Assoziationsgleichgewichte erfolgt der Angleich des Systems über die Massenbilanz der Konstituenten. Der thermodynamische Lösungsansatz beruht auf den Gleichgewichtskonstanten der sich aus den Konstituenten zusammensetzenden Verbindungen. Die in den nachfolgenden Ausführungen verwendeten Bezeichnungen für die Bestandteile des Systems sind folgendermaßen definiert. Jedes in dem betrachteten System stationär auftretendes, durch Zusammensetzung und Struktur gekennzeichnetes chemisches "Teilchen" ist eine Spezies. Die Spezies unterteilen sich in Konstituenten und die aus diesen bestehenden Verbindungen. Konstituenten sind also Spezies, die in dem betrachteten System nicht weiter dissoziieren. Alle Programm- und Ergebnisse werden über Matrizen ein- bzw. ausgegeben. Die Eingabematrix beinhaltet die Konstituenten, wie das Wasserstoffion H^+ und z.B. Na^+ , Ca^{2+} , Cl^- , CO_3^{2-} mit ihren Konzentrationen, welche die chemische Analyse liefert, die sich daraus zusammensetzenden Verbindungen, wie beispielsweise HCO_3^- , $Ca(CO_3)^0$, $Ca(HCO_3)^+$ und $Ca(Cl)^+$, und die dazugehörigen Stoffdaten. Das System befindet sich dann im Gleichgewicht, wenn die Einwaagekonzentrationen der Konstituenten gleich der Summe der Konzentrationen dieser Konstituenten in ihren verschiedenen Spezies sind, also eine ausgeglichene Massenbilanz vorliegt.

Aus programmtechnischen Gründen wird jede Verbindung formal aus allen Konstituenten aufgebaut, deren darin enthaltene Anzahl durch den stöchiometrischen Index "N(j;i)" gegeben ist (i: Nummer der Konstituente, j: Nummer der Spezies). Kommt eine Konstituente in der Verbindung nicht vor, so ist der betreffende stöchiometrische Index Null. In einem System aus den Konstituenten Na^+ , K^+ , NO_3^- und Cl^- z.B. hat Natriumnitrat die Formel $Na_1K_0Cl_0(NO_3)_1$. Jede Verbindung wird also durch den Vektor "N(j;i)" ihrer stöchiometrischen Indizes definiert. Im obigen Fall ist das die Zahlenfolge 1 0 0 1.

Verwendet man für die Konzentrationen das Symbol "C" und für die Aktivitäten das Symbol "CA", so ist das Bildungsgleichgewicht der Verbindung "j" durch folgende Beziehung definiert:

$$CA(j) = K(j) \cdot \prod_i CA(i)^{N(j;i)} \quad (1)$$

Hierin ist $K(j)$ die thermodynamische Bildungskonstante. Da alle "Verbindungen" definitionsgemäß aus den Konstituenten entstehen, ergeben sich für die Säuren und für Wasser andere Zahlenwerte als die üblichen pK -Werte bzw. das Ionenprodukt. Es gilt z.B. für Kohlensäure $\log K(H_2CO_3) = pK1 + pK2$ und $\lg K(HCO_3^-) = pK2$. Die Bildungskonstante K des Wassers ist $\lg K(H_2O) = \lg(1\ 000 \div 18) - \lg K_w$ worin der Faktor $1\ 000 \div 18$ die Konzentration des H_2O im reinen Wasser und K_w das übliche Ionenprodukt des Wassers ist. Wegen dieser Festlegung ist die Dimension der Konzentrationen und Aktivitäten genau genommen nicht Mol/Liter, sondern Mol/kg H_2O (Molalität). Bei der Konzentration des Rheinwassers und $20^\circ C$ ist der Unterschied von Molarität und Molalität kleiner als 0,1% (für KCl gilt z.B. $C(KCl) = CM(KCl) \cdot (1 + 0,044 \cdot CM(KCl))$) mit $CM = \text{Molalität} / 10$. Die Lösungen wurden auf Basis molarer Konzentrationen hergestellt und, um Einheitlichkeit der Darstellung zu erreichen, wird auch für die Ergebnisse der Rechnung die Dimension Mol/Liter angegeben.

Aus programmtaktischen Gründen zählen auch die Konstituenten zu den Verbindungen, ihre "Bildungskonstante" ist "1", im Vektor $N(j;i)$ ist $j=i$ und alle stöchiometrischen Indices sind "0" bis auf ihren eigenen, der gleich "1" ist. Bei dem o.g. Beispiel ist für das Chloridion der Vektor $N(4;i)$ die Zahlenfolge 0 0 0 1.

MULTI4 ist ein iteratives Programm, das die Konstituentenkonzentrationen so lange verändert, bis die durch Summierung über alle Spezies erhaltene "Gesamtkonzentration CKT" der Konstituenten gleich deren Einwaagekonzentration CKT_0 ist. Für die Gesamtkonzentration einer Konstituente "k" gilt:

$$CKT(k) = \sum_j N(j;k) \cdot C(j) \quad (2)$$

$$CKT(k) = \sum_j \frac{N(j;k)}{F(j)} \cdot K(j) \cdot \prod_i CA(i)^{N(j;i)} \quad (3)$$

Als Startwert verwendet das Programm die Eingabewerte der Konstituentenkonzentrationen und berechnet die Konzentrationen $C(j)$ nach Gleichung (1) sowie dann die $CKT(k)$ nach Gleichung (3). Die sich ergebenden CKT sind nun ungleich den CKT_0 . Für die erforderliche Korrektur der Konstituentenkonzentrationen wurde anfangs der "einfache" Differentialquotient verwendet:

$$\frac{\delta CKT(k)}{\delta C(k)} = \sum_j \frac{N(j;k)^2}{C(k)} \cdot C(j) \quad (4a)$$

$$\frac{\delta CKT(k)}{\delta CA(k)} = \sum_j \frac{N(j;k)}{F(j)} \cdot \frac{N(j;k)}{CA(k)} \cdot K(j) \cdot \prod_i CA(i)^{N(j;i)} \quad (4b)$$

Die Bezeichnung "einfaches Differential" beruht darauf, daß die Differentiation sich nur auf die jeweilige Konstituente "k" bezieht. Geht man vom Differentialquotienten zum Differenzenquotienten über und führt die Hilfsvariablen S1 und S2 ein, so ergibt sich die Korrekturbeziehung wie folgt:

$$CK(k)_{\text{neu}} = CK(k)_{\text{alt}} + \Delta CK(k) \quad (5)$$

$$S1 = \sum_j N(j;k) \cdot C(j) \quad (6)$$

$$S2 = \sum_j N(j;k)^2 \cdot C(j) \quad (7)$$

$$\Delta CKT(k) = CKT(k)_o - S1 \quad (8)$$

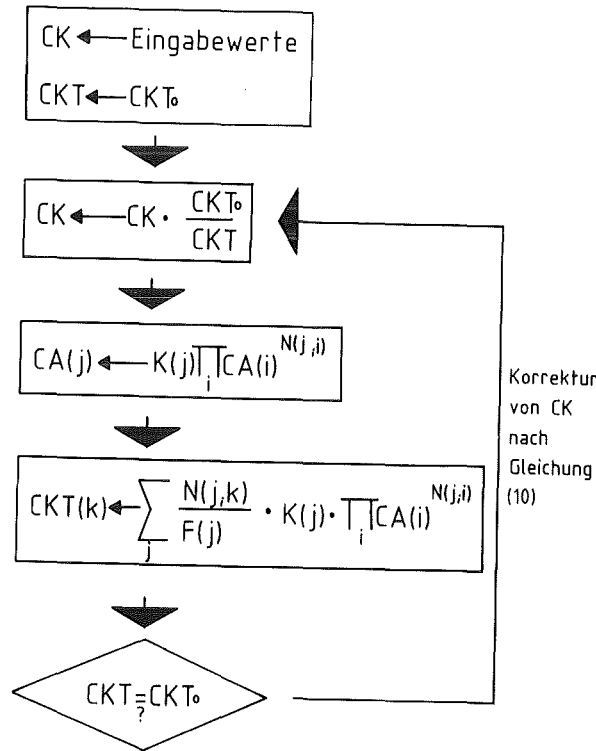
$$CK(k)_{\text{neu}} = CK(k)_{\text{alt}} \cdot \left(1 + \frac{CKT(k)_o - S1}{S2} \right) \quad (9)$$

In MULTI4 werden die neuen Konzentrationen der Konstituentenspezies mit einer modifizierten Form der Gleichung (9) berechnet

$$CK(k)_{\text{neu}} = CK(k)_{\text{alt}} \cdot \left(1 + \frac{CKT(k)_o - S1}{S2} \right)^E \quad (10)$$

worin der Exponent E einen Zahlenwert unter 1 hat, z.B. 0,5. Diese Modifikation wurde von Perrin und Sayce /11/ beschrieben, die allerdings nicht Gleichung (10), sondern die empirische Beziehung $CK(k)_{\text{neu}} = CK(k)_{\text{alt}} \cdot (CKT(k)_o / S1)^E$ verwendeten. Zweck der Potenzierung mit $E < 1$ ist eine Dämpfung des iterativen Angleichs. Man vermindert damit die Wahrscheinlichkeit divergent-alternierender Zustände. Nordstrom /5/ hat dies als "brute-force"-Näherung bezeichnet. Mit den $CK(k)_{\text{neu}}$ werden die neuen Spezieskonzentrationen und Gesamtkonzentrationen berechnet. Wenn $CKT(k)_{\text{alt}}$ und $CKT(k)_{\text{neu}}$ noch nicht gleich sind, wird wiederum ein $CK(k)_{\text{neu}}$ berechnet usw. Die Iteration wird abgebrochen, wenn alle (!) $\Delta CKT(k) / CKT(k)_o$ kleiner als ein wählbarer Grenzwert z.B. 0,0001 sind. Der Ablauf des Programms in jedem Iterations-

schritt zeigt folgendes Schema:



Bei der Berechnung der Wasserstoffionen-Konzentration zeigte sich allerdings, daß die Version mit dem "einfachen" Differentialquotient hierfür nicht geeignet ist, da der Angleich viel zu langsam erfolgt. Noch nach 10^4 Iterationen war das Programmende nicht erreicht. Dies ist darauf zurückzuführen, daß die freien H^+ -Ionen nur sehr wenig zur "Gesamtkonzentration" des Wasserstoffs beitragen, die von der Wasserkonzentration (= 55,55 mol/l) bestimmt wird. Um diese Schwierigkeit im Angleich zu beseitigen, wurde eine zusätzliche Iterationschleife zum Ausgleich der Ionenbilanz eingebaut, wodurch sich auch die H^+ -Ionenkonzentration berechnen ließ. Dieses Verfahren wird bei den wasserchemischen Berechnungen der Kohlensäuregleichgewichte angewandt. Jedoch ergaben sich auch hiermit lange Rechenzeiten und häufig ein nicht-konvergenter Verlauf der Rechnung.

Ein geeignetes Verfahren wurde durch den Übergang auf das totale Differential gefunden. Dabei wird Gleichung (2) bzw. (3) nicht nur nach der betreffenden Konstituente "k", sondern nach allen Konstituenten

differenziert:

$$\begin{aligned} \partial \text{CKT}(k) &= \frac{\partial \sum N(j;k) \cdot C(j)}{\partial \text{CK}(1)} \cdot d\text{CK}(1) + \frac{\partial \sum N(j;k) \cdot C(j)}{\partial \text{CK}(2)} \cdot d\text{CK}(2) + \dots \quad (4c) \\ &= \sum_i \frac{d\text{CK}(i)}{\text{CK}(i)} \cdot \sum_j N(j;i) \cdot N(j;k) \cdot C(j) \end{aligned}$$

Verwendet man folgende Abkürzungen:

- ∞ : Matrixprodukt
- VD : Vektor der $\partial \text{CK}(k)$
- VDC : Vektor der $d\text{CK}(i)/\text{CK}(i)$
- SR : Matrix der $\sum_j N(j;i) \cdot N(j;k) \cdot C(j)$

so kann man Gleichung (4c) in folgender vereinfachter Formulierung ausdrücken:

$$\text{VD} = \text{VDC} \infty \text{SR} \quad (4d)$$

Die VD sind als Differenz $\text{CKT} - \text{CKT}_0$ bekannt, die gesuchte Verbesserung ergibt sich als:

$$\text{VDC} = \text{VD} \infty \text{SR}^{-1} \quad (4e)$$

worin SR^{-1} die Umkehrmatrix von SR ist. Die für MULTI4 verwendete Programmiersprache APL enthält derartige Matrixoperationen, so daß sich der Einbau der Rechnung über das totale Differential ohne große Änderung des Programms gestaltete (Zeile 32 in der Programmliste).

Mit dieser endgültigen Version von MULTI4 ließ sich die Berechnung gelöster Spezies ohne Einschränkungen durchführen. Es wurden Systeme mit bis zu 140 Spezies berechnet, und es können zweifellos auch wesentlich spezies-reichere Systeme erfolgreich bearbeitet werden. Das totale Differential berücksichtigt die Tatsache, daß die zu berechnende Gesamtkonzentration der Konstituente "k" nach Gleichung (2) bzw. (3) nicht nur von der Konzentration der Konstituentenspezies $\text{CK}(k)$, sondern auch von der Konzentration aller anderen Konstituentenspezies abhängt. Insofern ist die Berechnung nach Gleichung (4a) bzw. (4b) grundsätzlich falsch, wenn sie auch in einfachen Systemen zum Erfolg führen kann.

MULTI4 kann in der nun vorliegenden Form auch Gleichgewichte zwischen der Lösungsphase und festen Phasen bzw. der Gasphase berechnen. Die Rechnung unter Berücksichtigung der festen Phasen erfordert die Kenntnis

der Löslichkeitsprodukte der schwerlöslichen Verbindungen. Zur Beschreibung der Gleichgewichtslage in bezug auf gasförmiges CO₂ wird der CO₂-Sättigungsindex

$$SI(\text{CO}_2) = \lg\left(\frac{C(\text{CO}_2)}{K_H \cdot p(\text{CO}_2)}\right) \quad (11)$$

verwendet. K_H ist die Henry-Konstante.

Ferner kann MULTI4 mit einer in 3.2 erläuterten Beziehung die elektrische Leitfähigkeit berechnen. Die Ermittlung der Aktivitätskoeffizienten F der auftretenden Spezies aus der Ionenstärke I wird mit Hilfe der Debye-Hückel-Gleichung/8, 12/ durchgeführt:

$$\lg F(j) = - \frac{A \cdot Z(j)^2 \cdot \sqrt{I}}{1 + B \cdot a(j) \cdot \sqrt{I}} \quad (12)$$

Darin ist Z die Ladung des Ions "j", A und B sind von der Temperatur und der Dielektrizitätskonstanten des Mediums abhängige Naturkonstanten, a ist der "ion-size" Parameter (s. Tabelle 4).

Bei der Ionenstärke des Rheinwassers (ca. 0,01 mol/l) ist die Berechnung der Aktivitätskoeffizienten nach Debye und Hückel ausreichend genau. Die Verwendung von Beziehungen mit einem zusätzlichen Term, der die Abweichung von gemessenen und berechneten Aktivitätskoeffizienten bei höherer Ionenstärke ausgleicht, bringt nur eine unwesentliche Verbesserung. Eine derartige Gleichung wurde bereits von Hückel /13/ angegeben, die jedoch in ihrer vollständigen Form für die praktische Verwendung nicht geeignet ist. Eine vereinfachte Form der Hückelgleichung ist:

$$\lg F(j) = - \frac{A \cdot Z(j)^2 \cdot \sqrt{I}}{1 + B \cdot a(j) \cdot \sqrt{I}} + B2 \cdot \frac{Z(j)^2}{a(j)} \cdot \sum_{j=1}^n \delta(j) C(j) \quad (12a)$$

Hierin ist B2 eine komplexe Funktion der Ionenstärke, des ion-size-Parameters und des Einflusses der Salzkonzentration auf die Dielektrizitätskonstante der Lösung; sie läßt sich näherungsweise nach $B2 = 7,26 \cdot 10^4 \cdot \frac{1}{\epsilon^2 T}$ berechnen. δ(j) sind die dielektrischen Inkremente der geladenen Spezies in der Lösung und C(j) die Konzentrationen dieser Spezies. Bei der Berechnung des Aktivitätskoeffizienten F einer Spezies werden somit nach Hückel die Beiträge aller geladenen Spezies zur Veränderung der Dielektrizitätskonstanten der Lösung berücksichtigt /14/.

Eine andere häufig verwendete Beziehung, die für Rechnungen bei höherer Konzentration eingesetzt werden kann, ist die Davies-Gleichung /15/:

$$\lg F(j) = - \frac{A \cdot Z(j)^2 \cdot \sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} - 0,2 \cdot Z(j)^2 \cdot I \quad (12b)$$

Hierbei wurde ein einheitlicher ion-size-Parameter von 3,04 vorausgesetzt, was jedoch insbesondere bei mehrwertigen Ionen nicht zutrifft.

Die Genauigkeit dieser drei Formeln wird im folgenden am Beispiel des mittleren Aktivitätskoeffizienten von CaCl_2 verglichen. Dieser mittlere Aktivitätskoeffizient, hier mit \bar{F} bezeichnet, ist diejenige Größe, die direkt gemessen werden kann, die Aktivitätskoeffizienten der Einzelionen sind bekanntlich der direkten Messung nicht zugänglich. Es gilt für ein Salz mit ν_M Kationen und ν_X Anionen:

$$\lg \bar{F} = \frac{1}{\nu_M + \nu_X} \cdot (\nu_M \cdot \lg F_M + \nu_X \cdot \lg F_X) \quad (12c)$$

Für \bar{F} von CaCl_2 liegen sehr genaue Meßwerte vor / 55 /. Die gemessenen und mit den verschiedenen Beziehungen berechneten Zahlenwerte sind nachfolgend zusammengestellt:

	0,002 m CaCl_2	0,02 m CaCl_2	0,2 m CaCl_2
Meßwert \bar{F}	0,851	0,664	0,469
\bar{F} (Debye-Hückel) Gl. (12)	0,851	0,662	0,439
$\bar{F}_{\text{DH}} - \bar{F}_{\text{exp}}$	<0,001	-0,002	-0,030
\bar{F} (Davies) Gl. (12 b)	0,853	0,666	0,623
$\bar{F}_{\text{Dav}} - \bar{F}_{\text{exp}}$	+0,002	+0,002	+0,254
\bar{F} (Hückel) Gl. (12. a)	0,849	0,676	0,547
$\bar{F}_{\text{Hue}} - \bar{F}_{\text{exp}}$	-0,002	+0,014	+0,115

Bis zur Ionenstärke 0,06 (0,02 m CaCl_2) ($I=0,06$) stimmen die Berechnungen mit allen drei Beziehungen recht gut mit dem Experiment überein. Oberhalb Ionenstärke 0,1 werden die Abweichungen größer als die

hier verlangte Genauigkeit. Auffällig ist, daß die "Verbesserungen" der Debye-Hückel-Gleichung ein schlechteres Resultat liefern als diese selbst. Allerdings haben sowohl Davies als auch Hückel selbst ihre erweiterten Formeln auf den Bereich noch höherer Konzentrationen angewandt, wo Gleichung (12) eindeutig versagt. Bei der Bewertung der Hückel-Gleichung (12a) ist noch anzumerken, daß die hier verwendeten ion-size-Parameter durch einen Angleich an die einfache Debye-Hückel-Gleichung erhalten wurden. Richtiger müßte man den Angleich auf Basis der Hückelgleichung selbst ausführen, und so beschreibt dann diese Beziehung tatsächlich den gemessenen Aktivitätskoeffizienten einfacher Salze bis etwa Ionenstärke 1 mol/l mit hinreichender Genauigkeit.

Betrachtet man Salzmischungen, so zeigen die bisher vorliegenden Untersuchungen, daß keine der bisher beschriebenen Beziehungen die Verhältnisse wenigstens im Prinzip richtig beschreibt. Der Aktivitätskoeffizient von Salzen ist nicht nur von der Gesamtionenstärke, sondern auch von der Natur der anwesenden anderen Salze abhängig. Dies hat für binäre Salzmischungen vor allem Harned gezeigt / 56 /. Es existieren allerdings nur Untersuchungen ab Ionenstärke 0,1 mol/l. Khoo et al. / 57 / haben z.B. das System $\text{CaCl}_2\text{-HCl}$ untersucht und festgestellt, daß der Aktivitätskoeffizient der HCl in reiner 0,1 m HCl 0,795 beträgt, in CaCl_2 der Ionenstärke 0,1 mol/l dagegen 0,786. Der Effekt ist signifikant, aber bei dieser Ionenstärke noch klein.

Eine nach jetzigem Stand der Kenntnis auch diesen Effekt gut wiedergebende Formel zur Berechnung des Aktivitätskoeffizienten wurde von Guggenheim abgeleitet /16/. Darin wird eine nach Kationen und Anionen getrennte Berechnung durchgeführt:

$$\lg F_{\text{Kation}} = - \frac{A \cdot Z(M)^2 \cdot \sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} + \sum_j B(MX_j) \cdot C(X_j) \quad (12d)$$

$$\lg F_{\text{Anion}} = - \frac{A \cdot Z(X)^2 \cdot \sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} + \sum_j B(M_jX) \cdot C(M_j)$$

M : Symbol für Kationen

X : Symbol für Anionen.

Hierbei sind $B(M,X)$ die sogenannten "interaction coefficients". Für die Berechnung des Aktivitätskoeffizienten eines Kations wird über alle Anionenkonzentrationen multipliziert mit $B(M,X)$ summiert und entsprechend umgekehrt für ein Anion über alle Kationen.

Weil, wie die vorstehend angeführten Beispiele zeigen, die Debye-Hückel-Gleichung in dem hier betrachteten Konzentrationsbereich genügend genau ist und weil nur für wenige Spezies die "interaction coefficients" bekannt sind, wurde auf die Anwendung der Guggenheim-Beziehung verzichtet.

Das Rechenprogramm MULTI4 basiert auf der Massenbilanz, daher erfolgen Dateneingabe und Datenausgabe mit "Konzentrationen" und nicht mit Aktivitäten. Beim Wasserstoffion bedeutet im folgenden das Symbol pCH den negativen Logarithmus der Konzentration und das Symbol pH den negativen Logarithmus der Aktivität.

Die Umrechnung der Gleichgewichtskonstanten von der Referenztemperatur " T_{Ref} " (hier $25^{\circ}C$) auf andere Temperaturen erfolgt mit der Gleichung von Van't Hoff /12/:

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta H_{Ref}}{R \cdot T^2} + \frac{\Delta CP_{Ref} \cdot (T - T_{Ref})}{R \cdot T^2} \quad (13)$$

worin ΔH_{Ref} die Reaktionsenthalpie, ΔCP_{Ref} die Wärmekapazität der Reaktion und R die allgemeine Gaskonstante ist ($R = 1,986 \text{ cal} \cdot \text{grad}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$). Hierbei wird vorausgesetzt, daß die Wärmekapazität ΔCP der Reaktion in dem betrachteten Temperaturintervall konstant ist. Die integrierte Form der Van't Hoff-Gleichung ist:

$$\begin{aligned} \lg K = \lg K_{Ref} + \frac{\Delta H_{Ref}}{2,302 \cdot R} \cdot \left(\frac{1}{T_{Ref}} - \frac{1}{T} \right) + \\ + \frac{\Delta CP_{Ref}}{2,302 \cdot R} \cdot \left(\ln \left(\frac{T}{T_{Ref}} \right) + \frac{T_{Ref}}{T} - 1 \right) \end{aligned} \quad (14)$$

Sie beschreibt die experimentellen Daten sehr genau, z.B. beträgt im Fall der Kohlensäure die mittlere Differenz von $\lg K_2(\text{exp})$ und $\lg K_2(\text{ber})$ im Temperaturintervall $0-50^{\circ}C$ nur 0,002 (Meßwerte von Harned und Scholes /17/). Die in der Literatur z.T. angegebenen Potenzformeln konnten nicht verwendet werden, da eine auf alle Konstanten gleicherweise anwendbare Beziehung erforderlich war.

MULTI4 ist in der Programmiersprache APL geschrieben und kann daher an einem Terminal interaktiv verwendet werden. Die Daten (=Wasserzusammensetzung, Bildungskonstanten, stöchiometrische Indizes für jede Spezies, Debye-Hückel-Parameter, chemische Symbole der Spezies) werden in einem Eingabeargument "Y" zusammengefaßt. Der Programmaufruf lautet "X MULTI4 Y", wobei "X" ein Vektor ist, der den Ausdruck initiiert. Durch diese Konfiguration ist das Programm sehr kurz, die Befehlsliste umfaßt nur eine DIN-A4-Seite (52 Befehlszeilen, 4 Kommentarseiten). Änderungen der Wasserzusammensetzung oder der zu berücksichtigenden Spezies betreffen nur die Eingabematrix und sind ohne Programmierkenntnisse vollziehbar.

Zur Berechnung des Rheinwassermodells der Hauptkomponenten mit insgesamt 64 Spezies bei vorgegebenem pH-Wert führt das Programm 30-50 Iterationen aus und benötigt dafür ca. 10 sec. auf der IBM 3033.

2.3 Definition des komplexchemischen Modells der Hauptkomponenten des Rheinwassers

Wie zuvor ausgeführt, ist ein chemisches Gewässermodell definiert durch die angenommenen Spezies und die Gleichgewichtskonstanten. Eine Begrenzung der Zahl der Spezies ist zweckmäßig, auch wenn die Auswahl grundsätzlich die mögliche Deckung der Modellaussagen mit der Wirklichkeit einschränkt. Neben der durch die verfügbaren Gleichgewichtskonstanten gegebenen trivialen Begrenzung des Modells ist für die Auswahl vor allem wesentlich, welche Probleme untersucht werden sollen. In Gewässern kann man unterscheiden zwischen einerseits Hauptkomponenten, deren Konzentrationen groß sind und wenig von äußeren Einflüssen abhängen, und andererseits Nebenkomponten, deren Konzentrationen niedrig sind und von Ort zu Ort ebenso wie von Zeit zu Zeit stark schwanken.

Für die Zusammensetzung eines Modellwassers, welches den Rechnungen zugrunde liegt und für die experimentelle Prüfung des Modells eingesetzt werden sollte, wurden die Hauptkonstituenten auf Basis der Jahresmittelwerte der Konzentrationen im Rheinwasser bei Ochten, Rhein-km 906, für das Jahr 1979 ausgewählt /18,19/, diese Analysendaten sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Bei der Auswahl wurde die Grenze bei etwa 1 mg/l angesetzt, ohne diese streng einzuhalten. So wurden z.B.

Fluorid, Phosphat und NH_3 berücksichtigt, obwohl ihre Konzentrationen geringer sind. Andererseits ist die organische Substanz, die im wesentlichen aus Huminsäure besteht, nicht aufgenommen, obwohl ein Einfluß auf die chemische Spezifikation zu vermuten ist. Der Grund dafür liegt darin, daß die verfügbaren Bildungskonstanten nicht genügend verläßlich erscheinen.

Um ein Rheinwasser dieser Zusammensetzung (KRW: künstliches Rheinwasser) herzustellen, ist Elektroneutralität erforderlich.

Da die Originalanalyse einen 2%igen Anionenüberschuß aufweist, wurde für die Berechnung die Natriumkonzentration entsprechend höher angesetzt. Geringfügige Unterschiede zwischen der Rheinwasseranalyse und den KRW-Konzentrationen ergaben sich auch dadurch, daß bei der später beschriebenen experimentellen Herstellung von KRW die Salzeinwaagen auf 0,1 mg gerundet wurden.

TABELLE 1 Konstituenten-Konzentrationen für die Berechnungen und Versuche zur chemischen Spezifikation des Rheinwassers aus /19/

Ion	Rheinwasseranalyse Ochten 1979 $\mu\text{mol/l}$	KRW1 Für die Berechnung einge- setzte Konzentrationen ^{a)} $\mu\text{mol/l}$
Na^+	3 780	3 964,470
K^+	179	179,013
NH_4^+	49,3	48,605
Ca^{2+}	1 996	1 996,327
Mg^{2+}	485,2	485,252
Cl^-	4 710	4 710,287
NO_3^-	274	274,313
F^-	14,2	14,290
$\text{HCO}_3^{-\text{c)}}$	2 507	2 506,934
SO_4^{2-}	812	811,216
HPO_4^{2-}	13,37	13,483
Summe Anionen $ Z \cdot \mu\text{mol/l}$	9 155,9 ^{b)}	9 155,323
Summe Kationen $ Z \cdot \mu\text{mol/l}$	8 970,7	9 155,323
a) auf 3 Stellen hinter dem Dezimalkomma angegeben, um eine ausgeglichene Ionenbilanz zu erreichen.		
b) bei $\text{pCH} = \text{pCOH} = 7$		
c) Kohlensäuresumme!		

Bei der Aufstellung des komplexchemischen Modells der Hauptkomponenten wurden als Spezies solche berücksichtigt, die nach einer vorläufigen Abschätzung mindestens mit 0,1% zur chemischen Spezifikation ihrer Konstituenten beitragen. Neben den Säuren der zwei- und dreiwertigen Anionen sind in der Hauptsache Assoziate von Calcium und Magnesium enthalten. Sämtliche Konstituenten sind in mindestens einer Verbindung vertreten, außer dem Chlorid, dessen Salze mit Alkalien und auch mit Erdalkalien /20/ in Lösung vollständig dissoziiert sind.

Die ausgewählten Verbindungen sind in Tabelle 2 nach Kationen angeordnet aufgeführt.

TABELLE 2 Verbindungen für das komplexchemische Modell des Rheinwassers

Na	K	Mg	Ca
		$\text{Mg}(\text{OH})^+$	$\text{Ca}(\text{OH})^+$
		$\text{Mg}(\text{HCO}_3)^+$	$\text{Ca}(\text{HCO}_3)^+$
$\text{Na}(\text{CO}_3)^-$		$\text{Mg}(\text{CO}_3)^0$	$\text{Ca}(\text{CO}_3)^0$
$\text{Na}(\text{SO}_4)^-$	$\text{K}(\text{SO}_4)^-$	$\text{Mg}(\text{SO}_4)^0$	$\text{Ca}(\text{SO}_4)^0$
		$\text{Mg}(\text{F})^+$	$\text{Ca}(\text{F})^+$
			$\text{Ca}(\text{NO}_3)^+$
		$\text{Mg}(\text{H}_2\text{PO}_4)^+$	$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)^+$
		$\text{Mg}(\text{HPO}_4)^0$	$\text{Ca}(\text{HPO}_4)^0$
		$\text{Mg}(\text{PO}_4)^-$	$\text{Ca}(\text{PO}_4)^-$
		$\text{Mg}(\text{H}_3\text{SiO}_4)^+$	$\text{Ca}(\text{H}_3\text{SiO}_4)^+$
		$\text{Mg}(\text{H}_2\text{SiO}_4)^0$	$\text{Ca}(\text{H}_2\text{SiO}_4)^0$

Die Bildungskonstanten dieser Verbindungen wurden ausschließlich der Literatur entnommen, und zwar soweit als möglich Originalarbeiten. Entscheidend für die Auswahl war, inwieweit die experimentellen Grundlagen in den Publikationen angegeben waren und damit die Auswertung nachprüfbar war. Im Zweifelsfall bekam der in dem Tabellenwerk von Smith und Martell /21/ angegebene Wert den Vorzug. Als zweite tabellarische Quelle diente die Zusammenstellung von Truesdell und Jones /8/. Grundlagen sind die Konstanten K für 25°C, für andere Temperaturen wurde nach der Van't Hoff-Gleichung (14) umgerechnet. Die dafür erforderlichen ΔCP -Werte wurden soweit möglich aus Literaturdaten der Bildungskonstanten im Bereich 0-50°C berechnet, andernfalls direkt der Literatur entnommen, insbesondere der Arbeit von Truesdell und Jones /8/.

In das komplexchemische Modell wurden ebenfalls schwerlösliche Verbindungen und CO_2 für das Gleichgewicht mit der Luft aufgenommen, was wegen der aktuellen Verwendung des Rheinwassermodells im Bereich der Wasserchemie für die Berechnung von Transportvorgängen wie Ausfällung oder Remobilisierung notwendig war. Da dies jedoch nicht Gegenstand der vorliegenden Arbeit ist, werden hier, mit Ausnahme des Falles Eisen in Kapitel 6 und der in Tabelle 4 aufgeführten Berechnung der Zusammensetzung des KRW1 im Löslichkeitsgleichgewicht, keine Rechnungen mit festen Phasen beschrieben. Die schwerlöslichen Verbindungen sind allerdings Bestandteil des komplexchemischen Modells und damit der Systemdatenmatrix. Deswegen werden sie hier mit aufgeführt. Rechnungen und Messungen mit festen Phasen sind Gegenstand der Dissertation von F. Dehnad (in Vorbereitung). Teilergebnisse wurden von Eberle, Hennes und Dehnad/103/ veröffentlicht.

Als schwerlösliche Verbindungen wurden solche ausgewählt, deren Löslichkeitsprodukte im Rheinwasser überschritten sein könnten. Eine Zusammenstellung gibt Tabelle 3 wieder.

TABELLE 3 Schwerlösliche Verbindungen für das komplexchemische Modell des Rheinwassers

Ca		Mg	Si
$\text{Ca}(\text{CO}_3)$ (Calcit)	$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ (Dolomit)	$\text{Mg}(\text{OH})_2$ (Brucit)	SiO_2 (Quarz)
$\text{Ca}(\text{SO}_4)$ (Gips)	$\text{CaMg}_3(\text{CO}_3)_4$ (Huntit)	$\text{Mg}(\text{CO}_3)$ (Magnesit)	
$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$ (OH-Apatit)		$\text{Mg}_5(\text{CO}_3)_4(\text{OH})_2$ (Hydromagnesit)	
$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ (F-Apatit)			
CaF_2 (Fluorit)			
CaHPO_4			
$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$			
$\text{Ca}_4\text{H}(\text{PO}_4)_3$			

Für die Auswahl der Löslichkeitsprodukte gilt das gleiche wie oben zur Quelle der Bildungskonstanten ausgeführt. Alle im Rheinwassermodell enthaltenen Spezies, ihre thermodynamischen Bildungskonstanten bzw. Löslichkeitsprodukte bei 25°C und die entsprechenden ΔCP -Werte sind in Tabelle 4 zusammengestellt. Weiterhin sind in dieser Tabelle die bereits in Kapitel 2.2 erwähnten ion-size-Parameter und die Gleichungen zur Berechnung der Naturkonstanten A und B der Debye-Hückel-Beziehung (12) angegeben. Spalte 7 und 8 enthalten das Ergebnis der erwähnten Gleichgewichtsrechnung bei 25°C (Konzentrationen und Aktivitätskonstanten). Der pCH-Wert in dieser Rechnung betrug 7,56 (pH-Wert 7,61). Unter diesen Bedingungen ist KRW1 gerade im Löslichkeitsgleichgewicht mit Calcit, das bei höheren pH-Werten aus der Lösungsphase ausfällt. Dies konnte auch experimentell anhand von Untersuchungen des Rheinwassers und seiner Feststoffe gezeigt werden /22/. Als Konzentration des CO₂-Gases wurde in Tabelle 4 der globale natürliche CO₂-Partialdruck $\lg p(\text{CO}_2) = - 3,5$ angegeben (p in atm); er wurde allerdings bei dieser Gleichgewichtsrechnung nicht berücksichtigt. Für die Konzentrationen der schwerlöslichen Verbindungen, die Null sind, gibt das Programm einen endlichen Wert von 10^{-50} an, um Divisionen durch Null zu vermeiden.

TABELLE 4 Spezies und Stoffdaten des komplexchemischen Modells der Hauptkomponenten des Rheinwassers KRW1

Nr.	Spezies	ion-size Parameter /23/	logK 25°C	$\Delta H_{Ref}^{25^\circ C}$ cal/mol	$\Delta CP_{Ref}^{25^\circ C}$ cal/mol.grd.	Konzentration bei 25°C mol/l	Aktivitäts- koeffizient bei 25°C	Literatur zu logK ΔH_{Ref} ΔCP_{Ref}
1	H ⁺	9,0				2,754E-08	0,908	
2	OH ⁻	3,3				4,512E-07	0,892	
3	CO ₃ ²⁻	4,5				6,079E-06	0,644	
4	SO ₄ ²⁻	3,1				6,731E-04	0,632	
5	Cl ⁻	3,0				4,710E-03	0,891	
6	Na ⁺	4,5				3,955E-03	0,896	
7	K ⁺	3,0				1,785E-04	0,891	
8	Mg ²⁺	7,8				4,444E-04	0,671	
9	Ca ²⁺	6,0				1,852E-03	0,657	
10	F ⁻	3,3				1,382E-05	0,892	
11	NO ₃ ⁻	3,0				2,727E-04	0,891	
12	PO ₄ ³⁻	3,9				2,363E-10	0,365	
13	NH ₃	3,0				9,658E-07	1,000	
14	H ₂ SiO ₄ ²⁻	4,5				2,026E-12	0,644	
15	H ₂ O	3,0	15,742	-13 528	48	5,556E-01	1,000	/24/
16	H ₂ CO ₃	3,0	16,681	- 5 814	154	1,175E-04	1,000	/25/
17	HCO ₃ ⁻	4,5	10,329	- 3 590	65	2,332E-03	0,896	/17/
18	HSO ₄ ⁻	4,0	1,987	4 910	0	1,154E-09	0,894	/26/
19	HPO ₄ ²⁻	3,9	12,345	- 6 060	-35	7,470E-06	0,639	/27/
20	H ₂ PO ₄ ⁻	4,5	19,544	- 7 017	23	2,107E-06	0,896	/28/
21	H ₃ PO ₄	3,0	21,692	- 5 197	62	6,637E-12	1,000	/29/
22	NH ₄ ⁺	2,4	9,244	-12 450	0	4,764E-05	0,889	/21/
23	HF	3,0	3,170	3 200	0	4,560E-10	1,000	/21/
24	H ₄ SiO ₄	3,0	22,960	-15 000	0	7,443E-05	1,000	/21/
25	H ₃ SiO ₄ ⁻	4,5	13,100	-10 000	0	4,586E-07	0,896	/21/
26	Mg(OH) ⁺	3,0	2,332	2 076	14	2,893E-08	0,891	/30/
27	Ca(OH) ⁺	3,0	1,395	1 843	117	1,364E-08	0,891	/31/
28	Na(CO ₃) ⁻	3,0	1,268	8 911	0	2,887E-07	0,891	/32, 33/
29	Mg(HCO ₃) ⁺	3,0	11,636	- 1 827	96	1,417E-05	0,891	/34/
30	Mg(CO ₃) ^o	3,0	2,888	3 199	131	9,023E-07	1,000	/34/
31	Ca(HCO ₃) ⁺	3,0	11,334	1 931	145	2,885E-05	0,891	/35/
32	Ca(CO ₃) ^o	3,0	3,163	4 596	130	6,934E-06	1,000	/36/
33	Na(SO ₄) ⁻	3,0	0,722	1 139	0	8,914E-06	0,891	/37/
34	K(SO ₄) ⁻	3,0	0,841	3 254	-11	5,262E-07	0,891	/38/
35	Mg(SO ₄) ^o	3,0	2,269	4 858	22	2,355E-05	1,000	/39/
36	Ca(SO ₄) ^o	3,0	2,308	1 939	54	1,051E-04	1,000	/31/
37	Mg(F) ⁺	3,0	1,800	4 674	0	2,602E-07	0,891	/40/
38	Ca(F) ⁺	3,0	1,100	3 500	0	2,118E-07	0,891	/21/
39	Ca(NO ₃) ⁺	3,0	0,700	-6 000	0	1,662E-06	0,891	/21/

Fortsetzung der Tabelle 4:S.18a

Fortsetzung der Tabelle 4

Nr.	Spezies	ion-size Parameter	logK 25°C	$\Delta H_{Ref}^{25^\circ C}$	$\Delta CP_{Ref}^{25^\circ C}$	Konzentration bei 25°C mol/l	Aktivitäts- koeffizient bei 25°C	Literatur	
				cal/mol	cal/mol.grd.			zu logK	$\Delta H_{Ref} \Delta CP_{Ref}$
		/23/							
40	Mg(H ₂ PO ₄) ⁺	3,0	20,984	-3 570	-47	1,739E-08	0,891	/41/	
41	Mg(HPO ₄) ^o	3,0	15,455	-2 685	-5	1,833E-06	1,000	/41/	
42	Mg(PO ₄) ⁻	3,0	6,470	3 177	61	8,516E-08	0,891	/41/	
43	Ca(H ₂ PO ₄) ⁺	3,0	20,629	-5 339	-353	3,133E-08	0,891	/42/	
44	Ca(HPO ₄) ^o	3,0	14,785	-1 906	115	1,599E-06	1,000	/42/	
45	Ca(PO ₄) ⁻	3,0	6,459	3 100	0	3,387E-07	0,891	/41/	
46	Mg(H ₃ SiO ₄) ⁺	3,0	14,275	0	0	2,057E-09	0,891	/21/	
47	Mg(H ₂ SiO ₄) ^o	3,0	5,560	0	0	1,413E-10	1,000	/21/	
48	Ca(H ₃ SiO ₄) ⁺	3,0	14,120	0	0	5,872E-09	0,891	/21/	
49	Ca(H ₂ SiO ₄) ^o	3,0	4,590	0	0	6,175E-11	1,000	/21/	
50	*Brucit	3,0	-11,204	850	0	1,000E-50	1,000	/ 8/	
51	*Quarz	3,0	-26,966	-8 780	0	1,000E-50	1,000	/ 8/	
52	*Magnesit	3,0	- 8,029	-6 169	0	1,000E-50	1,000	/ 8/	
53	*Hydromagnesit	3,0	-36,762	-25 520	0	1,000E-50	1,000	/ 8/	
54	*Calcit	3,0	- 8,316	- 4 886	-12	1,000E-50	1,000	/43,44,45/	
55	*Dolomit	3,0	-17,000	- 9 280	-224	1,000E-50	1,000	/46,47,48/	
56	*Huntit	3,0	-29,968	-25 760	0	1,000E-50	1,000	/ 8/	
57	*Gips	3,0	- 4,611	- 240	-62	1,000E-50	1,000	/49/	
58	*OH-Apatit	3,0	-58,517	- 2 373	-264	1,000E-50	1,000	/50/	
59	*F-Apatit	3,0	-62,287	- 2 706	250	1,000E-50	1,000	/ 8/	
60	*Fluorit	3,0	- 9,046	1 530	0	1,000E-50	1,000	/ 8/	
61	*CaHPO ₄	3,0	-19,235	1 648	-35	1,000E-50	1,000	/42/	
62	*Ca ₃ (PO ₄) ₂	3,0	-28,923	-13 320	- 1 469	1,000E-50	1,000	/51/	
63	*Ca ₄ H(PO ₄) ₃	3,0	-46,900	0	0	1,000E-50	1,000	/52/	
64	oCO ₂ -Gas	3,0	18,145	- 1 119	134	3,162E-04	1,000	/53/	

$A=1,825 \cdot 10^6 \cdot d^{1/2} \cdot (\epsilon \cdot T)^{-3/2}$ (T in Kelvin) $B=50,284 \cdot d^{1/2} \cdot (\epsilon \cdot T)^{-1/2}$
 $\epsilon=87,740-0,40008 \cdot t+9,398 \cdot 10^{-4} \cdot t^2-1,410 \cdot 10^{-6} \cdot t^3$ (t in Celcius) /54/
 d=Dichte der Lösung bei der Ionenstärke des Rheinwassers ~1

3. Experimentelle Prüfung des komplexchemischen Rheinwassermodells

3.1 Möglichkeiten zur Prüfung eines Gewässermodells

Die experimentelle Prüfung der Rechenergebnisse eines Gewässermodells läßt sich prinzipiell durch zwei verschiedene Vorgehensweisen durchführen: die Messung der Konzentrationen einzelner Spezies oder die Bestimmung eines Summenparameters. Die Übereinstimmung zwischen Rechnung und Experiment ist dann als Beleg für die Richtigkeit des Modells anzusehen. Bei der direkten Messung von Spezies-Konzentrationen muß man sich aus experimentellen Gründen auf eine oder wenige Spezies beschränken, deren Konzentrationen möglichst stark von den anderen beeinflußt werden. Eine Möglichkeit dazu wäre die Bestimmung der Löslichkeit einer schwerlöslichen Verbindung, die man als feste Phase einem Modellwasser, wie dem künstlichen Rheinwasser, hinzufügen und deren Ausfällen oder Auflösen durch Messen der entsprechenden Konstituenten-Konzentrationen ermitteln kann. In Gegenwart starker Komplexbildner wäre auch der Einsatz der Polarographie denkbar, indem man die Lage und Höhe des Peaks eines Kations mit und ohne Ligandenzusatz ermittelt. Dieses Vorgehen ist jedoch bei den im künstlichen Rheinwasser vorliegenden Konstituenten nicht geeignet. Weiterhin könnte man den pH-Wert sowie die Säure- und Basenkapazität des Modellwassers bestimmen und berechnen.

Ein Beispiel für die Bestimmung von Summenparametern zur Prüfung der Aussagen eines Gewässermodells ist die Leitfähigkeitsmessung eines Modellwassers (KRW) und die Berechnung der Leitfähigkeit aufgrund der Spezifikation der Konstituenten. Diese Methode wurde in der vorliegenden Arbeit angewandt. Mit der Leitfähigkeitsmessung werden durch eine Meßgröße alle verwendeten Konstanten geprüft. Es wurden daher bewußt die am sichersten erscheinenden Literaturdaten für die Aufstellung des Rheinwassermodells verwendet und kein Angleich von Konstanten vorgenommen. Die elektrische Leitfähigkeit gehört zu den präzisesten Messungen, die in der Chemie möglich sind. Mit der heutigen Theorie der Leitfähigkeit verdünnter Lösungen ($< 0,1 \text{ mol/l}$) ist es möglich, die Leitfähigkeit der Lösung eines einfachen Salzes mit einer Abweichung von besser als 0,1% vom experimentellen Ergebnis zu berechnen. Für komplexe Mischungen kann man von einer Genauigkeit von besser als 1% ausgehen. Wenn das komplexchemische Modell richtig ist, sollte die

gemessene Leitfähigkeit des Rheinmodellwassers, hier als künstliches Rheinwasser bezeichnet, und das Ergebnis der Rechnung auf mindestens 1% übereinstimmen. Eine Berechnung der Leitfähigkeit ohne Berücksichtigung der Komplexbildung sollte einen zu hohen Leitfähigkeitswert ergeben, weil die dabei vernachlässigten Komplexe überwiegend ungeladen sind oder eine weitaus geringere Äquivalentleitfähigkeit haben.

3.2 Theorie zur Berechnung der Leitfähigkeit

Die Abhängigkeit der Äquivalentleitfähigkeit starker Elektrolyte von der Konzentration wurde erstmals von Kohlrausch beschrieben /12, 56/. Er fand, daß die Äquivalentleitfähigkeit eine lineare Funktion der Quadratwurzel der Konzentration ist und mit steigender Konzentration abnimmt.

$$\Lambda = \Lambda^{\circ} - k \cdot \sqrt{C} \quad (15)$$

mit Λ : Äquivalentleitfähigkeit bei der Konzentration C

Λ° : Äquivalentleitfähigkeit bei unendlicher Verdünnung

k : Konstante

Dieses empirisch gefundene Gesetz zeigt, daß in einer Elektrolytlösung Kräfte auftreten, welche die Ionen in ihrer Beweglichkeit behindern. Dies sind Wechselwirkungen zwischen den Ionen und zwischen Ionen und Lösungsmittelmolekülen, die in der Konstante k zusammengefaßt sind. Die Anwendbarkeit dieser Beziehung beschränkt sich auf sehr verdünnte Lösungen, bis ca. 0,001 mol/l.

Debye und Hückel /58/ geben eine genaue Beschreibung der in einer Elektrolytlösung auftretenden Wechselwirkungen, die im Sinne einer Verminderung der Leitfähigkeit mit steigender Konzentration wirken. In einer Lösung ist jedes Ion von einer symmetrischen Ladungswolke entgegengesetzt geladener Ionen umgeben. Diese symmetrische Verteilung wird durch das angelegte elektrische Feld gestört und mit endlicher Geschwindigkeit durch die thermische Bewegung wieder ausgeglichen. Die im zeitlichen Mittel bestehende Ladungsverteilung ist demnach unsymmetrisch und verursacht ihrerseits ein elektrisches Feld, das dem äußeren Span-

nungsgefälle entgegenwirkt. Das in diesem wandernde Ion versucht seine Ionenwolke nachzuziehen bzw. eine neue Wolke aufzubauen. Die dafür benötigte Zeit wird als Relaxationszeit und die Wirkung auf die Leitfähigkeit nach Debye und Hückel als Ioneneffekt bzw. als Relaxationseffekt bezeichnet. Die Reibungskraft des Lösungsmittels, die die Bewegung der Ionen behindert, wird durch den elektrophoretischen Effekt vergrößert. Die Ionen sind vorzugsweise von Ionen entgegengesetzter Ladung umgeben, die ihre Hydrathülle mitschleppen. So bewegen sich die Lösungsmittelmoleküle nicht nur durch die thermische Anregung verursacht, und die Ionen wandern nicht durch ein ruhendes Medium, sondern relativ zu einem im Gegenstrom bewegten Lösungsmittel. Dies bewirkt ebenfalls eine Verminderung der Wanderungsgeschwindigkeit der Ionen. Debye und Hückel haben bereits eine mathematisch-physikalische Beschreibung dieser Effekte vorgenommen. In ihre Leitfähigkeitsgleichungen gehen diese Betrachtungen jedoch nicht unmittelbar ein. Für symmetrische Elektrolyte geben sie an:

$$\Lambda = \Lambda^{\circ} - \alpha \cdot \sqrt{2C} + \beta \cdot 2C \quad (16)$$

und berechnen die Konstanten α und β nach der Methode der kleinsten Quadrate.

Die modernen Leitfähigkeitsgesetze gehen auf die von Onsager /59,60/ gegebene Leitfähigkeitsgleichung zurück, in welcher der elektrophoretische und der Relaxationseffekt als Funktionen von physikalischen Größen des Lösungsmittels und des Elektrolyten beschrieben werden.

$$\Lambda = \Lambda^{\circ} - \left(\frac{0,986 \cdot 10^6}{(\epsilon \cdot T)^{3/2}} \omega \cdot \Lambda^{\circ} + \frac{29,0}{\eta \cdot (\epsilon \cdot T)^{1/2}} (Z_1 + Z_2) \right) \cdot \sqrt{(Z_1 + Z_2) I} \quad (17)$$

$$\text{mit } \omega = \frac{2 \cdot q}{1 + \sqrt{q}} Z_1 \cdot Z_2 \quad (18)$$

$$q = \frac{Z_1 \cdot Z_2 (\lambda_1^{\circ} + \lambda_2^{\circ})}{(Z_1 + Z_2)(Z_2 \lambda_1^{\circ} + Z_1 \lambda_2^{\circ})} \quad (19)$$

Auch hier ist wieder die Proportionalität der Leitfähigkeit zur Quadratwurzel der Konzentration bzw. der Ionenstärke gegeben. Diese Leitfähigkeitsgleichung gilt allerdings nur für Lösungen binärer Elektrolyte. Salze oder andere Elektrolyte, die in mehr als zwei Ionenarten dissoziieren, lassen sich durch den Faktor q nicht wiedergeben.

Der Fall der gemischten Elektrolyte, d.h. Lösungen beliebig vieler Ionenarten, wird von Onsager und Fuoss /56,61 / beschrieben. Sie stellten eine Beziehung für die Ionenäquivalentleitfähigkeit $\lambda(j)$ als Funktion der Ionenstärke auf. Der Faktor q in der Gleichung für binäre Elektrolyte wurde hier in Anwendung der Matrix-Algebra durch eine Reihenentwicklung $\sum_{n=0}^{\infty} c_n r(j)^{(n)}$ ersetzt. Die Gleichung für eine Ionenspezies j ergibt sich danach zu:

$$\lambda(j) = \lambda^0(j) - \left(\frac{1,981 \cdot 10^6}{(\epsilon \cdot T)^{3/2}} \lambda(j)^0 \cdot Z(j) \sum_{n=0}^{\infty} c_n r(j)^{(n)} + \frac{29,16 \cdot |Z(j)|}{n \cdot (\epsilon \cdot T)^{1/2}} \right) \sqrt{2I} \quad (20)$$

$$\text{mit } \sum_{n=0}^{\infty} c_n : \quad c_0 = \frac{1}{2} (2 - \sqrt{2}) \quad (21)$$

$$c_n = -\frac{1}{2} \sqrt{2} \binom{1/2}{n}; \quad n \geq 1$$

$$r(j)^{(n)} : r(j)^{(n)} = \sum t(ji) r(j)^{(n-1)} \quad (22)$$

$t(ji)$ ist ein Element einer Matrix und gegeben durch:

$$t(ji) = \delta(ji) \sum_k \mu(k) \frac{\omega(k) - \omega(j)}{\omega(k) + \omega(i)} + \frac{2\mu(i)\omega(i)}{\omega(j) + \omega(i)} \quad (23)$$

mit $\delta(ji)$: Kronecker Symbol

$$\delta(ji) = \begin{cases} 1, & \text{wenn } j=i \\ 0, & \text{wenn } j \neq i \end{cases} \quad (24)$$

$$\mu(i) = \frac{n(i) e(i)^2}{\sum n(j) e(j)^2} \quad (25)$$

In den genannten Beziehungen, die in der Literatur auch unter Debye-Hückel-Onsager-Theorie der Elektrolytleitfähigkeit zusammengefaßt sind, werden die Ionen als Punktladungen betrachtet. Die endliche Ausdehnung der gelösten Spezies wird vernachlässigt. In sehr verdünnten Lösungen kann man näherungsweise so verfahren, weshalb sich der Gültigkeitsbereich dieser Leitfähigkeitsgleichungen ebenfalls nur bis Konzentrationen von etwa 0,001 mol/l erstreckt. Bei höheren Konzentrationen muß jedoch auch die Größe

der Ionen berücksichtigt werden. Die Einführung des ion-size-Parameters \bar{a} in die Leitfähigkeitsgleichung, wie sie in dieser Arbeit verwendet wurde, erfolgte durch Falkenhagen, Leist, Kelbg /62/ und durch Pitts /63/. Die vollständige Leitfähigkeitsgleichung wurde von Davies, Otter und Prue /64, 65, 66/ beschrieben und kann als eine Erweiterung der Debye-Hückel-Onsager-Theorie aufgefaßt werden.

$$\Lambda = \Lambda^{\circ} - \left(\frac{2,801 \cdot 10^6 |Z_1 \cdot Z_2| \cdot q}{(\epsilon \cdot T)^{3/2} (1 + \sqrt{q})} \Lambda^{\circ} \frac{1}{1 + \bar{a} \cdot B \sqrt{\frac{I}{2}}} + \frac{41,25 \cdot (|Z_1| + |Z_2|)}{\eta \cdot (\epsilon \cdot T)^{1/2}} \right) \cdot \frac{\sqrt{I}}{1 + \bar{a} \cdot B \cdot \sqrt{I}} \quad (26)$$

mit B : Debye-Hückel-Parameter

Mit Berücksichtigung des ion-size-Parameters ist die Berechnung der Leitfähigkeiten bis 0,1 mol/l möglich.

Eine andere Möglichkeit, die Leitfähigkeitsgleichungen (17) bzw. (20) für die Anwendbarkeit auf höhere Konzentrationen (bis ca. 0,1 mol/l) auszudehnen, ist die Addition von Lineartermen. Dieses von Shedlovsky /67,68/ eingeführte Verfahren wurde von Fuoss /69/ unter Hinzuziehung des ion-size-Parameters erweitert. Verschiedene Autoren geben jeweils etwas unterschiedliche Gleichungen dieser Art an /70, 71, 72/. Die allgemeine Beziehung dieser Leitfähigkeitstheorie ergibt sich zu:

$$\Lambda = \Lambda_0 - S c^{1/2} + E c \ln c + J_1 c - J_2 c^{3/2} \quad (27)$$

Dabei stellen S und E Konstanten dar, die die Onsager-Theorie liefert. J_1 und J_2 sind Funktionen des ion-size-Parameters, der Äquivalentleitfähigkeit bei unendlicher Verdünnung und physikalischer Größen des Lösungsmittels. In der vorliegenden Arbeit wurde dieser Typ von Leitfähigkeitsgleichungen jedoch nicht gewählt, da die zusätzlichen Lineartermen, die die Konzentration mit verschiedenen Potenzen enthält, von eher empirischem Charakter sind, auch da die Funktionen J_1 und J_2 bisher nicht für Elektrolytgemische abgeleitet wurden.

Für die Berechnung der Leitfähigkeit wird im folgenden die von Davies, Otter und Prue eingeführte Leitfähigkeitsgleichung (26) bezüglich der Ionenstärke-Korrektur und der Einbeziehung des ion-size-Parameters verwendet. Dabei wird die Äquivalentleitfähigkeit einzelner Ionen des Systems mit der Beziehung für gemischte Elektrolyte (20) nach Onsager und Fuoss berechnet. Die Konstanten des elektrophoretischen und des Relaxationsterms stammen aus einer jüngeren Arbeit von Chen und Onsager /73/. Durch Kombination der Gleichungen (20) und (26) ergibt sich folgende Beziehung:

$$\lambda(j) = \lambda(j)^{\circ} - \left(\frac{2,801 \cdot 10^6}{(\epsilon \cdot T)^{3/2}} \lambda(j)^{\circ} \cdot Z(j) \sum_{n=0}^{\infty} c_n r(j)^{(n)} \cdot \frac{1}{1 + a(j)B \sqrt{\frac{I}{2}}} + \frac{41,24}{\eta \cdot (\epsilon \cdot T)^{1/2}} |Z(j)| \right) \cdot \frac{\sqrt{I}}{1 + a(j)B \sqrt{I}} \quad (28)$$

Die spezifische Leitfähigkeit einer Elektrolytlösung setzt sich aus der Summe der Ionenäquivalentleitfähigkeiten multipliziert mit der Wertigkeit und der jeweiligen Konzentration zusammen. Die Konzentrationen der geladenen Spezies werden aus der Berechnung der chemischen Spezifikationen des Systems mit dem Programm MULTI4 erhalten, welche auch die für Gleichung (28) notwendige Ionenstärke liefert.

$$\kappa_{\text{ber}} = \sum \lambda(j) \cdot Z(j) \cdot C(j) \quad (29)$$

3.3 Überprüfung der Leitfähigkeitsgleichung mittels Literaturdaten

Die Genauigkeit der Leitfähigkeitsgleichung (28) im erforderlichen Konzentrationsbereich bis etwa 0,1 mol/l wurde durch Kontrollrechnungen für KCl und MgCl₂ und Vergleich mit Meßdaten aus der Literatur bei 25⁰C geprüft. Das hierfür aufgestellte Computerprogramm LDOP enthält Gleichung (28) als Angleichsfunktion.

Das Ergebnis dieses Vergleichs für KCl ist in Abbildung 1 aufgetragen. Im oberen Teil sind die Meßwerte von Barthel et al. /10/ und die berechnete Kurve der Leitfähigkeit und im unteren Teil die relativen Differenzen $\Delta \Lambda = (\Lambda(\text{ber}) - \Lambda(\text{exp})) / \Lambda(\text{exp})$ wiedergegeben.

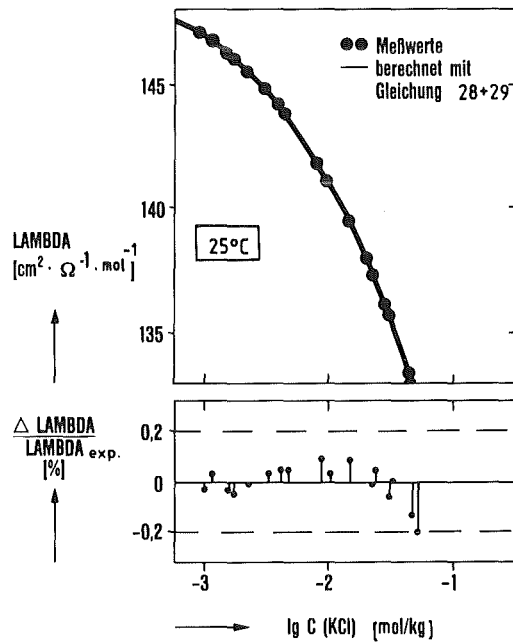


ABBILDUNG 1 Vergleich von gemessener und berechneter elektrischer Leitfähigkeit von KCl-Lösungen, Meßdaten aus /10/

Aus dieser Abbildung geht hervor, daß die maximale Abweichung 0,2% beträgt, die mittlere Abweichung ist 0,06% für eine Meßreihe, die zwei Zehnerpotenzen der KCl-Konzentration umfaßt.

Eine analoge Auftragung für $MgCl_2$ zeigt Abbildung 2. Hier wurde der Vergleich mit Meßwerten von Shedlovsky und Brown /74/ durchgeführt.

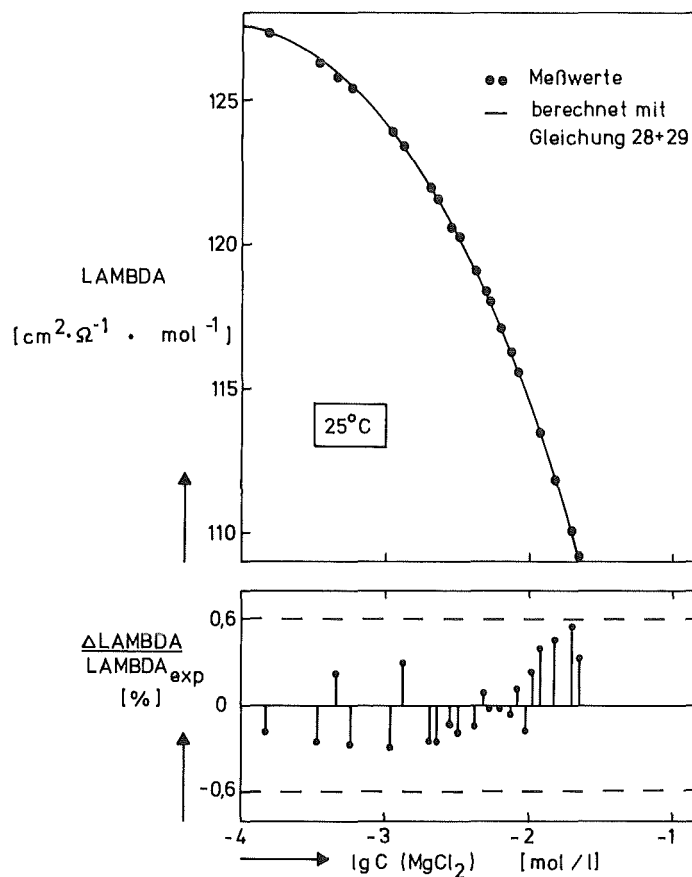


ABBILDUNG 2 Vergleich von gemessener und berechneter elektrischer Leitfähigkeit von $MgCl_2$ -Lösungen, Meßdaten aus /74/ (Mg-Konzentration als $C(\frac{Mg}{2})$ in mol/l eingesetzt, welches va/l entspricht)

Die maximale Abweichung beträgt in diesem Beispiel 0,6%, die mittlere Abweichung 0,3%. Die Differenz zwischen berechneter und experimenteller Leitfähigkeit nimmt mit steigender Konzentration etwas zu, was darauf zurückgeführt werden kann, daß bei dieser Kontrollrechnung für einzelne Salze vereinfachend die Komplexbildung vernachlässigt wurde. Bei

den nachfolgend beschriebenen Experimenten mit künstlichem Rheinwasser wurde dies bei der Auswertung natürlich berücksichtigt. Die erreichte Genauigkeit mit der Beziehung von Davies, Otter und Prue kann demnach als ausreichend für die experimentelle Prüfung des Rheinwassermodells durch Leitfähigkeitsmessungen angesehen werden.

3.4 Messung der Leitfähigkeit des künstlichen Rheinwassers bei 25⁰C
und Vergleich mit dem Rechenergebnis

Für die praktische Durchführung der Leitfähigkeitsmessungen wurde aus den in Tabelle 1 angegebenen Konstituenten des Rheinwassermodells das künstliche Rheinwasser KRW1 zusammengestellt. Die Kationen und Anionen wurden auf 10 Salze verteilt, deren Einwaage-Konzentrationen in Tabelle 5 zusammengetragen sind.

TABELLE 5 Salzeinwaage für 1 Liter künstliches Rheinwasser aus /19/

Nr. Salz	Theoretische Einwaage für KRW1		Analytisch ermittelter Gehalt des Salzes	Tatsächliche Einwaage
	µmol/l	mg/l	% (a)	mg/l
1 CaCl ₂ ·2H ₂ O	1996,3270	293,500	92,3	318,0
2 MgSO ₄ ·7H ₂ O	485,2518	119,600	97,1	123,2
3 NaHCO ₃	2506,9339	210,600	100	210,6
4 NaCl	669,0279	39,100	100	39,1
5 Na ₂ SO ₄	325,9642	46,300	100	46,3
6 Na ₂ HPO ₄ ·2H ₂ O	13,4831	2,400	99,5	2,4
7 NH ₄ Cl	48,6054	2,600	100	2,6
8 NaF	14,2898	0,600	100	0,6
9 KNO ₃	179,0130	18,100	100	18,1
10 NaNO ₃	95,2997	8,100	100	8,1
a) 100:100% angenommen				

Die kristallwasserfreien Salze, außer NaHCO₃, wurden bei 110⁰C getrocknet und als 100% rein angenommen. Die Salze mit Kristallwasser wurden durch gravimetrische Analyse bestimmt und entsprechend ihrem Gehalt eingewogen. Es wurden drei Stammlösungen von je 1 l und 10-facher Konzentration mit aus Quarzgefäßen doppelt destilliertem und anschließend unter Argon ausgekochtem Wasser ("Leitfähigkeitswasser") hergestellt. Die Stammlösungen waren jeweils eine Lösung von CaCl₂·2H₂O, von NaHCO₃

und von den übrigen Salzen. Für 1 l KRW1 wurden dann je 100 ml entnommen und mit "Leitfähigkeitswasser" aufgefüllt. Die NaHCO_3 -Lösung wurde vor Verwendung durch Messen des TIC der Lösung analysiert. Dabei ergab sich eine etwas geringere Konzentration als dem Sollwert in Tabelle 5 entspricht. Diese neu bestimmte HCO_3^- - Konzentration wurde für die Auswertung der Messungen eingesetzt. Für den Ausgleich der Ionenbilanz mußte auch die Natriumkonzentration herabgesetzt werden.

$$\text{HCO}_3^- : 2452,52 \mu\text{mol/l}$$

$$\text{Na}^+ : 3910,06 \mu\text{mol/l}$$

Der berechnete pH-Wert von KRW1 ist bei 25°C 8,03. Unter diesen Bedingungen ist es, wie in 2.3 erwähnt, in bezug auf Calcit und den natürlichen CO_2 -Partialdruck übersättigt. Bei Abschluß von der Atmosphäre, was bei den Leitfähigkeitsmessungen auch erforderlich war, ist es jedoch einige Tage stabil.

Von dem künstlichen Rheinwasser KRW1 wurde mit "Leitfähigkeitswasser" eine Verdünnungsreihe von 10, 40, 60, 80 und 100% KRW hergestellt und bei $25,0 \pm 0,1\%$ die Leitfähigkeit unter Argon-Schutzgasatmosphäre gemessen. 100% Modellwasser geben die Konzentrationsverhältnisse im Rheinwasser bei Ochten wieder, die niedrigeren Konzentrationen sind mit der Ionenstärke eines Grundwassers vergleichbar. Die Ablesung der spezifischen Leitfähigkeit auf dem Meßgerät erfolgte auf mindestens 3 signifikante Stellen bzw. auf etwa 0,5% genau. Die Meßergebnisse sind in Abbildung 3 wiedergegeben. Es wurde ebenfalls die Leitfähigkeit des zur Verdünnung verwendeten Wassers gemessen, sie lag bei allen Untersuchungen zwischen $0,800 - 1,000 \mu\text{S/cm}$ bei $25,0^\circ\text{C}$ und ist in der Auswertung berücksichtigt.

Die spezifischen Leitfähigkeiten des Modellwassers und seiner Verdünnungen wurden mit MULTI4 berechnet. Dazu wurden zunächst die Speziesverteilung in der Lösung und anschließend die Leitfähigkeiten der Ionen mit dem Unterprogramm LSDOP ermittelt. Aus der Summe der Einzelleitfähigkeiten ergibt sich dann die Gesamtleitfähigkeit des Modellwassers. Das Ergebnis des Vergleiches von Rechnung und Experiment für die Verdünnungsreihe des künstlichen Rheinwassers ist in Abbildung 3 dargestellt. Hier ist über der relativen Konzentration die relative Abwei-

chung der Leitfähigkeit ($\kappa(\text{ber}) - \kappa(\text{exp}) / \kappa(\text{exp})$) aufgetragen und zwar für die Rechnung mit und ohne Berücksichtigung der Komplexbildung. Man erkennt, daß bei Vernachlässigung der Komplexbildung (in der Datenmatrix wird allen Komplexspezies eine negative Stabilitätskonstante zugeordnet) mit steigender Konzentration die berechnete Leitfähigkeit zunehmend zu groß herauskommt. Für "100%iges künstliches Rheinwasser" beträgt der "Fehler" ca. 5%, was betragsmäßig etwa gleich dem Ausmaß der Komplexbildung der Hauptkomponenten ist (siehe Kapitel 4). Der Fehler geht, wie theoretisch zu erwarten ist, mit abnehmender Konzentration gegen Null. Für die Berechnung mit Berücksichtigung der Komplexbildung ist dagegen keine Zunahme der relativen Abweichung mit der Konzentration vorhanden. Ihr Absolutwert beträgt im Mittel 0,3%, was der experimentellen Genauigkeit entspricht. Damit hat dieses Experiment die Richtigkeit des vorgestellten komplexchemischen Modells der Hauptkomponenten des Rheinwassers bestätigt. Die dem Computerprogramm MULTI4 zugrunde liegende mathematische und chemisch-physikalische Beschreibung hat sich als geeignet erwiesen, die chemischen Verhältnisse in einem Gewässer wiederzugeben.

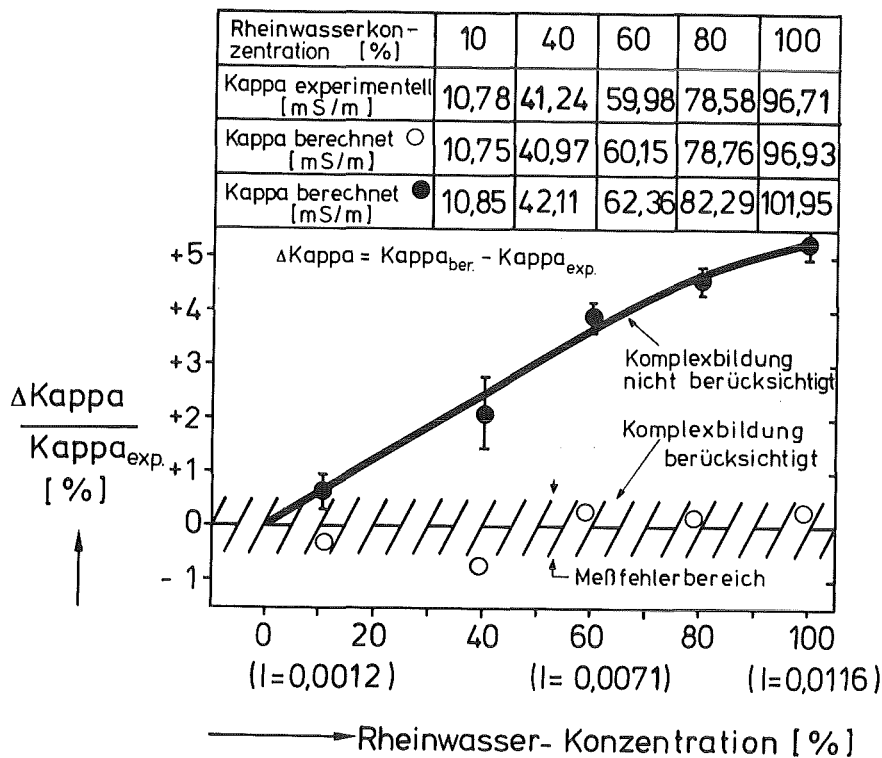


ABBILDUNG 3 Vergleich von gemessener und berechneter elektrischer Leitfähigkeit einer Verdünnungsreihe des künstlichen Rheinwassers KRW1(exp)

Die für die Berechnung der Leitfähigkeit erforderlichen Ionenäquivalentleitfähigkeiten bei unendlicher Verdünnung, die ion-size-Parameter, und das Ergebnis der Rechnung für "100%iges KRW1" sind in Tabelle 6 aufgetragen. Die λ^0 -Werte der geladenen Komplexspezies wurden aufgrund der Annahme abgeschätzt, daß ihre Leitfähigkeit gleich der halben Leitfähigkeit des Anions ist. Mit CR wird das Ergebnis der unter 3.2 beschriebenen Reihenentwicklung $\sum_{n=0}^{\infty} c_n r(j)^{(n)}$ bezeichnet. Der CR-Faktor hängt fast nur von den Konzentrationsverhältnissen der anwesenden Ionen ab, jedoch kaum von deren Absolutwert. Daher gelten die gleichen CR(j) auch für alle Verdünnungen (und Konzentrationen) des künstlichen Rheinwassers. Die Einzelbeiträge der geladenen Spezies zur Gesamtleitfähigkeit sind in der letzten Spalte der Tabelle 6 angegeben. Cl^- , Ca^{2+} , Na^+ , HCO_3^- und SO_4^{2-} tragen erwartungsgemäß am meisten bei, sie machen 92% der gesamten Leitfähigkeit aus. Der Beitrag der überwiegend durch "anthropogenen" Eintrag ins Gewässer gelangenden Ionen ist allein 63%. Zum Vergleich ist noch einmal das Ergebnis der Gleichgewichtsrechnung aus Tabelle 4 aufgetragen. Die für den Gesamtkomplexierungsgrad hauptsächlich verantwortlichen Verbindungen CaSO_4^0 , MgSO_4^0 tragen zur Leitfähigkeit nicht bei. Andere Verbindungen, in denen die Anionen oder Kationen mit den größten Leitfähigkeitsbeiträgen gebunden sind, wie CaHCO_3^+ oder NaSO_4^- , sind nur einfach geladen.

TABELLE 6 Daten für die Berechnung der Äquivalentleitfähigkeiten der Spezies des komplexchemischen Rheinwassermodells und deren Leitfähigkeitsbeiträge

Nr.	Spezies	ion-size-Parameter /23/	Lambda 1) 25°C ₂ /12,75/ S·cm ² /g-Äquiv.	CR bei 25°C	Konzentrationen bei 25°C mol/l	Kappa 2) bei 25°C µS/cm
1	H ⁺	9,0	349,46	0,634	2,754E ⁻⁰⁸	0,01
2	OH ⁻	3,3	198,30	0,522	4,512E ⁻⁰⁷	0,08
3	CO ₃ ²⁻	4,5	69,30	0,432	6,079E ⁻⁰⁶	0,73
4	SO ₄ ²⁻	3,1	80,00	0,480	6,731E ⁻⁰⁴	92,38
5	Cl ⁻	3,0	76,35	0,324	4,710E ⁻⁰³	337,32
6	Na ⁺	4,5	50,08	0,190	3,955E ⁻⁰³	184,41
7	K ⁺	3,0	73,49	0,289	1,785E ⁻⁰⁴	12,32
8	Mg ²⁺	7,8	53,02	0,249	4,444E ⁻⁰⁴	41,25
9	Ca ²⁺	6,0	59,47	0,294	1,852E ⁻⁰³	192,31
10	F ⁻	3,3	55,40	0,259	1,383E ⁻⁰⁵	0,71
11	NO ₃ ⁻	3,0	71,46	0,311	2,727E ⁻⁰⁴	18,24
12	PO ₄ ³⁻	3,9	69,00	0,504	2,363E ⁻¹⁰	0,00
13	NH ₃	3,0	0,00	0,000	9,658E ⁻⁰⁷	0,00
14	H ₂ SiO ₄ ²⁻	4,5	70,00	0,435	2,026E ⁻¹²	0,00
15	H ₂ O	3,0	0,00	0,000	5,556E ⁻⁰¹	0,00
16	H ₂ CO ₃	3,0	0,00	0,000	1,175E ⁻⁰⁴	0,00
17	HCO ₃ ⁻	4,5	44,48	0,217	2,332E ⁻⁰³	95,64
18	HSO ₄ ⁻	4,0	40,00	0,198	1,154E ⁻⁰⁹	0,00
19	HPO ₄ ²⁻	3,9	55,00	0,358	7,470E ⁻⁰⁶	0,70
20	H ₂ PO ₄ ⁻	4,5	26,40	0,130	2,107E ⁻⁰⁶	0,05
21	H ₃ PO ₄	3,0	0,00	0,000	6,637E ⁻¹²	0,00
22	NH ₄ ⁺	2,4	73,51	0,289	4,764E ⁻⁰⁵	3,28
23	HF	3,0	0,00	0,000	4,560E ⁻¹⁰	0,00
24	H ₄ SiO ₄	3,0	0,00	0,000	7,443E ⁻⁰⁵	0,00
25	H ₃ SiO ₄ ⁻	4,5	45,00	-0,219	4,586E ⁻⁰⁷	0,02
26	Mg(OH) ⁺	3,0	100,00	0,367	2,893E ⁻⁰⁸	0,00
27	Ca(OH) ⁺	3,0	100,00	0,367	1,364E ⁻⁰⁸	0,00
28	Na(CO ₃) ⁻	3,0	35,00	-0,175	2,887E ⁻⁰⁷	0,01
29	Mg(HCO ₃) ⁺	3,0	20,00	-0,030	1,417E ⁻⁰⁵	0,24
30	Hg(CO ₃) ⁰	3,0	0,00	0,000	9,023E ⁻⁰⁷	0,00
31	Ca(HCO ₃) ⁺	3,0	20,00	-0,030	2,885E ⁻⁰⁵	0,49
32	Ca(CO ₃) ⁰	3,0	0,00	0,000	6,934E ⁻⁰⁶	0,00
33	Na(SO ₄) ⁻	3,0	40,00	-0,198	8,914E ⁻⁰⁶	0,33
34	K(SO ₄) ⁻	3,0	40,00	-0,198	5,262E ⁻⁰⁷	0,02
35	Mg(SO ₄) ⁰	3,0	0,00	0,000	2,355E ⁻⁰⁵	0,00
36	Ca(SO ₄) ⁰	3,0	0,00	0,000	1,051E ⁻⁰⁴	0,00
37	Mg(F) ⁺	3,0	27,00	0,037	2,602E ⁻⁰⁷	0,01
38	Ca(F) ⁺	3,0	28,00	0,045	2,118E ⁻⁰⁷	0,01
39	Ca(NO ₃) ⁺	3,0	35,00	0,099	1,662E ⁻⁰⁶	0,05

Fortsetzung der Tabelle 6

Nr.	Spezies	ion-size Parameter /23/	Lambda ¹⁾ 25°C/12, 75/ S.cm ² /g-Äquiv.	CR bei 25°C	Konzentrationen bei 25°C mol/l	Kappa ²⁾ bei 25°C µS/cm
40	Mg(H ₂ PO ₄) ⁺	3,0	26,00	0,028	1,739E ⁻⁰⁸	0,00
41	Mg(HPO ₄) ⁰	3,0	0,00	0,000	1,833E ⁻⁰⁶	0,00
42	Mg(PO ₄) ⁻	3,0	34,00	- 0,170	8,516E ⁻⁰⁸	0,00
43	Ca(H ₂ PO ₄) ⁺	3,0	30,00	0,061	3,133E ⁻⁰⁸	0,00
44	Ca(HPO ₄) ⁰	3,0	0,00	0,000	1,599E ⁻⁰⁶	0,00
45	Ca(PO ₄) ⁻	3,0	34,00	- 0,170	3,387E ⁻⁰⁷	0,01
46	Mg(H ₃ SiO ₄) ⁺	3,0	25,00	0,019	2,057E ⁻⁰⁹	0,00
47	Mg(H ₂ SiO ₄) ⁰	3,0	0,00	0,000	1,413E ⁻¹⁰	0,00
48	Ca(H ₃ SiO ₄) ⁺	3,0	30,00	0,061	5,872E ⁻⁰⁹	0,00
49	Ca(H ₂ SiO ₄) ⁰	3,0	0,00	0,000	6,175E ⁻¹¹	0,00
50	*Brucit	3,0	0,00	0,000	1,000E ⁻⁵⁰	0,00
51	*Quarz	3,0	0,00	0,000	1,000E ⁻⁵⁰	0,00
52	*Magnesit	3,0	0,00	0,000	1,000E ⁻⁵⁰	0,00
53	*Hydromagnesit	3,0	0,00	0,000	1,000E ⁻⁵⁰	0,00
54	*Calcit	3,0	0,00	0,000	1,000E ⁻⁵⁰	0,00
55	*Dolomit	3,0	0,00	0,000	1,000E ⁻⁵⁰	0,00
56	*Huntit	3,0	0,00	0,000	1,000E ⁻⁵⁰	0,00
57	*Gips	3,0	0,00	0,000	1,000E ⁻⁵⁰	0,00
58	*OH-Apatit	3,0	0,00	0,000	1,000E ⁻⁵⁰	0,00
59	*F-Apatit	3,0	0,00	0,000	1,000E ⁻⁵⁰	0,00
60	*Fluorit	3,0	0,00	0,000	1,000E ⁻⁵⁰	0,00
61	*CaHPO ₄	3,0	0,00	0,000	1,000E ⁻⁵⁰	0,00
62	*Ca ₃ (PO ₄) ₂	3,0	0,00	0,000	1,000E ⁻⁵⁰	0,00
63	*Ca ₄ H(PO ₄) ₃	3,0	0,00	0,000	1,000E ⁻⁵⁰	0,00
64	oCO ₂ -Gas	3,0	0,00	0,000	3,162E ⁻⁰⁴	0,00

$A=1,825 \cdot 10^6 \cdot d^{1/2} \cdot (\epsilon \cdot T)^{-3/2}$ (T in Kelvin) $B=50,284 \cdot d^{1/2} \cdot (\epsilon \cdot T)^{-1/2}$
 $\epsilon=87,740-0,40008 \cdot t+9,398 \cdot 10^{-4} \cdot t^2-1,410 \cdot 10^{-6} \cdot t^3$ (t in Celcius) /54/
d=Dichte der Lösung bei der Ionenstärke des Rheinwassers ~1
 $\lg \eta = -27,16+0,06317 \cdot T+3416 \cdot T^{-1}-5,830 \cdot 10^{-5} \cdot T^2$ (aus Daten für $\eta(T)$ in /75/berechnet)
1) Ionenäquivalentleitfähigkeit bei unendlicher Verdünnung
2) spezifische Leitfähigkeit

3.5 Prüfung des Rheinwassermodells im Temperaturbereich 5-30°C

Die Richtigkeit des komplexchemischen Rheinwassermodells wurde bei einer Temperatur (25°C) anhand von Leitfähigkeitsmessungen eines Modellwassers überprüft. Natürliche Wässer haben jedoch meist eine geringere Temperatur - die mittlere Temperatur des Rheinwassers beträgt 12°C -, weshalb der in Tabelle 4 wiedergegebene Datensatz für jede Verbindung die Reaktionsenthalpie und die Wärmekapazität zur Umrechnung der Bildungskonstanten auf andere Temperaturen enthält. Die berechnete Zusammensetzung des Rheinwassers sollte bei 5-30°C, welches den gewässerrelevanten Temperaturbereich etwas übersteigt, wiederum durch Leitfähigkeitsmessungen bestätigt werden. Außerdem sollte der unter 5. noch näher zu beschreibende Einfluß des organischen Komplexbildners Nitritotriessigsäure (NTA) auf die chemischen Spezifikationen im Rheinwasser, insbesondere auf Blei, experimentell untersucht werden. Dazu ist die Kenntnis der Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit notwendig. Messungen der Leitfähigkeit natürlicher Wässer werden oft bei der gerade herrschenden Temperatur vorgenommen. Die Angabe des Meßergebnisses erfolgt jedoch bei 20°C, um so die Leitfähigkeit verschiedener Wässer miteinander vergleichen zu können. Auch für die Bestimmung der Ionenstärke natürlicher Wässer aus der spezifischen Leitfähigkeit muß der bei einer bestimmten Temperatur gemessene Wert auf die gleiche Temperatur (20°C) umgerechnet werden /76/. In der Praxis wird für die Umrechnung eine in den Deutschen Einheitsverfahren angegebene Tabelle der Temperaturkoeffizienten der Leitfähigkeit verwendet /77/. Die Temperaturkoeffizienten sind ihrerseits von der Temperatur abhängig. Eine andere Möglichkeit ist der Einsatz einer Kompensationsschaltung am Konduktometer, an welchem ein allerdings konstanter Temperaturkoeffizient eingestellt wird. Diese Umrechnung der Leitfähigkeit auf 20°C macht keinen Unterschied zwischen Wässern verschiedener Zusammensetzung, die auch verschiedene Temperaturabhängigkeiten der Leitfähigkeit aufweisen. Mit der Kenntnis der Temperaturabhängigkeit der Einzelionen-Leitfähigkeit in Verbindung mit einem Gewässermodell wie dem vorliegenden komplexchemischen Rheinwassermodell ist es beispielsweise möglich, die Umrechnung der Leitfähigkeit für verschiedene Wässer genauer vorzunehmen oder für bestimmte Gewässertypen, z.B. harte oder weiche Wässer, eigene Temperaturkoeffizienten anzugeben.

3.5.1 Gleichung zur Berechnung der Äquivalentleitfähigkeit in Abhängigkeit von der Temperatur

Die Beschreibung der Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit geht von einer Betrachtung über den Mechanismus der Ionenwanderung in einer Elektrolytlösung aus. Die Interpretation der ionischen Leitfähigkeit basiert insbesondere auf zwei verschiedenen Ansätzen: einer hydrodynamischen und einer kinetischen (Platzwechsel) Theorie /78,79/. Nach der hydrodynamischen Betrachtungsweise wandert ein Ion mit seiner Hydrathülle durch ein kontinuierliches Medium der Viskosität η und wird nur durch seine Zähigkeit gebremst. Für die Geschwindigkeit eines kugelförmigen Ions gilt nach dem Stokesschen Gesetz /80/.

$$w^{\circ} = \frac{Z \cdot e_0 \cdot X}{6 \cdot \Pi \cdot \eta \cdot r} \quad (30)$$

aus dem sich nach Umformung für die Äquivalentleitfähigkeit bei unendlicher Verdünnung ergibt:

$$\lambda^{\circ} = \frac{F_0 \cdot Z \cdot e_0}{6 \cdot \Pi \cdot \eta \cdot r} \quad (31)$$

Durch einen Vergleich von Λ° -Werten für denselben Elektrolyten in verschiedenen Lösungsmitteln fand Walden eine empirische Beziehung, wonach

$$\Lambda^{\circ} \cdot \eta = \text{const.} \quad (32)$$

Dieses sogenannte Walden-Produkt ergibt sich ebenfalls aus dem Stokeschen Gesetz, wenn der Radius der Ionen als konstant angesehen werden kann, also nicht durch Solvatation oder unterschiedlich starke Solvatation verändert wird. Dies trifft insbesondere für große Ionen zu, die eine geringe Neigung zeigen, sich mit einer Solvathülle zu umgeben. Die Temperaturkonstanz des Walden-Produktes gilt näherungsweise nur für nicht-assoziierte Lösungsmittel, die eine relativ kleine Dielektrizitätskonstante aufweisen. Wässrige Elektrolytlösungen weichen demnach am stärksten von dieser Regel ab /58/, in ihnen ist $\Lambda^{\circ} \cdot \eta$ eine Funktion der Temperatur.

Die Grundannahme der kinetischen Theorie der Übergangszustände ist diejenige, daß die Ionen durch eine Flüssigkeit wandern, indem sie von einer Gleichgewichtsposition zu einer anderen springen /79, 81/. Diese

Gleichgewichtsplätze, die auch als "Loch" im Lösungsmittel angesehen werden /82/, haben einen bestimmten Abstand L voneinander. Jeder Platzwechselvorgang ist mit einer charakteristischen freien Aktivierungsenergie ΔG_0^\ddagger verknüpft. In Abwesenheit eines elektrischen Feldes haben die zeitlich gemittelten Sprünge eines Ions eine sphärische Symmetrie. In Gegenwart eines Potentialgradienten ist die Aktivierungsenergie in Feldrichtung erniedrigt und in entgegengesetzter Richtung erhöht. Für die Äquivalentleitfähigkeit eines Ions λ^0 ergibt sich somit im Mittel:

$$\lambda^0 = \frac{1}{6} \frac{Z \cdot e_0 \cdot F_0}{h} \cdot L^2 \exp\left(-\frac{\Delta G_0^\ddagger}{RT}\right) \quad (33)$$

Mit

$$\Delta G_0^\ddagger = \Delta H_0^\ddagger - T \Delta S_0^\ddagger \quad (34)$$

wird Gleichung (33) zu:

$$\lambda^0 = \frac{1}{6} \frac{Z \cdot e_0 \cdot F_0}{h} \cdot L^2 \exp\left(\frac{\Delta S_0^\ddagger}{R}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H_0^\ddagger}{RT}\right) \quad (35)$$

ΔH_0^\ddagger läßt sich experimentell bestimmen, und L kann aus Eigenschaften des Lösungsmittels abgeschätzt werden. ΔS_0^\ddagger ist jedoch nicht unabhängig von λ^0 zu ermitteln, weshalb diese Theorie bisher keine praktische Verwendung gefunden hat. Gleichung (33) bzw. (35) sind für die hier gewünschte quantitative Beschreibung der Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit nicht geeignet. Die unmittelbaren Ableitungen dieser beiden Theorien bieten demnach keine gültige Beziehung, mit welcher sich die Äquivalentleitfähigkeiten von Ionen in Abhängigkeit von der Temperatur aus experimentell zugänglichen Größen berechnen lassen.

Als Ausgangspunkt für eine andere Temperaturfunktion der Leitfähigkeit dient die Walden-Regel. Die Temperaturabhängigkeit der in ihr enthaltenen Viskosität läßt sich folgendermaßen beschreiben /80, 83/:

$$\eta = \text{const}' \cdot \exp(E_a/RT) \quad (36)$$

Die Viskosität einer Flüssigkeit ist demnach eine Funktion der Temperatur und der zur Überwindung der intermolekularen Kräfte des Lösungsmittels notwendigen Aktivierungsenergie. Durch Einsetzen von Gleichung (36) in das Walden-Produkt (32) erhält man:

$$\lambda^0 = \frac{\text{const} \cdot \text{const}'}{\text{const}} \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (37)$$

Die beiden Proportionalitätskonstanten const und const' werden zu einer Konstante zusammengefaßt, und nach Umformen ergibt sich mit $\lambda^{\circ} = \lambda_{+}^{\circ} + \lambda_{-}^{\circ}$ für die Bewegung eines Ions durch ein flüssiges Medium:

$$\lg \lambda^{\circ} = \text{const.} - \frac{E_a}{2,302 \cdot R} \cdot \frac{1}{T} \quad (38)$$

Die Aktivierungsenergie E_a in Verbindung mit der Äquivalentleitfähigkeit kann hier nach der kinetischen Theorie der Übergangszustände als diejenige Energie bezeichnet werden, die erforderlich ist, um ein neues "Lösungsmittelloch" zu bilden, in welches das wandernde Ion springen kann. Da diese Energie nicht nur von den Eigenschaften des Lösungsmittels, sondern auch von dem Raumbedarf und der Ladung eines Ions sowie von der Stärke seiner Solvathülle abhängt, ist sie eine für ein bestimmtes Ion in einem Lösungsmittel charakteristische Größe. Um den Unterschied dieser in die Leitfähigkeitsgleichung eingehenden Energie zur Aktivierungsenergie E_a der Viskosität, die nur vom Lösungsmittel abhängig ist, zu kennzeichnen, wird sie mit ξ_{AL} (Aktivierungsenergie der Leitfähigkeit) belegt.

Aus Gleichung (38) ergibt sich eine lineare Abhängigkeit des Logarithmus der Leitfähigkeit von dem Reziprok -Wert der Temperatur. Um dies zu überprüfen, wurden die λ° -Werte einiger Ionen gegen $1/T$ aufgetragen. Die Daten wurden einer Zusammenstellung von Robinson, Stokes /12/ entnommen, die in Tabelle 7 wiedergegeben ist. Die Diagramme sind getrennt nach Kationen und Anionen im Temperaturbereich $0-55^{\circ}\text{C}$ in den Abbildungen 4 und 5 dargestellt. Aus ihnen ist zu entnehmen, daß der Logarithmus der Äquivalentleitfähigkeiten mit steigender Temperatur zunimmt. Allerdings ergeben die halblogarithmischen Auftragungen von λ° gegen $1/T$ keine Geraden, sondern zur Abszisse hin leicht gekrümmte Kurven. Dies bedeutet, daß die Energien $\xi_{AL}(j)$ ebenfalls Funktionen der Temperatur sind.

TABELLE 7 Ionenäquivalentleitfähigkeiten bei unendlicher Verdünnung λ^0 , aus Robinson, Stokes / 12 /

Limiting Equivalent Conductivities, λ^0 , of Ions in Water at Various Temperatures

Ion	0°	5°	15°	18°	25°	35°	45°	55°	100°
H ⁺	225	250.1	300.6	315	349.8 ₁	397.0	441.4	483.1	630
OH ⁻	105	—	—	171	198.3	—	—	—	450
Li ⁺	19.4	22.7 ₆	30.2 ₀	32.8	38.6 ₈	48.0 ₀	58.0 ₄	68.7 ₄	115
Na ⁺	26.5	30.3 ₀	39.7 ₇	42.8	50.10	61.5 ₄	73.7 ₃	86.8 ₈	145
K ⁺	40.7	46.7 ₅	59.6 ₆	63.9	73.50	88.2 ₁	103.4 ₉	119.2 ₉	195
Rb ⁺	43.9	50.1 ₃	63.4 ₄	66.5	77.8 ₁	92.9 ₁	108.5 ₅	124.2 ₅	—
Cs ⁺	44	50.0 ₃	63.1 ₆	67	77.2 ₆	92.1 ₀	107.5 ₃	123.6 ₆	—
Ag ⁺	33.1	—	—	53.5	61.9 ₀	—	—	—	175
NH ₄ ⁺	40.2	—	—	63.9	73.5 ₅	88.7 ₂	—	—	180
N(CH ₃) ₄ ⁺	24.1	—	—	40.0	44.9 ₈	—	—	—	—
N(C ₂ H ₅) ₄ ⁺	16.4	—	—	28.2	32.6 ₈	—	—	—	—
N(C ₃ H ₇) ₄ ⁺	11.5	—	—	20.9	23.4 ₂	—	—	—	—
N(C ₄ H ₉) ₄ ⁺	9.6	—	—	—	19.4 ₇	—	—	—	—
N(C ₆ H ₁₁) ₄ ⁺	8.8	—	—	—	17.4 ₇	—	—	—	—
F ⁻	—	—	—	47.3	55.4	—	—	—	—
Cl ⁻	41.0	47.5 ₁	61.4 ₁	66.0	76.35	92.2 ₁	108.9 ₈	126.4 ₀	212
Br ⁻	42.6	49.2 ₆	63.1 ₅	68.0	78.1 ₄	94.0 ₃	110.6 ₈	127.8 ₈	—
I ⁻	41.4	48.5 ₇	62.1 ₇	66.5	76.8 ₁	92.3 ₉	108.6 ₄	125.4 ₄	—
NO ₃ ⁻	40.0	—	—	62.3	71.46	85.4 ₈	—	—	195
ClO ₄ ⁻	36.9	—	—	58.8	67.3 ₈	—	—	—	185
Acetate	20.1	—	—	35	40.9 ₀	—	—	—	—
Mg ⁺⁺	28.9	—	—	44.9	53.0 ₅	—	—	—	165
Ca ⁺⁺	31.2	—	46.9 ₈	50.7	59.50	73.2 ₆	88.2 ₁	—	180
Sr ⁺⁺	31	—	—	50.9	59.4 ₅	—	—	—	—
Ba ⁺⁺	34.0	—	—	54.6	63.6 ₃	—	—	—	195
Cd ⁺⁺	—	—	—	44.8	—	—	—	—	—
La ⁺⁺⁺	34.4	—	—	59.5	69.7 ₅	—	—	—	215
SO ₄ ⁻	41	—	—	68.4	80.0 ₈	—	—	—	260
Viscosity of water (centipoises)	1.787	1.516	1.138	1.053	0.8903	0.7194	0.5963	0.5044	0.2829

Note: The data at 25° are from references in Appendix 6.1.
 Those at 0° and 18° from the limiting conductivities given in Landolt-Börnstein, based on $\lambda_{Cl}^0(0^\circ) = 41.0$, $\lambda_{Cl}^0(18^\circ) = 66.0$.
 Data at 5°, 15°, 35°, 45° and 55° from papers of Gordon and his co-workers, and Owen *et al.* Those for the NH₄⁺ and NO₃⁻ ions at 35° are due to Campbell, A. N. and Bock, E., *Canad. J. Chem.* 36 (1958) 330.
 Data at 100° from Landolt-Börnstein, readjusted to base $\lambda_{Cl}^0(100^\circ) = 212$.
 The values at 100° are reliable only within several units; those at 5°, 15°, 25°, 35°, 45° to within the last figure given; those at 0° and 18° to within two or three units in the last figure given.

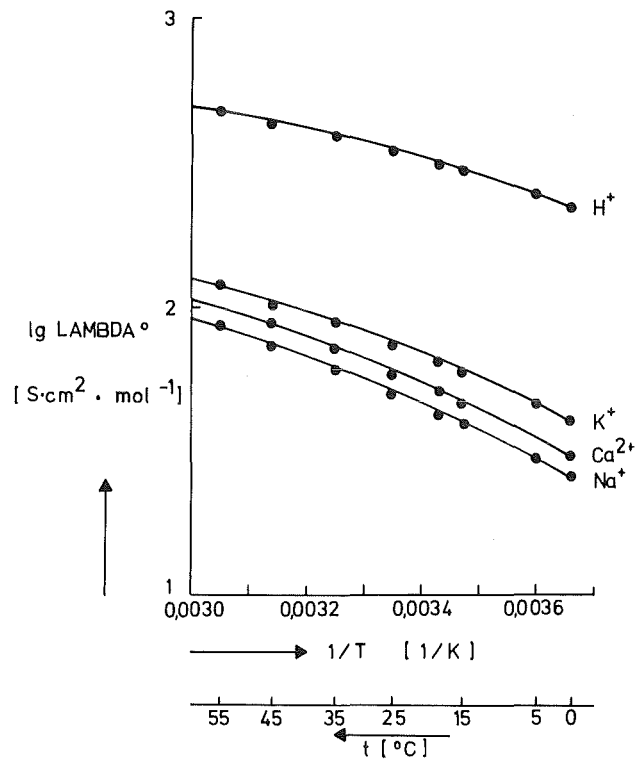


ABBILDUNG 4 Abhängigkeit des Logarithmus der Äquivalentleitfähigkeit einiger Kationen von der Temperatur
(Ca²⁺-Konzentration als $\text{Ca}(\frac{\text{Ca}}{2})$ in mol/l eingesetzt, welches val/l entspricht)

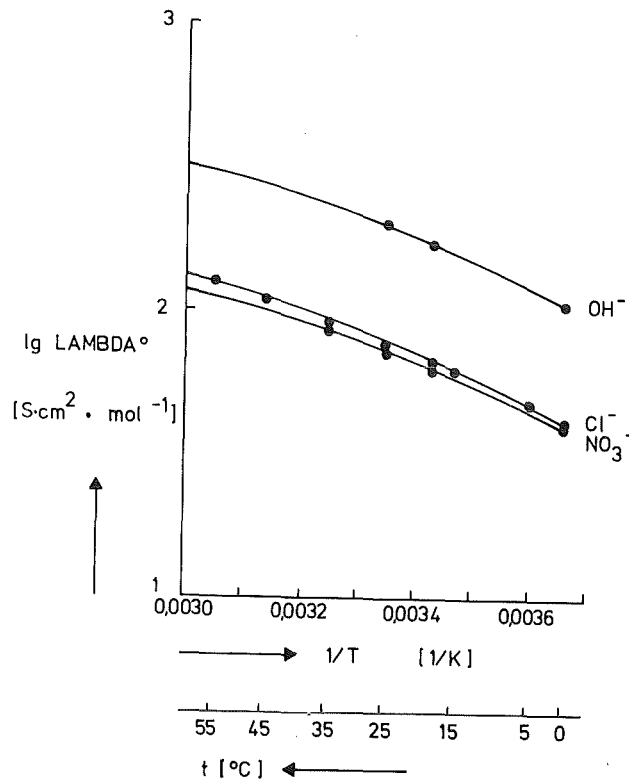


ABBILDUNG 5 Abhängigkeit des Logarithmus der Äquivalentleitfähigkeit einiger Anionen von der Temperatur

Durch Differentiation von Gleichung (38) nach der Temperatur erhält man:

$$\frac{d \lg \lambda^0}{dT} = \frac{\xi_{AL}(T)}{2,302 \cdot R} \cdot \frac{1}{T^2} \quad (39)$$

was der Van't Hoff'schen Reaktionsisobare (13) analog ist. Sowohl die Reaktionsenthalpie ΔH als auch die Aktivierungsenergie der Leitfähigkeit ξ_{AL} (die für die Wanderung eines Ions durch ein flüssiges Medium erforderliche Energie) sind von der Temperatur abhängige Größen. Die Elektrolytleitfähigkeit ist nach dieser Ableitung ein dem Van't Hoff'schen Gesetz entsprechender Vorgang. Die Beschreibung der Temperaturabhängigkeit von ξ_{AL} erfolgt ebenfalls analog Gleichung (13). Mit

$$\xi_{AL} = \xi_{AL,Ref} + \int_{T_{Ref}}^T \xi_{TAL} \cdot dT \quad (40)$$

und der Annahme, daß ϵ_{TAL} im vorgesehenen Temperaturbereich konstant ist, ergibt sich:

$$\frac{d \lg \lambda^0}{dT} = \frac{\epsilon_{\text{AL,Ref}}}{2,302 \cdot R \cdot T^2} + \frac{\epsilon_{\text{TAL,Ref}} \cdot (T - T_{\text{Ref}})}{2,302 \cdot R \cdot T^2} \quad (41)$$

Die Integration der Gleichung (41) von T_{Ref} (Referenztemperatur; hier 25°C) bis zu einer beliebigen Temperatur liefert für jedes Ion j:

$$\begin{aligned} \lg \lambda^0(j) = \lg \lambda^0_{\text{Ref}}(j) + \frac{\epsilon_{\text{AL,Ref}}(j)}{2,302 \cdot R} \cdot \left(\frac{1}{T_{\text{Ref}}} - \frac{1}{T} \right) + \\ \frac{\epsilon_{\text{TAL,Ref}}(j)}{2,302 \cdot R} \cdot \left(\ln \left(\frac{T}{T_{\text{Ref}}} \right) + \frac{T_{\text{Ref}}}{T} - 1 \right) \end{aligned} \quad (42)$$

Mit dieser Beziehung wurde die Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit als Funktion von experimentell zugänglichen Größen beschrieben, wobei die Größen $\epsilon_{\text{AL,Ref}}$ und $\epsilon_{\text{TAL,Ref}}$ sich durch Messen von λ^0 bei verschiedenen Temperaturen erhalten ließen.

3.5.2 Ermittlung der Temperaturabhängigkeit der Äquivalentleitfähigkeiten im Bereich 5-30°C

Zur Berechnung der Temperaturfunktion nach Gleichung (42) wurde, soweit vorhanden, auf Literaturwerte von λ^0 zurückgegriffen. Für einige ionischen Hauptkonstituenten konnten der Literatur jedoch nur λ^0 -Werte bei 18°C und 25°C entnommen werden. Für die betreffenden Ionen sowie für die geladenen Blei- und NTA-Spezies, die bei den Untersuchungen in Kapitel 5 verwendet werden sollten, war daher die Messung der Äquivalentleitfähigkeiten in Abhängigkeit von der Temperatur notwendig.

Für die Ionen Ca^{2+} , Na^+ , K^+ , NH_4^+ , H^+ , OH^- , NO_3^- und Cl^- wurden die Werte der Äquivalentleitfähigkeit λ^0 bei verschiedenen Temperaturen einer Zusammenstellung in Robinson, Stokes/12/ entnommen, die auch in Tabelle 7 wiedergegeben ist. Es wurden in der Regel die Werte bis 45°C zur Berechnung von $\xi_{\text{AL,Ref}}$ und $\xi_{\text{TAL,Ref}}$ der Temperaturfunktion der Äquivalentleitfähigkeit (42) verwendet. Die Auswertung der Daten erfolgte mit dem Computerprogramm VANTHOFF, das Gleichung (42) als Angleichsfunktion enthält. Die Ergebnisse dieser Rechnungen sind in Tabelle 8 zusammengestellt.

TABELLE 8 Temperaturabhängigkeit der Äquivalentleitfähigkeit verschiedener Ionen bei unendlicher Verdünnung (berechnet aus Literaturdaten /12/)

Ion	$\lg \lambda^0$ (25°C)	$\xi_{\text{AL,Ref}}$	$\xi_{\text{TAL,Ref}}$	σ_{Rel}
	$\frac{\text{S} \cdot \text{cm}^2}{\text{g} \cdot \text{Äquiv.}}$	$\frac{\text{cal}}{\text{g} \cdot \text{Äquiv.}}$	$\frac{\text{cal}}{\text{grd. g} \cdot \text{Äquiv.}}$	%
H^+	2,544	2446	-32,0	0,01
Na^+	1,700	3846	-21,6	0,01
K^+	1,866	3469	-27,4	0,04
NH_4^+	1,867	3564	-26,9	0,08
Ca^{2+}	1,775	3912	-20,3	0,01
OH^-	2,297	3661	-36,1	0,05
NO_3^-	1,854	3368	-31,0	0,04
Cl^-	1,883	3619	-30,9	0,06

σ_{Rel} bezieht sich auf den logarithmischen Angleich

Die Äquivalentleitfähigkeiten λ° der Ionen Mg^{2+} , SO_4^{2-} , HCO_3^- , CO_3^{2-} , H_2PO_4^- und HPO_4^{2-} wurden durch Messung ihrer Natrium- oder Kalium- bzw. Chloridsalze experimentell bei 5, 10, 15, 18, 20, 25 und 30°C bestimmt. Für die Untersuchung des Einflusses von Nitrilotriessigsäure auf die chemische Spezifikation von Blei im Rheinwasser wurden die $\lambda^\circ(t)$ - Werte der Ionen Pb^{2+} ($\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$), H_2NTA^- , HNTA^{2-} , NTA^{3-} und $\text{Pb}(\text{NTA})^-$ ermittelt. Von den entsprechenden Salzen wurden Lösungen mit verschiedenen Konzentrationen hergestellt und die spezifische Leitfähigkeit in einem abgeschlossenen Gefäß unter Argonschutzatmosphäre gemessen. Zum Ansetzen der zu messenden Lösungen wurde in Quarzgefäßen vierfach destilliertes und unter Argondurchfluß ausgekochtes Wasser, sogenanntes Leitfähigkeitswasser, verwendet. Die Leitfähigkeit dieses Wassers wurde vor jeder Herstellung einer Lösung gemessen und von den Meßwerten abgezogen.

Die Meßlösungen wurden bei $20,0^\circ\text{C}$ in bei dieser Temperatur geeichten Meßkolben angesetzt. Wegen der Volumenänderung bei anderen Temperaturen mußte auf folgende Weise eine Korrektur der Konzentration in den Lösungen vorgenommen werden

$$C_t = C_{20^\circ\text{C}} \cdot \frac{d_t}{d_{20^\circ\text{C}}} \quad (43)$$

mit C_t = molare Konzentration bei der Temperatur t

d_t = Dichte der Lösung bei der Temperatur t

Die Dichte der Lösung wurde nach folgender Beziehung berechnet. Die Volumenänderung beim Lösen des Salzes in Wasser kann hierbei vernachlässigt werden.

$$d_t = \left(\frac{m_S}{m_W} + 1 \right) \cdot d_W \quad (44)$$

mit d_t = Dichte der Lösung bei der Temperatur t

d_W = Dichte des Wassers bei der Temperatur t

m_S = Masse des eingewogenen Salzes

m_W = Masse des eingesetzten Wassers

Die Meßergebnisse der spezifischen Leitfähigkeit sind im Anhang (Tabellen A1 - A 76) wiedergegeben. Die erste Spalte der Tabellen enthält

die Konzentrationen der Lösungen, die gegebenenfalls nach Gleichung (43) korrigiert wurden. In der zweiten Spalte sind die Meßwerte und in der dritten Spalte die in bezug auf das Leitfähigkeitswasser korrigierten Werte der spezifischen Leitfähigkeit zusammengestellt.

Aus diesen Messungen der spezifischen Leitfähigkeiten bei verschiedenen Konzentrationen wurde zunächst die Ionen-Äquivalentleitfähigkeit bei unendlicher Verdünnung λ° für jeweils eine Temperatur berechnet. Das Vorgehen bei der Auswertung soll am Beispiel der $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ -Messungen gezeigt werden. Die in einer $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung auftretenden Ionen sind Pb^{2+} , NO_3^- , H^+ , OH^- und in geringer Konzentration $\text{Pb}(\text{NO}_3)^+$ und $\text{Pb}(\text{OH})^+$. Die spezifische Leitfähigkeit ergibt sich aus der Summe der Einzelbeiträge der Ionen für jede Konzentration:

$$\kappa^{\text{I}}_{\text{gemessen}} = \underbrace{\kappa^{\text{I}}(\text{H}^+) + \kappa^{\text{I}}(\text{OH}^-) + \kappa^{\text{I}}(\text{NO}_3^-)}_{\lambda^{\circ} \text{ bekannt}} + \underbrace{\kappa^{\text{I}}(\text{Pb}^{2+}) + \kappa^{\text{I}}(\text{PbNO}_3^+) + \kappa^{\text{I}}(\text{PbOH}^+)}_{\lambda^{\circ} \text{ unbekannt}} \quad (45)$$

Die Konzentration dieser Ionen und der eventuell vorliegenden ungeladenen Verbindungen in der $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung lassen sich mit dem Programm MULTI4 berechnen. Mit Gleichung (28) und

$$\kappa^{\text{I}}(j) = \lambda^{\text{I}}(j) \cdot C(j) \quad (46)$$

für jedes Ion j lassen sich die Beiträge der Ionen mit bekanntem λ° zur Gesamtleitfähigkeit berechnen. Subtrahiert man diese Werte von $\kappa^{\text{I}}_{\text{gemessen}}$ und setzt Gleichung (46) für die Beiträge der Ionen mit unbekanntem λ° , so ergibt sich:

$$\begin{aligned} \kappa^{\text{I}}_{\text{gemessen}} - \kappa^{\text{I}}(\text{H}^+) - \kappa^{\text{I}}(\text{OH}^-) - \kappa^{\text{I}}(\text{NO}_3^-) &= \lambda^{\text{I}}(\text{Pb}^{2+}) \cdot C(\text{Pb}^{2+}) \\ &+ \lambda^{\text{I}}(\text{PbNO}_3^+) \cdot C(\text{PbNO}_3^+) + \lambda^{\text{I}}(\text{PbOH}^+) \cdot C(\text{PbOH}^+) \end{aligned} \quad (47)$$

C in g-Äquiv./l

Es wird der Leitfähigkeitskoeffizient $f^I(j)$ gebildet, der nach der Gleichung von Davies, Otter und Prue (28) lautet:

$$f^I(j) = \frac{\lambda^I(j)}{\lambda^0(j)} = 1 - \left(\frac{2,801 \cdot 10^{-6}}{(\epsilon \cdot T)^{3/2}} \cdot CR(j) \cdot Z(j) \cdot \frac{1}{1 + a \cdot B \cdot \sqrt{I/2}} + \frac{41,24}{\eta(\epsilon \cdot T)^{1/2}} \cdot \frac{|Z(j)|}{\lambda^0(j)} \right) \cdot \frac{\sqrt{I}}{1 + a \cdot B \cdot \sqrt{I}} \quad (48)$$

wobei j für die Ionen mit unbekanntem λ^0 steht. Faßt man den Leitfähigkeitsbeitrag der Ionen mit unbekanntem λ^0 als κ^X zusammen, so gilt:

$$\kappa^X = \kappa^I \text{ (gemessen)} - \kappa^I(\text{H}^+) - \kappa^I(\text{OH}^-) - \kappa^I(\text{NO}_3^-) \quad (49)$$

$$\kappa^X = \sum \lambda^0(j) \cdot f(j) \cdot C(j)$$

Die Aufstellung der Gleichung (49) für jede gemessene Konzentration bei der jeweiligen Temperatur ergibt ein Gleichungssystem, für dessen Lösung das Computerprogramm KAPPA geschrieben wurde. Der Start des iterativen Angleichs erfordert Schätzwerte für die zu berechnenden λ^0 -Werte. Damit werden die Leitfähigkeitskoeffizienten $f(j)$ berechnet, wodurch Gleichung (49) lösbar ist. Mit den neu berechneten λ^0 -Werten werden erneut $f(j)$ errechnet, bis $\lambda^0(j)(n-1) / \lambda^0(j)(n)$ kleiner als ein zu wählender Grenzwert ist. Die auf diese Weise berechneten $\lambda^0(t)$ -Werte der genannten Ionen sind in Tabelle 9 zusammengestellt.

Im Fall der $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ -Messungen konnten die λ^0 -Werte von $\text{Pb}(\text{NO}_3)^+$ und $\text{Pb}(\text{OH})^+$ nicht angeglichen werden, da die Konzentrationsanteile dieser beiden Ionen am Gesamtblei ($\text{Pb}(\text{NO}_3)^+$: 0,17-2,25%; $\text{Pb}(\text{OH})^+$: 0,42-1,74% im Konzentrationsbereich 1 mmol/l - 62,5 $\mu\text{mol/l}$ $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$) und damit auch deren Leitfähigkeitsbeiträge zu gering waren. Bei der Berechnung der Speziesverteilung in den Lösungen für die Bestimmung der Äquivalentleitfähigkeit des Pb^{2+} wurden sie jedoch berücksichtigt. Für ihre $\lambda^0(t)$ -Werte wurde jeweils die Äquivalentleitfähigkeit des Anions dividiert durch 2 eingesetzt. Gleiches gilt für die Auswertung der übrigen Messungen.

Die Temperaturfunktionen der Ionen in Tabelle 9 wurden anschließend, wie beschrieben, mit dem Programm VANTHOFF berechnet. Die Ergebnisse dieser Auswertung gibt Tabelle 10 wieder.

TABELLE 9 In dieser Arbeit gemessene Äquivalentleitfähigkeiten bei unendlicher Verdünnung λ° verschiedener Ionen von 5-30°C S·cm²/g-Äquiv.

t (°C)	5,0	10,0	15,0	18,0	20,0	25,0	30,0
Mg ²⁺	30,88	35,60	40,81	44,35	46,49	52,24	58,43
Pb ²⁺	41,40	47,63	54,06	58,10	60,74	67,97	75,52
HCO ₃ ⁻	26,69	31,03	35,56	38,48	40,39	45,40	50,72
CO ₃ ²⁻	41,82	48,23	55,51	59,85	62,82	70,42	78,16
SO ₄ ²⁻	48,38	55,93	63,69	68,60	71,81	80,29	89,07
H ₂ PO ₄ ⁻	18,83	21,80	25,07	27,14	28,48	32,16	36,03
HPO ₄ ²⁻	34,69	40,31	46,23	50,08	52,44	59,18	66,05
H ₂ NTA ⁻	10,57	11,66	14,24	15,64	16,68	17,90	21,03
HNTA ²⁻	32,63	38,16	43,69	47,20	49,59	55,61	61,66
NTA ³⁻	38,06	44,09	50,92	55,07	57,86	64,96	72,93
PbNTA ⁻	16,46	19,17	22,05	-	25,07	28,17	31,31

TABELLE 10 Temperaturabhängigkeit der Äquivalentleitfähigkeit
verschiedener Ionen bei unendlicher Verdünnung

Ion	$\lg \lambda^{\circ} (25^{\circ}\text{C})$ $\text{S} \cdot \text{cm}^2$ <hr/> g-Äquiv.	$\xi_{\text{AL,Ref}}$ cal <hr/> g-Äquiv.	$\xi_{\text{TAL,Ref}}$ cal <hr/> grd.g-Äquiv.	σ_{Rel} %
Mg^{2+}	1,718	4049	-29,5	0,06
Pb^{2+}	1,832	3790	-28,2	0,04
HCO_3^-	1,657	3994	-37,7	0,03
CO_3^{2-}	1,848	3867	-42,6	0,04
SO_4^{2-}	1,905	3762	-40,8	0,03
H_2PO_4^-	1,507	4124	-28,3	0,03
HPO_4^{2-}	1,772	4026	-36,0	0,03
PO_4^{3-}	1,983	4159	-28,7	0,05
H_2NTA^-	1,253	4375	-30,8	0,16
HNTA^{2-}	1,745	3830	-53,8	0,04
NTA^{3-}	1,813	4065	-36,4	0,05
$\text{Pb}(\text{NTA})^-$	1,450	3927	-48,7	0,01

Die Daten für PO_4^{3-} beruhen auf einer Schätzung von $\lambda^{\circ}(t)$ -
Werten für PO_4^{3-} .

σ_{Rel} bezieht sich auf den logarithmischen Angleich.

3.5.3 Messung der Leitfähigkeit des künstlichen Rheinwassers bei 5-30°C und Vergleich mit den Rechenergebnissen

Zur experimentellen Prüfung des komplexchemischen Modells im Temperaturbereich 5-30°C wurde ein an der Luft stabiles künstliches Rheinwasser KRW3 hergestellt. Dieses Modellwasser verliert beim Kontakt mit Luft kein CO₂ und ist somit in bezug auf seine Zusammensetzung stabil, was sich besonders bei der pH-Stabilität bemerkbar machte. Außerdem konnte mit KRW3 auf einfachere Weise (keine Argonatmosphäre beim Umfüllen der Lösungen) als mit den beiden vorher beschriebenen Modellwässern gearbeitet werden. Die Konzentrationen von NaCl und Na₂SO₄ wurden in diesem Modellwasser gegenüber KRW1 erhöht, um ein Gewässer mit größerer Salzbelastung zu simulieren und die Richtigkeit des komplexchemischen Modells auch hierfür zeigen zu können.

Von den in Tabelle 11 aufgeführten Salzen wurden Stammlösungen mit der 100fachen Konzentration angesetzt. Die kristallwasserfreien Salze, mit Ausnahme von NaHCO₃, wurden wiederum bei 110°C getrocknet und als 100% reine Salze eingewogen. Die Salze mit Kristallwasser wurden gravimetrisch analysiert und entsprechend ihrem Gehalt eingewogen. Die Konzentration des NaHCO₃ wurde durch Messung des anorganischen Kohlenstoffgehaltes (TIC) bestimmt.

Um ein an der Luft stabiles Modellwasser zu erhalten, wurde wie folgt verfahren. Aliquote Teile der Stammlösungen wurden in einen Meßkolben pipettiert und nach Temperieren auf 20°C mit bidestilliertem Wasser bis zur Marke aufgefüllt. Anschließend wurde die Lösung in ein Becherglas gegossen und pro Liter Lösung ca. 5g Calciumcarbonat und 2 ml 1 N Salzsäure, beide p.a.-Qualität der Fa. Merck, zugegeben. Diese Suspension wurde über Nacht an der Luft und bei Raumtemperatur gerührt. Das Calciumcarbonat wurde abfiltriert und vom Filtrat der Gehalt an anorganischem Kohlenstoff (TIC) und an Calcium durch gravimetrische Analyse bestimmt. In Tabelle 12 sind die Ionen des Modellwassers und ihre in KRW3 enthaltenen Konzentrationen zusammengefaßt, wobei für Calcium und Hydrogencarbonat die experimentell ermittelten Werte eingesetzt wurden. Der pH-Wert des künstlichen Rheinwassers betrug bei 25°C vor Zugabe von Calciumcarbonat und Salzsäure ca. 8,3. Nach der Gleichgewichtseinstellung mit Luft und Calciumcarbonat fiel der pH-Wert des KRW3 auf ca. 7,9 bei 25°C.

TABELLE 11 Salzeinwaage für 1 l künstliches Rheinwasser KRW3

Nr.	Salz	Theoretische Einwaage mg /l	Analytisch ermittelter Gehalt %	Tatsächliche Einwaage mg/l
1	NH ₄ Cl	2,6392	100 ⁺	2,6392
2	NaF	0,5950	100 ⁺	0,5950
3	KNO ₃	18,1006	100 ⁺	18,1006
4	NaNO ₃	8,0875	100 ⁺	8,0875
5	Na ₂ HPO ₄ · 2H ₂ O	2,3750	100	2,3750
6	Na ₂ SO ₄	92,6000	100 ⁺	92,6000
7	NaCl	78,2100	100 ⁺	78,2100
8	CaCl ₂ · 2H ₂ O	291,3219	92,4	315,2834
9	MgSO ₄ · 7H ₂ O	119,6604	100	119,6604
10	NaHCO ₃	210,6467	97,1	216,9379

⁺100 : 100% angenommen

Von dem an der Luft stabilen künstlichen Rheinwasser KRW3 wurden Leitfähigkeitsmessungen bei 5-30⁰C durchgeführt. Für die Versuche wurden temperierbare Glasgefäße verwendet, die nach Einfüllen der Lösung, wofür keine Argonatmosphäre erforderlich war, fest verschlossen wurden, damit sich beim Abkühlen oder Erwärmen der Probelösungen die CO₂-Konzentration nicht ändern konnte. Für jede Messung wurde das Glasgefäß neu gefüllt und temperiert. Zusätzlich wurde der pH-Wert der Lösungen mit einer für die jeweilige Meßtemperatur geeichten Glaselektrode gemessen. Die Ergebnisse dieser Versuchsreihe zeigt Tabelle 13. Die gemessenen spezifischen Leitfähigkeitswerte sollten mit den Werten verglichen werden, die sich aufgrund der Speziesverteilung und unter Verwendung der Temperaturabhängigkeiten der Ionenäquivalentleitfähigkeiten berechnen lassen. Da das Programm MULTI4 über Konzentrationen bilanziert und nicht über Aktivitäten, mußten die gemessenen pH-Werte in pCH-Werte (Wasserstoffionen-Konzentrationen) umgerechnet werden:

$pCH = pH + \lg F(H^+)$. Dafür wurde wie folgt iterativ vorgegangen: erste Berechnung mit MULTI4 unter Verwendung des pH als pCH-Wert; diese Rechnung liefert den Aktivitätskoeffizienten von H⁺; zweite Berechnung mit dem so erhaltenen pCH-Wert. Die pCH-Werte sind ebenfalls in Tabelle 13 angegeben.

TABELLE 12 Den Berechnungen zugrunde liegende Konstituenten-Konzentrationen des künstlichen Rheinwassers KRW3 auf Basis der Ca^{2+} - und Kohlensäureanalyse

Ion	Konzentration $\mu\text{mol/l}$
NH_4^+	49,4
K^+	179,0
Na^+	5284,6
Mg^{2+}	485,5
Ca^{2+}	2118,4 ⁺
HCO_3^-	929,1 ⁺⁺
Cl^-	7350,6
F^-	14,2
NO_3^-	274,2
SO_4^{2-}	1137,4
HPO_4^{2-}	13,3
⁺ Ca-Analyse : $84,9 \pm 0,6 \text{ mg/l Ca}$ ⁺⁺ Analyse der Kohlensäuresumme: $11,16 \pm 0,04 \text{ mg/l C}$	

TABELLE 13 Meßergebnisse der spezifischen Leitfähigkeit und des pH-Wertes von KRW3 bei 5 - 30°C

Temperatur °C	κ $\mu\text{S/cm}$	pH	pCH
5	741	8,149	8,105
10	849	8,026	7,982
15	964	8,021	7,977
20	1 082	7,990	7,946
25	1 202	7,920	7,876
30	1 329	7,890	7,844
pH: Meßwert pCH: berechnet aus pH und $\text{F}(\text{H}^+)$			

Mit den so berechneten pCH-Werten wurde die Speziesverteilung in KRW3 und die spezifische Leitfähigkeit ermittelt. In Tabelle 14 sind die gemessenen und mit MULTI4 berechneten Leitfähigkeiten gegenübergestellt. Es wurde jeweils eine Rechnung mit Berücksichtigung der Komplexbildungsreaktionen und eine Rechnung unter deren Vernachlässigung vorgenommen. Letztere ergibt signifikant höhere Werte und gibt durch Vergleich mit dem Meßwert das Ausmaß der Komplexbildung an der Spezifikation der Konstituenten in dem betrachteten System wieder.

TABELLE 14 Vergleich der gemessenen und berechneten Leitfähigkeiten des künstlichen Rheinwassers KRW3.

Temperatur °C	<u>Komplexbildung berücksichtigt</u>			<u>Komplexbildung nicht berücksichtigt</u>		
	$\kappa_{exp.}$ µS/cm	$\kappa_{ber.}$ µS/cm	$\frac{\kappa_{ber.} - \kappa_{exp.}}{\kappa_{exp.}}$	$\kappa_{ber.}$ µS/cm	$\frac{\kappa_{ber.} - \kappa_{exp.}}{\kappa_{exp.}}$	
5	741	743,5	0,34%	766,2	3,40%	
10	849	849,5	0,06%	876,5	3,24%	
15	964	961,8	-0,23%	993,9	3,10%	
20	1082	1079,5	-0,23%	1117,4	3,27%	
25	1202	1201,5	-0,04%	1246,0	3,66%	
30	1329	1327,0	-0,15%	1379,1	3,77%	

Die durchschnittliche Abweichung zwischen Rechenwert unter Berücksichtigung der Komplexbildung und Meßwert beträgt 0,2% und liegt somit innerhalb des Meßfehlerbereiches von 1%. Die rechnerische Richtigkeit des komplexchemischen Modells im gewählten Temperaturbereich ist somit gegeben. Die Abweichung zwischen Rechenwert ohne Komplexbildung und Meßwert beträgt etwa 3,4%. Das Ausmaß der Komplexbildung im KRW3 ist somit etwas geringer als im KRW1, was auf den höheren Gehalt an Na^+ und Cl^- zurückgeführt werden kann, die hauptsächlich als freie Ionen vorliegen. Der Effekt des ebenfalls in höherer Konzentration vorliegenden SO_4^{2-} , welches einen beträchtlichen Teil des Gesamtkomplexierungsgrades bestimmt, macht sich nicht so stark bemerkbar.

Die eingangs erwähnte Möglichkeit zur Bestätigung der Aussagen eines Gewässermodells über die Messung und Berechnung des pH-Wertes wird in dem hier untersuchten System nicht zu verlässlichen Aussagen führen, da die mengenmäßig bedeutsamste Komplexspezies das Sulfatanion ist, deren Spezifikation, wie im 4. Kapitel gezeigt, kaum vom pH-Wert abhängig ist. Die berechnete Spezifikation dieser Konstituente und anderer, die ebenfalls nicht stark vom pH-Wert beeinflusst werden, läßt sich genauer über die Leitfähigkeit prüfen. Eine Bestätigung der Rechenergebnisse über den pH-Wert ist in Systemen möglich, an denen schwache Säuren maßgeblich an der Verbindungsbildung beteiligt sind. Wie die Ergebnisse von Maier /84 /gezeigt haben, ist die Komplexierung des CO_3^{2-} -Anions mit Ca^{2+} und Mg^{2+} gut über den pH-Wert meßbar; pH-Berechnung und Messung stimmen auf $\pm 0,1\%$ überein. Die Bildung von CaHCO_3^+ und MgHCO_3^+ läßt sich allerdings über den pH-Wert nicht eindeutig messen. Diese spielen jedoch, wie auch die Berechnungen im 4. Kapitel gezeigt haben, eine größere Rolle bei der Spezifikation von Ca^{2+} und Mg^{2+} als die CO_3^{2-} -Komplexe. Die Messung und Berechnung der Säure- und Basenkapazität zur Prüfung der berechneten Verteilung der Kohlensäurespezies ist nur in einfachen Systemen möglich.

4. Chemische Spezifikation der Hauptkonstituenten des Rheinwassers in Abhängigkeit von Temperatur und pH-Wert

Mit den in Tabelle 4 angegebenen Daten und den Konzentrationen von KRW1 wurde die chemische Spezifikation des Rheinwassers im pH-Intervall 7-8,5 und für die Temperaturen 25⁰C und 12⁰C, dies ist die mittlere Temperatur des Rheinwassers bei Ochten, berechnet. Die Ergebnisse zeigten, daß die Konzentrationen einiger Verbindungen nur sehr wenig vom pH-Wert abhängen. In diesen Fällen sind im folgenden Mittelwerte angegeben, die aus den Einzelwerten für pH 7,0; 7,25; 7,5; 7,75; 8,0; 8,25 und 8,5 berechnet wurden.

- Natrium und Kalium

Beide Kationen sind weniger als 1% komplexiert, und die chemische Spezifikation ist in dem betrachteten Bereich pH 7,0-8,5 und 12-25⁰C praktisch konstant: 99,77 ± 0,02% Na⁺, 0,219 ± 0,007% NaSO₄⁻, Rest NaCO₃⁻ bezogen auf Gesamt-Na; 99,74 ± 0,03% K⁺, 0,265 ± 0,031% KSO₄⁻, bezogen auf Gesamt K.

- Calcium und Magnesium

Die chemische Spezifikation des Calciums ist in Tabelle 15 zusammengestellt. Der Gesamt-Komplexierungsgrad bei 25⁰C nimmt von 6,8% bei pH 7,0 auf 9,8% bei pH 8,5 zu (Mittel 7,8 ± 1,1%). Mit 5,24 ± 0,05% bildet der Sulfatkomplex CaSO₄⁰ die mengenmäßig bedeutendste assoziierte Ca-Spezies. Der Anteil der Carbonatospezies nimmt in dem genannten pH-Intervall von 1,4% auf 4,3% zu, wofür hauptsächlich die Zunahme des CaCO₃⁰ von 0,09% (pH 7) auf 2,94% (pH 8,5) verantwortlich ist. Das CaHCO₃⁺ ändert sich nur wenig, sein Anteil in dem betrachteten pH-Intervall ist 1,41 ± 0,06%.

TABELLE 15 Prozentuale chemische Spezifikation des Calciums
im Rheinwasser

Temperatur °C	25°C				12°C				
	pH	7,5	7,75	8,0	8,25	7,5	7,75	8,0	8,25
Ca ²⁺		92,8	92,5	92,1	91,4	93,7	93,6	93,3	92,9
CaHCO ₃ ⁺		1,4	1,5	1,5	1,4	1,0	1,0	1,0	1,0
CaCO ₃ ⁰		0,3	0,5	1,0	1,7	0,2	0,3	0,5	1,0
CaSO ₄ ⁰		5,3	5,3	5,2	5,2	4,9	4,9	4,9	4,8
CaNO ₃ ⁺		0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
CaHPO ₄ ⁰		0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1

Die Ca-Komplexe mit Fluorid, Phosphat, Nitrat und Silikat machen zusammen weniger als 0,2% aus. Magnesium ist etwa in gleichem Ausmaß komplexiert wie Calcium: für 25°C 7,9% bei pH 7,0 und 9,9% bei pH 8,5, Mittel 8,7 ± 0,7%. Auch hier ist der Sulfatkomplex mit 4,85 ± 0,03% die mengenmäßig bedeutendste assoziierte Spezies, deren Anteil kaum vom pH-Wert abhängt.

Mit abnehmender Temperatur vermindert sich der Gesamtkomplexierungsgrad bei beiden Kationen, jedoch nicht stark. Bei 12°C liegen im pH-Intervall 7,0-8,5 im Mittel 6,6 ± 0,6% Ca-Komplexe und 6,9 ± 0,5% Mg-Komplexe vor. Auch bei dieser Temperatur tragen die Sulfatspezies am stärksten zur Komplexierung bei und werden nur wenig vom pH-Wert beeinflusst: 4,87 ± 0,04% CaSO₄⁰ und 3,56 ± 0,02% MgSO₄⁰, (jeweils bezogen auf Gesamt-Ca und Gesamt-Mg!).

- Kohlensäure

Die Kohlensäure (Tabelle 16) liegt im pH-Bereich 7,5-8,25 bei 25°C zu 94 ± 1% als HCO₃⁻-Anion vor. Oberhalb und unterhalb dieses pH-Bereiches nimmt der Anteil des HCO₃⁻ stark ab. Die vielfach gemachte Annahme, daß in "natürlichen" Wässern, d.h. um pH 8, ca. 98% der Kohlensäure HCO₃⁻ seien, trifft also für Rheinwasser nicht zu. Sie gilt z.B. für eine reine NaHCO₃-Lösung bei pH 8, deren berechnete Zusammensetzung 97,52% HCO₃⁻, 1,78% H₂CO₃ und 0,71% CO₃²⁻ ist (25°C). Ursache des in Rheinwasser geringeren Anteils von HCO₃⁻ ist die Komplexierung der ein- und zweiwertigen Kationen, die z.B. bei pH 8,0 und 25°C 2,6% der Kohlensäure binden. Diese "Maskierung" wird hauptsächlich durch Calcium bewirkt (> 70%) und nimmt mit steigendem pH-Wert zu: 1,38% bei pH 7,5; 1,94% bei pH 8,0 und 3,46% bei pH 8,5. Die Zunahme mit dem pH-Wert wird durch

den Anstieg der CaCO_3^0 -Spezies (von 0,07% auf 2,34%) bewirkt, der Anteil des CaHCO_3^+ bleibt praktisch konstant bei $1,13 \pm 0,05\%$.

TABELLE 16 Prozentuale chemische Spezifikation der Kohlensäure im Rheinwasser

Temperatur °C	25°C				12°C			
	pH	7,5	7,75	8,0	8,25	7,5	7,75	8,0
CO_3^{2-}	0,2	0,4	0,7	1,2	0,2	0,3	0,5	0,9
H_2CO_3^0	5,3	3,1	1,7	1,0	6,6	3,8	2,2	1,2
HCO_3^-	92,5	94,3	94,9	94,1	91,8	94,3	95,5	95,6
MgHCO_3^+	0,6	0,6	0,6	0,6	0,5	0,5	0,5	0,5
MgCO_3^0	-	0,1	0,1	0,2	-	-	0,1	0,1
CaHCO_3^+	1,1	1,2	1,2	1,2	0,8	0,8	0,8	0,8
CaCO_3^0	0,2	0,4	0,8	1,4	0,1	0,2	0,4	0,8

Bei Temperaturerniedrigung nimmt die Komplexierung der Kohlensäure ab, sie beträgt bei pH 8 und 12°C nur noch 1,9%, d.h. rund 2/3 des Wertes bei 25°C.

- Schwefelsäure

Die Komplexierung des Sulfates nimmt mit steigendem pH geringfügig ab; man kann mit den in Tabelle 17 angegebenen Mittelwerten der chemischen Spezifikation rechnen. Hauptursache der Abnahme mit steigendem pH ist die Verminderung der Konzentration des freien Ca^{2+} -Ions durch Carbonatkomplexierung. Auch der Einfluß der Temperatur ist gering, er besteht in einer ca. 2% ausmachenden Abnahme des Komplexierungsgrades, dessen Absolutwert mit 15-17% wesentlich höher ist als bei Kohlensäure.

- Phosphorsäure

Die chemische Spezifikation der Phosphorsäure hängt, wie Abbildung 6 zeigt, stark vom pH-Wert ab. Verantwortlich dafür ist die starke pH-Abhängigkeit der H_2PO_4^- -Spezies, deren Anteil sich bei 25°C von pH 7,0 bis pH 8,5 von 40,6% auf 1,6% verringert. Vom Gesamtphosphat ist ein erheblicher Anteil (20% bei pH 7,0 und 47% bei pH 8,5) komplex gebunden. Mit jeweils ca. 12% des Gesamtphosphates bilden die neutralen Komplexe CaHPO_4^0 und MgHPO_4^0 vom pH-Wert nur wenig abhängige Hauptkomponenten. Bei $\text{pH} > 8,0$ tritt zunehmend das anionische CaPO_4^- in

TABELLE 17 Mittelwerte der chemischen Spezifikation der Schwefelsäure im Rheinwasser

	25°C	12°C
SO_4^{2-}	84,04 ± 0,15%	84,79 ± 0,10%
NaSO_4^-	≈1,10%	≈1,10%
KSO_4^-	≈0,07%	≈0,05%
MgSO_4^0	2,90 ± 0,02%	2,13 ± 0,01%
CaSO_4^0	12,90 ± 0,13%	11,99 ± 0,13%

den Vordergrund (20% bei pH 8,5). Phosphorsäure ist von den Hauptanionen des Rheinwassers der stärkste Komplexbildner; dennoch ist ihr Einfluß auf die chemische Spezifikation wegen ihrer kleinen Konzentration sehr gering. Sie bindet z.B. bei pH 7,5 nur 0,1% des Calciums. Selbst bei der für Siedlungsabwasser typischen Konzentration von 15 mg Phosphat-P im Liter würden die Ca-Phosphatspezies nur 4,03% des Gesamt-Ca ausmachen (pH 7,5; 25°C). Der Einfluß der Temperatur auf die chemische Spezifikation ist wie bei den anderen Konstituenten gering und derart, daß bei 12°C insgesamt mehr nichtassoziierte Phosphatspezies vorliegen.

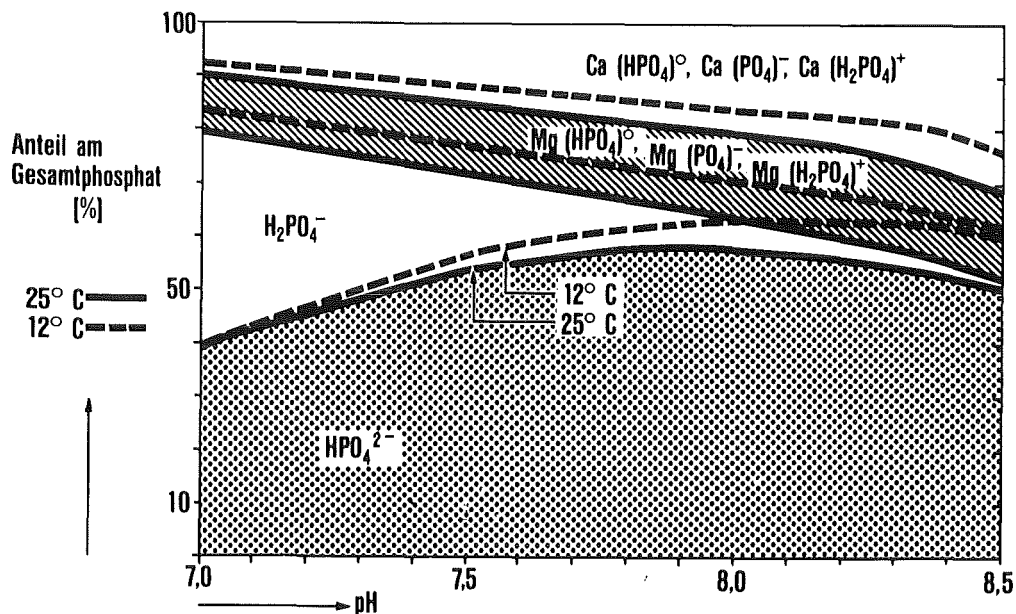


ABBILDUNG 6 Chemische Spezifikation der Phosphorsäure

- andere Anionen

Nitrat liegt zu über 99% in unkomplexierter Form vor, Silikat zu über 95%. Im untersuchten pH-Intervall ist die Kieselsäure weitgehend undissoziiert; 0,17% H_3SiO_4^- bei pH 7,0; 5,08% H_3SiO_4^- bei pH 8,5; Rest jeweils H_4SiO_4 , d.h. Orthokieselsäure. Fluorid ist bei 25°C zu ca. 1,8% an Magnesium und 1,5% an Calcium gebunden. Bei allen drei genannten Anionen haben pH-Wert und Temperatur nur geringen Einfluß auf die Komplexierung.

5. Untersuchungen über den Einfluß des Phosphatersatzstoffes
"NTA" auf die chemische Spezifikation von Blei im künstlichen
Rheinwasser

In dieser Versuchsreihe sollte untersucht werden, wie sich die Verteilung eines Schwermetalls im künstlichen Rheinwasser durch Zugabe eines starken Komplexbildners ändert. Als Vertreter für Schwermetalle wurde Blei ausgewählt, das allerdings in höherer Konzentration als im Rheinwasser vorhanden eingesetzt werden mußte, um eine meßbare Auswirkung auf die Leitfähigkeit zu erzielen. Die hier zum Einsatz kommende Nitri-
lotriessigsäure wurde in gleicher molarer Menge wie das Blei zugegeben. Die Richtigkeit der erzielten Ergebnisse ist wiederum durch Vergleich der gemessenen und berechneten Leitfähigkeiten geprüft worden.

5.1 Leitfähigkeitsmessung von KRW3 nach Zugabe von $Pb(NO_3)_2$

Das künstliche Rheinwasser KRW3 wurde mit 103,6 mg/l Blei in Form von $Pb(NO_3)_2$ versetzt. Es zeigte sich jedoch, daß festes $PbCO_3$ als weißer Niederschlag ausfällt, weil das Löslichkeitsprodukt von $PbCO_3$ ($pL = 13,13$) in KRW3 mit der eingesetzten Blei-Konzentration überschritten wird. Gleichzeitig mit dem Ausfallen von $PbCO_3$ sinkt der pH-Wert, z.B. bei 25°C von 7,9 auf 6,1. Für den Temperaturbereich von 5-30°C wurden sechs Ansätze gemacht und bei 5°, 10°, 15°, 20°, 25° und 30°C über Nacht an der Luft zur Gleichgewichtseinstellung gerührt. Der gebildete Niederschlag wurde abfiltriert und von den Filtraten der Gehalt an Blei, der pH-Wert, die Kohlensäuresumme und die Leitfähigkeit bestimmt. Die Ergebnisse dieser Analysen sind in Tabelle 18 zusammengefaßt. Es sind Mittelwerte aus sechs AAS-Bestimmungen für Blei und zwei Messungen des anorganischen Kohlenstoffs (TIC). Für die Berechnung der chemischen Spezifikation und der Leitfähigkeit des Modellwassers wurden diese Konzentrationen eingesetzt.

TABELLE 18 Analysenwerte für Blei, die Kohlensäuresumme, den pH-Wert und die spezifische Leitfähigkeit des künstlichen Rheinwassers KRW3 nach Zugabe von 500 $\mu\text{mol/l}$ $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$

Temperatur $^{\circ}\text{C}$	CT(Pb) mg/l	CT(CO_3) ⁺ mg/l	pH	pCH	κ $\mu\text{S/cm}$
5	10,9 \pm 0,1	19,8 \pm 0,3	6,158	6,113	754
10	10,5 \pm 0,2	14,3 \pm 0,3	6,233	6,188	866
15	11,9 \pm 0,1	15,5 \pm 0,0	6,302	6,257	989
20	12,1 \pm 0,1	14,3 \pm 0,3	6,297	6,252	1109
25	11,7 \pm 0,1	13,8 \pm 0,3	6,135	6,090	1228
30	13,1 \pm 0,1	15,0 \pm 0,5	6,400	6,355	1360

+ Kohlensäuresumme
 pH : Meßwert
 pCH : berechnet aus pH und $F(\text{H}^+)$

Summiert man die als PbCO_3 ausgefallene und die sich in Lösung befindliche Carbonatmenge auf, so ergibt sich eine Differenz zur eingesetzten Menge ($55,8 \text{ mg/l CO}_3^{2-}$) bei 20°C z.B. von $15,0 \text{ mg/l CO}_3^{2-}$. Durch die Senkung des pH-Wertes verschiebt sich das Kohlensäure-Gleichgewicht und CO_2 wird ausgetrieben, was die Differenz in der Bilanz der Kohlensäuresumme erklärt.

Tabelle 19 zeigt die chemische Spezifikation des Blei bei 10°C und 25°C . Blei liegt in dem Modellwasser zu mehr als 25% in komplexer Form vor. Dabei spielt der Sulfat-Komplex mit ca. 14% die bedeutendste Rolle. Mit fallender Temperatur nimmt der Gesamtkomplexierungsgrad ab, nur NO_3^- wird etwas stärker an Blei gebunden.

TABELLE 19 Chemische Spezifikation von Blei im künstlichen Rheinwasser KRW3 bei 10°C (pH 6,2) und 25°C (pH 6,1)

	10°C	25°C
Pb ²⁺	75,46 %	70,87 %
Pb(OH) ⁺	0,53 %	1,37 %
PbCO ₃ ⁰	0,03 %	0,03 %
PbSO ₄ ⁰	13,84 %	14,22 %
PbCl ₄ ⁻	9,16 %	12,63 %
PbNO ₃ ⁺	0,93 %	0,83 %
Rest	0,05 %	0,05 %

Die Leitfähigkeit des Modellwassers mit und ohne Berücksichtigung der Komplexbildung bei 5-30°C mit den geänderten Werten für Blei, die Kohlensäuresumme und dem pH-Wert wurde mit dem Programm MULTI4 und dem Unterprogramm LSDOP berechnet. Den Vergleich mit den gemessenen Leitfähigkeiten zeigt Tabelle 20. Die durchschnittliche Abweichung zwischen mit Berücksichtigung der Komplexbildung berechneter Leitfähigkeit und dem Meßwert beträgt 0,8% und liegt damit etwas höher als bei der Versuchsreihe ohne Blei-Zusatz in 3.5.3. Die berechnete Leitfähigkeit liegt bei jeder Temperatur über der gemessenen. Dies könnte daran liegen, daß beim Ausfallen von PbCO₃ Fremdionen, insbesondere Calcium, welches aufgrund der zu geringen Ansätze auch nicht gravimetrisch analysiert werden konnte, durch Mitfällung der Lösungsphase entzogen wurden. Auf diese Weise würde sich die geringere gemessene Leitfähigkeit erklären. Die Rechnung der Leitfähigkeit ohne Berücksichtigung der Komplexbildung ergibt wieder eine signifikant größere Differenz zum Meßwert von etwa 4,5%.

TABELLE 20 Vergleich der gemessenen und berechneten Leitfähigkeiten des künstlichen Rheinwassers KRW3 mit Blei-Zusatz

Temperatur °C	$\kappa_{\text{exp.}}$ μS/cm	Komplexbildung <u>berücksichtigt</u>		Komplexbildung nicht <u>berücksichtigt</u>	
		$\kappa_{\text{ber.}}$ μS/cm	$\frac{\kappa_{\text{ber.}} - \kappa_{\text{exp.}}}{\kappa_{\text{exp.}}}$	$\kappa_{\text{ber.}}$ μS/cm	$\frac{\kappa_{\text{ber.}} - \kappa_{\text{exp.}}}{\kappa_{\text{exp.}}}$
5	754	767,8	1,83%	792,7	5,13%
10	866	876,8	1,25%	905,5	4,56%
15	989	991,7	0,27%	1027,0	3,84%
20	1109	1112,2	0,29%	1153,6	4,02%
25	1228	1237,9	0,81%	1284,5	4,60%
30	1360	1366,2	0,46%	1423,4	4,66%

Wie die Gegenüberstellung der berechneten Leitfähigkeitsbeiträge der Ionen im KRW3 und KRW3 + $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ in Tabelle 21 zeigt, wird die Leitfähigkeitserhöhung des Modellwassers durch Zugabe von $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ von ca. 36 μS/cm bei 25°C fast ausschließlich durch die Erhöhung des Nitratgehaltes verursacht. Der Leitfähigkeitsbeitrag des NO_3^- vergrößert sich um 66,3 μS/cm. Dagegen nimmt der Beitrag des HCO_3^- durch die Verringerung der Kohlensäure-Konzentration im Modellwasser ab. Der Beitrag des gelösten Blei zur Gesamtleitfähigkeit beträgt bei 25°C nur 0,2%. Die Standardabweichung zwischen berechneter und gemessener Leitfähigkeit bei Anwesenheit von Blei ist, wie aus Tabelle 20 hervorgeht, jedoch größer (bei 25°C: 0,81%). Aus diesem Vergleich ergibt sich, daß die Auswirkungen des Spurenmetalls Blei auf die chemische Spezifikation im Rheinwasser nicht durch Leitfähigkeitsmessungen erfaßt werden können. Der Beitrag des Blei auf die Gesamtleitfähigkeit des Modellwassers ist kleiner als der Meßfehlerbereich. Höhere Konzentrationen an Blei konnten in dem gewählten Modellwasser jedoch nicht gelöst werden. Dies wäre nur bei einem pH-Wert des KRW3 von < 4 möglich. Derartige pH-Werte sind in Gewässern jedoch nicht realistisch. Gleiches gilt auch für andere Schwermetalle, für die sich aufgrund der schwerlöslichen Carbonatverbindungen keine höheren Konzentrationen im künstlichen Rheinwasser einstellen lassen können.

TABELLE 21 Leitfähigkeitsbeiträge der einzelnen Ionen im KRW3 und im KRW3 mit Blei-Zusatz bei 25⁰C

Ion	KRW3 μS/cm	KRW3 + Pb(NO ₃) ₂ μS/cm
SO ₄ ²⁻	128,8	128,3
Cl	515,2	515,0
Na ⁺	244,0	243,9
K ⁺	12,2	12,2
Mg ²⁺	40,2	40,8
Ca ²⁺	200,0	201,3
NH ₄ ⁺	3,2	3,4
HCO ₃ ⁻	36,7	3,5
NO ₃ ⁻	18,2	84,4
Pb ²⁺	-	2,9
Rest	3,0	2,2
Σ κ _{ber}	1201,5	1237,9

5.2 Leitfähigkeitsmessung von KRW3 nach Zugabe von Pb(NO₃)₂ und

Na₂HNTA

In einem weiteren Experiment wurden dem Modellwasser KRW3 je 500 μmol/l Pb(NO₃)₂ und Na₂HNTA zugesetzt und in sechs Ansätzen für 5⁰, 10⁰, 15⁰, 20⁰, 25⁰ und 30⁰C zur Gleichgewichtseinstellung über Nacht an der Luft gerührt. Anschließend wurde die Blei-Konzentration und die Kohlensäuresumme bestimmt, der pH-Wert und die Leitfähigkeit des Wassers gemessen. Die Analysenwerte sind in Tabelle 22 zusammengestellt. Es sind wiederum Mittelwerte aus sechs AAS-Bestimmungen für Blei und zwei Messungen des anorganischen Kohlenstoffs (TIC) . Sie wurden zur Berechnung der chemischen Spezifikation und der Leitfähigkeit des Modellwassers eingesetzt. Die Blei-Konzentration ist unverändert - 103,6 mg/l wurden eingesetzt; es ist also kein PbCO₃ ausgefallen. Die Kohlensäure-Konzentration ist gegenüber der eingesetzten Menge (55,8 mg/l CO₃²⁻) verringert. Dies ist auf die Senkung des pH-Wertes gegenüber KRW3 ohne Blei- und NTA-Zusatz und die damit verbundene Änderung des Kohlensäure-Gleichgewichtes zurückzuführen.

TABELLE 22 Analysenwerte für Blei, die Kohlensäuresumme, den pH-Wert und die spezifische Leitfähigkeit des künstlichen Rheinwassers KRW3 nach Zugabe von je 500 $\mu\text{mol/l}$ $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ und Na_2HNTA

Temperatur $^{\circ}\text{C}$	CT(Pb) mg/l	CT(CO_3) ⁺ mg/l	pH	pCH	κ $\mu\text{S/cm}$
5,0	103,6 \pm 0,4	43,3 \pm 0,3	6,973	6,927	803
10,0	103,6 \pm 0,4	41,5 \pm 0,0	6,982	6,936	921
15,0	103,6 \pm 0,7	44,8 \pm 0,3	6,876	6,830	1048
20,0	103,6 \pm 0,5	44,5 \pm 0,0	7,202	7,156	1173
25,0	103,6 \pm 0,5	39,5 \pm 0,0	6,916	6,870	1304
30,0	103,6 \pm 0,0	43,8 \pm 0,3	7,161	7,115	1440

+ Kohlensäuresumme
pH : Meßwert
pCH: berechnet aus pH und $F(\text{H}^+)$

Die chemische Spezifikation des Blei nach Zugabe von NTA im Modellwasser ist für 10°C und 25°C in Tabelle 23 aufgetragen. Über 99% des zugefügten Blei sind an den organischen Komplexbildner NTA gebunden. Der Einfluss der Temperatur ist dabei sehr gering. Durch Komplexbildung mit NTA wird demnach das Ausfallen von PbCO_3 verhindert. In gleicher Weise

TABELLE 23 Chemische Spezifikation von Blei im künstlichen Rheinwasser KRW3 nach Zugabe von Na_2HNTA bei 10°C und 25°C

	10°C	25°C
Pb^{2+}	0,18 %	0,19 %
PbOH^+	0,01 %	0,02 %
PbSO_4°	0,03 %	0,04 %
PbCl^+	0,02 %	0,03 %
PbNTA^-	99,75 %	99,70 %
Rest	0,01 %	0,02 %

könnte NTA Blei aus schwerlöslichen Bodenkörpern remobilisieren. Da in diesem Experiment gleiche molare Mengen an Blei und NTA eingesetzt wurden, ist der Einfluß des Komplexbildners auf andere Kationen, wie Calcium und Magnesium, verschwindend klein. Die Komplexbildungskonstante der $\text{Pb}(\text{NTA})^-$ -Verbindung ist größer als diejenige der Härtebildner mit NTA. Die gemessene Leitfähigkeit des Modellwassers wurde der mit MULTI4 und LSDOP berechneten Leitfähigkeit gegenübergestellt. Tabelle 24 zeigt den Vergleich zwischen Meß- und Rechenergebnis wiederum mit und ohne Berücksichtigung der Komplexbildung. Die durchschnittliche Abweichung der Rechnung mit Einbeziehung der Komplexbildungsreaktionen liegt mit 0,5% innerhalb des angenommenen Meßfehlerbereiches. Ohne Berücksichtigung der Komplexbildung beträgt die Abweichung zwischen Meß- und Rechenwert ca. 9,8% und liegt damit beträchtlich über dem berechneten Ausmaß der Komplexbildung im KRW3 und KRW3 mit Blei-Zusatz. Hier kommt der Einfluß des starken Komplexbildners NTA vor allem auf die Spezifikation des Blei zum Ausdruck. Die durch das Rheinwassermodell gegebene Zusammensetzung von KRW3 nach Zugabe von Blei und NTA wird im wesentlichen durch Messung und Berechnung der Leitfähigkeit bestätigt.

TABELLE 24 Vergleich der gemessenen und berechneten Leitfähigkeit des künstlichen Rheinwassers KRW3 mit Blei- und NTA-Zusatz

Temperatur °C	$\kappa_{\text{exp.}}$ µS/cm	Komplexbildung <u>berücksichtigt</u>		Komplexbildung nicht <u>berücksichtigt</u>	
		$\kappa_{\text{ber.}}$ µS/cm	$\frac{\kappa_{\text{ber.}} - \kappa_{\text{exp.}}}{\kappa_{\text{exp.}}}$	$\kappa_{\text{ber.}}$ µS/cm	$\frac{\kappa_{\text{ber.}} - \kappa_{\text{exp.}}}{\kappa_{\text{exp.}}}$
5	803	810,2	0,90%	882,4	9,89%
10	921	925,4	0,48%	1009,2	9,58%
15	1048	1048,1	0,01%	1144,6	9,22%
20	1173	1178,8	0,49%	1289,2	9,91%
25	1304	1307,6	0,28%	1432,3	9,84%
30	1440	1448,7	0,60%	1589,2	10,36%

Tabelle 25 zeigt eine Gegenüberstellung der berechneten Beiträge der einzelnen Ionen zur Gesamtleitfähigkeit für KRW3, KRW3 + Pb(NO₃)₂ und KRW3 + Pb(NO₃)₂ + Na₂HNTA bei 25⁰C. Die Erhöhung der Leitfähigkeit des KRW3 mit Pb(NO₃)₂ und Na₂HNTA wird hauptsächlich durch die Zugabe von Na⁺ als Na₂HNTA und durch die Bildung des geladenen Komplexes Pb(NTA)⁻ verursacht. Außerdem spielt der Leitfähigkeitsbeitrag des HCO₃⁻ eine Rolle, das aufgrund der pH-Änderung in anderer Konzentration vorliegt.

TABELLE 25 Leitfähigkeitsbeiträge der einzelnen Ionen im KRW3, KRW3 mit Blei-Zusatz und KRW3 mit Zusatz von Blei und NTA bei 25⁰C

Ion	KRW3 μS/cm	KRW3+Pb(NO ₃) ₂ μS/cm	KRW3+Pb(NO ₃) ₂ +Na ₂ HNTA μS/cm
SO ₄ ²⁻	128,8	128,3	128,2
Cl ⁻	515,2	515,0	513,9
Na ⁺	244,0	243,9	289,3
K ⁺	12,2	12,2	12,2
Mg ²⁺	40,2	40,8	40,4
Ca ²⁺	200,0	201,3	199,8
NH ₄ ⁺	3,2	3,4	3,4
HCO ₃ ⁻	36,7	3,5	21,7
NO ₃ ⁻	18,2	84,4	84,1
Pb ²⁺	-	2,9	0,1
Pb(NTA) ⁻	-	-	12,3
Rest	3,0	2,2	2,2
Σ κ _{ber}	1201,5	1237,9	1307,6

6. Chemische Spezifikation der Schwermetalle im Rheinwasser und ihre Beeinflussung durch den Phosphatersatzstoff "NTA"

Als ein Beispiel praktischer Verwendbarkeit des Rheinwassermodells in Verbindung mit dem Computerprogramm MULTI4 soll der Einfluß des organischen Komplexbildners Nitrilotriessigsäure (NTA) auf die Spezifikation im Rheinwasser und insbesondere auf Schwermetalle gezeigt werden. Nitrilotriessigsäure ist ein starker Komplexbildner und kann als Ersatzstoff für Phosphat im Waschmittel eingesetzt werden. Die Notwendigkeit, den Gehalt an Triphosphat in Detergentien zu reduzieren, ergab sich aufgrund der Eutrophierung vor allem von stehenden oder langsam fließenden Gewässern durch zu hohen P-Eintrag/85/. Eine Verringerung des Phosphatgehaltes in Waschlaugen ist daher für die 80er Jahre in zwei Stufen vorgeschrieben /86/. Sollte ein Teil des Triphosphats durch NTA ersetzt werden, ist auch ein Eintrag in die Gewässer vorauszusehen. NTA wird darin vermutlich die Bindungsverhältnisse der Kationen und hauptsächlich diejenigen der Schwermetalle beeinflussen. Weiterhin ist eine Remobilisierung von Schwermetallen aus den Feststoffen eines Gewässers in die Lösungsphase denkbar, wodurch sich eine erhöhte Verfügbarkeit auch von toxischen Schwermetallen für aquatische Organismen ergeben könnte. Die Remobilisierung ist von vielen Faktoren abhängig, wie der Alterung der Sedimente und der Bindungsform der Schwermetalle in den Feststoffen eines Gewässers, über welche jedoch zur Zeit noch keine sicheren Angaben gemacht werden können. Da hierbei auch kinetische Effekte eine wichtige Rolle spielen, ist die Berechnung der Remobilisierung mit dem bestehenden Rheinwassermodell nicht ausreichend durchführbar. Es könnte lediglich die Auflösung von schwerlöslichen Verbindungen aufgrund des Löslichkeitsproduktes berechnet werden, was jedoch in den meisten Fällen die tatsächlichen Verhältnisse in einem Gewässer nicht wiedergeben wird. Die folgenden Ausführungen beschränken sich daher mit einer Ausnahme auf die Komplexbildung in der Lösungsphase. Für die Berechnung der Schwermetallspezifikationen wurde das Rheinwassermodell um Verbindungen von Cu, Zn, Cd, Pb, Fe, Ni und Hg mit den Anionen des Rheinwassermodells erweitert. Da sich die Rechnungen auf die Lösungsphase beziehen sollen, wurden nur gelöste Spezies ausgewählt. Lediglich für Eisen wurde die schwerlösliche Verbindung $\text{Fe}(\text{OH})_3$ hinzugezogen, da ohne deren Berücksichtigung die Spezifikation des Eisens nicht vollstän-

dig beschrieben werden kann. Die eingesetzten Verbindungen, für deren Auswahl wieder entscheidend war, ob sie nach einer vorläufigen Schätzung aufgrund ihrer Bildungskonstanten mit mindestens 0,1% zur Spezifikation beitragen, sind in Tabelle 26 zusammengefaßt.

TABELLE 26 Schwermetallverbindungen für das komplexchemische Rheinwassermodell

Cu^{2+}	Zn^{2+}	Cd^{2+}	Pb^{2+}	Fe^{3+}	Ni^{2+}	Hg^{2+}
$\text{Cu}(\text{OH})^+$	$\text{Zn}(\text{OH})^+$	$\text{Cd}(\text{OH})^+$	$\text{Pb}(\text{OH})^+$	$\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$	$\text{Ni}(\text{OH})^+$	$\text{Hg}(\text{OH})^+$
$\text{Cu}(\text{OH})_2^0$	$\text{Zn}(\text{OH})_2^0$	$\text{Cd}(\text{OH})_2^0$	$\text{Pb}(\text{OH})_2^0$	$\text{Fe}(\text{OH})_2^+$	$\text{Ni}(\text{OH})_2^0$	$\text{Hg}(\text{OH})_2^0$
				$\text{Fe}(\text{OH})_3^0$		
				$\text{Fe}(\text{OH})_4^-$		
$\text{Cu}(\text{CO}_3)^0$	$\text{Zn}(\text{CO}_3)^0$	$\text{Cd}(\text{CO}_3)^0$	$\text{Pb}(\text{CO}_3)^0$		$\text{Ni}(\text{CO}_3)^0$	
$\text{Cu}(\text{CO}_3)_2^{2-}$						
$\text{Cu}(\text{SO}_4)^0$	$\text{Zn}(\text{SO}_4)^0$	$\text{Cd}(\text{SO}_4)^0$	$\text{Pb}(\text{SO}_4)^0$	$\text{Fe}(\text{SO}_4)^+$	$\text{Ni}(\text{SO}_4)^0$	$\text{Hg}(\text{SO}_4)^0$
$\text{Cu}(\text{Cl})^+$	$\text{Zn}(\text{Cl})^+$	$\text{Cd}(\text{Cl})^+$	$\text{Pb}(\text{Cl})^+$	$\text{Fe}(\text{Cl})^{2+}$		$\text{Hg}(\text{Cl})^+$
				$\text{Fe}(\text{Cl})_2^+$		
$\text{Cu}(\text{F})^+$	$\text{Zn}(\text{F})^+$	$\text{Cd}(\text{F})^+$	$\text{Pb}(\text{F})^+$	$\text{Fe}(\text{F})^{2+}$	$\text{Ni}(\text{F})^+$	$\text{Hg}(\text{F})^+$
$\text{Cu}(\text{NO}_3)^+$	$\text{Zn}(\text{NO}_3)^+$	$\text{Cd}(\text{NO}_3)^+$	$\text{Pb}(\text{NO}_3)^+$	$\text{Fe}(\text{NO}_3)^{2+}$	$\text{Ni}(\text{NO}_3)^+$	$\text{Hg}(\text{NO}_3)^+$
$\text{Cu}(\text{HPO}_4)^0$	$\text{Zn}(\text{HPO}_4)^0$		$\text{Pb}(\text{HPO}_4)^0$	$\text{Fe}(\text{HPO}_4)^+$	$\text{Ni}(\text{HPO}_4)^0$	
				$\text{Fe}(\text{H}_2\text{PO}_4)^{2+}$		
$\text{Cu}(\text{NH}_3)^{2+}$	$\text{Zn}(\text{NH}_3)^{2+}$	$\text{Cd}(\text{NH}_3)^{2+}$			$\text{Ni}(\text{NH}_3)^{2+}$	$\text{Hg}(\text{NH}_3)^{2+}$

* $\text{Fe}(\text{OH})_3$

Die Konzentrationen der Schwermetalle Cu, Zn, Cd, Pb, Hg und Fe wurden der bereits erwähnten Rheinwasseranalyse von Ochten (1979) /14/ entnommen. Es wurden die Analysenwerte in filtrierter Probe verwendet, außer für Eisen, das nur als Gesamteisen in unfiltrierter Probe bestimmt wurde. Eisen wurde daher auch bei den Rechnungen als festes $\text{Fe}(\text{OH})_3$ eingegeben, welches die am wahrscheinlichsten vorliegende Eisenspezies ist. Die Nickel-Konzentration wurde dem DFG-Forschungsbericht über Schadstoffe im Wasser von 1982 /87/ als Mittelwert von Messungen an verschiedenen Probenahmestellen entlang des Rheins entnommen, da die Rheinwasseranalyse von Ochten keine Analysenwerte für Nickel enthält.

Cu^{2+}	5	$\mu\text{g/l}$	=	79	nmol/l	(Meßwert in filtrierter Probe)
Zn^{2+}	20	$\mu\text{g/l}$	=	306	nmol/l	(" " ")
Cd^{2+}	0,2	$\mu\text{g/l}$	=	1,8	nmol/l	(" " ")
Pb^{2+}	3	$\mu\text{g/l}$	=	14	nmol/l	(" " ")
Hg^{2+}	0,3	$\mu\text{g/l}$	=	1,5	nmol/l	(" " ")
Fe^{3+}	1,3	mg/l	=	23	$\mu\text{mol/l}$	(Meßwert in unfiltrierter Probe)
Ni^{2+}	9	$\mu\text{g/l}$	=	153	nmol/l	

Die Bildungskonstanten der Schwermetallverbindungen, ihre Reaktionsenthalpien und ion-size-Parameter sind in Tabelle 28 zusammengestellt. Die Konstanten wurden zum größten Teil Tabellenwerten über Bildungskonstanten entnommen /21,88,89/ , in denen keine Werte für die Wärmekapazitäten der Reaktionen zu finden waren. Für sie wurde daher Null eingesetzt. Es wurde zunächst eine Rechnung der Zusammensetzung des Rheinwassers mit Schwermetallen jedoch ohne NTA-Zugabe durchgeführt. Die Ergebnisse werden nachfolgend für die einzelnen Schwermetalle gemeinsam mit der Beschreibung des Einflusses von NTA gezeigt. Die chemische Spezifikation der Hauptkomponenten des Rheinwassers wird durch die Einbeziehung von Schwermetallen nur unwesentlich beeinflusst, da deren Konzentrationen weitaus geringer sind.

In Tabelle 27 sind die Ca-, Mg- und Schwermetall-NTA-Komplexe aufgeführt, die für die Berechnung des Einflusses von NTA auf die chemische Spezifikation der Schwermetalle und der Komponenten des Rheinwassers verwendet wurden. NTA-Komplexbildungskonstanten für Na^+ und K^+ sind nicht bekannt. Die Bildungskonstanten der NTA-Verbindungen finden sich ebenfalls in Tabelle 28.

TABELLE 27 NTA-Komplexe für die Berechnung des Einflusses von NTA auf die chemische Spezifikation von Ca, Mg und Schwermetallen

Ca ²⁺	Mg ²⁺	Cu ²⁺	Zn ²⁺	Cd ²⁺	Pb ²⁺	Fe ³⁺	Ni ²⁺	Hg ²⁺
Ca(NTA) ⁻	Mg(NTA) ⁻	Cu(NTA) ⁻	Zn(NTA) ⁻	Cd(NTA) ⁻	Pb(NTA) ⁻	Fe(NTA)	Ni(NTA) ⁻	Hg(NTA) ⁻
Ca(NTA) ₂ ⁴⁻		Cu(NTA) ₂ ⁴⁻	Zn(NTA) ₂ ⁴⁻	Cd(NTA) ₂ ⁴⁻		Fe(NTA) ₂ ³⁻	Ni(NTA) ₂ ⁴⁻	
Ca(HNTA)		Cu(HNTA)			Pb(HNTA)			Hg(HNTA)
						Fe(NTA)(OH) ⁻		
						Fe(NTA)(OH) ₂ ²⁻		

Die Rechnungen wurden für die mittlere Temperatur des Rheinwassers von 12°C durchgeführt. Es wurde je eine Berechnung für die Konzentrationen 100 µg/l H₃NTA und 500 µg/l H₃NTA mit Veränderung des pH-Wertes vorgenommen, sowie für die Verteilung der NTA-Verbindungen in Abhängigkeit von der NTA-Konzentration (10 µg/l - 10 mg/l H₃NTA) bei pH 7,7.

- Calcium und Magnesium

Bei beiden Metallen liegt der Anteil der NTA-Spezies unter 0,1%. Die berechnete Verteilung auf ihre verschiedenen Verbindungen ist daher dieselbe wie in Tabelle 15 gezeigt und dem dazugehörigen Abschnitt beschrieben. Ein Einfluß der NTA auf das chemische Verhalten von Calcium und Magnesium ist bei den betrachteten NTA-Konzentrationen nicht anzunehmen.

- Kupfer

Die Spezifikation des Kupfers im Rheinwasser ist in Abbildung 7 dargestellt. Den größten Anteil hat Cu(CO₃)⁰ mit 69,3% bei pH 7,0 bis zu 86,5% bei pH 8,5. Die Konzentration des freien Cu²⁺-Kations nimmt mit steigendem pH-Wert stark ab, von 27,0% bei pH 7,0 bis zu 0,9% bei pH 8,5. Die übrigen Cu-Verbindungen machen gemeinsam nur ca. 3-4% aus.

Die Zugabe von NTA hat eine Umkomplexierung zu Cu(NTA)⁻ zur Folge. Bei beiden betrachteten NTA-Konzentrationen ist das Kupfer praktisch vollkommen an NTA gebunden. Bei 100 µg/l H₃NTA liegen bei pH 8,5 nur ca. 6% als Cu²⁺ bzw. als Carbonat-Komplex vor, dieser Anteil nimmt mit fallendem pH-Wert jedoch auf etwa 1% ab (Abbildung 8). Bei 500 µg/l H₃NTA dagegen liegt Kupfer praktisch vollkommen als Cu(NTA)⁻ vor (Abbildung 9). Das bedeutet, daß das chemische Verhalten dieses Elementes im Rheinwasser

nach NTA-Zugabe ganz von den Eigenschaften des NTA-Komplexes bestimmt wird.

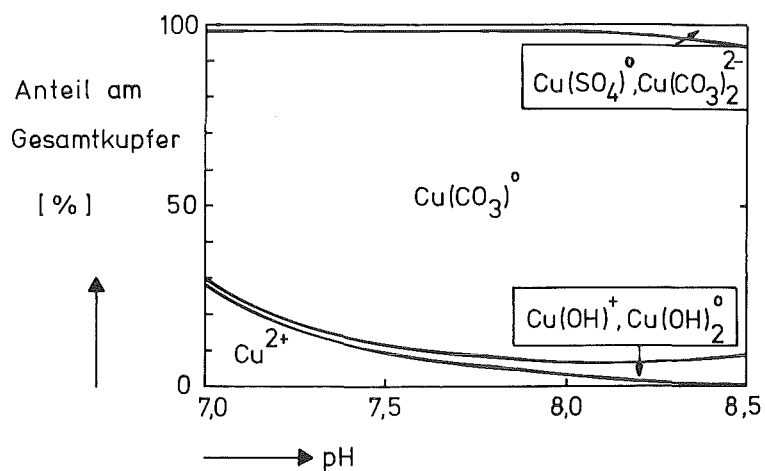


ABBILDUNG 7 Chemische Spezifikation des Kupfers im Rheinwasser

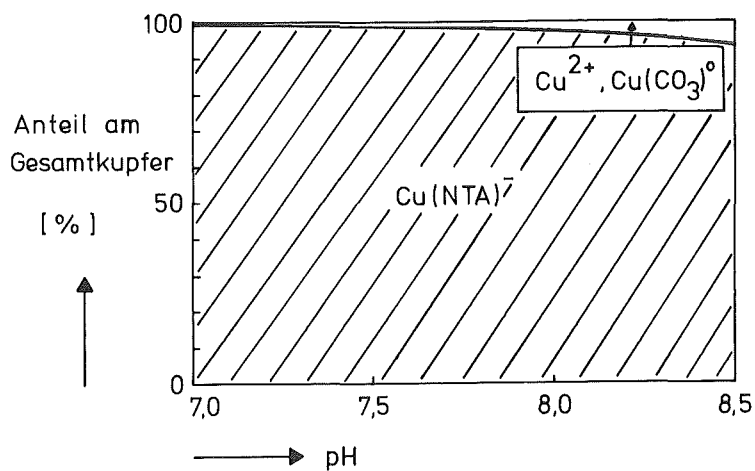


ABBILDUNG 8 Chemische Spezifikation des Kupfers im Rheinwasser + 100 µg/l H_3NTA

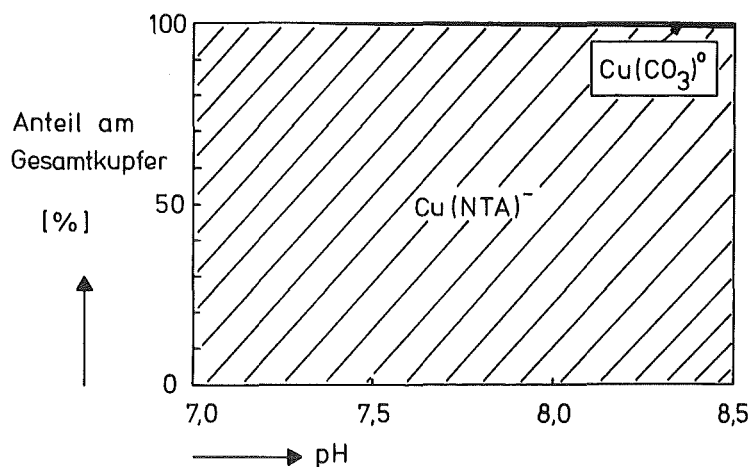


ABBILDUNG 9 Chemische Spezifikation des Kupfers im Rheinwasser + 500 µg/l H_3NTA

- Zink

Die chemische Spezifikation des Zinks in Abwesenheit von NTA ist hauptsächlich durch das freie Zn^{2+} -Kation und $\text{Zn}(\text{CO}_3)^0$ bestimmt, wobei der Anteil des Carbonat-Komplexes mit steigendem pH-Wert zunimmt: Zn^{2+} bei pH 7,0 89,9%, bei pH 8,5 33,6%; $\text{Zn}(\text{CO}_3)^0$ bei pH 7,0 4,1%, bei pH 8,5 56,9% (Abbildung 10). Im übrigen hat eine Zunahme des pH-Wertes einen größeren Anteil der Hydroxokomplexe bis 7,3 % bei pH 8,5 und eine Abnahme der Verbindungen $\text{Zn}(\text{SO}_4)^0$ und $\text{Zn}(\text{Cl})^-$ zur Folge.

Bei 100 µg/l H_3NTA sind zwischen pH 7,0 und 7,5 ca. 50% des Zinks durch NTA komplexiert, der Komplexierungsgrad nimmt mit steigendem pH-Wert ab, bis 37,4% bei pH 8,5 (Abbildung 11). Bei 500 µg/l H_3NTA beträgt der mittlere Komplexierungsgrad des Zinks durch NTA ca. 90%, er nimmt ebenfalls mit steigendem pH-Wert ab (Abbildung 12). Die Ergebnisse lassen den Schluß zu, daß bei beiden untersuchten NTA-Konzentrationen ein Einfluß auf das chemische Verhalten des Zinks zu erwarten ist.

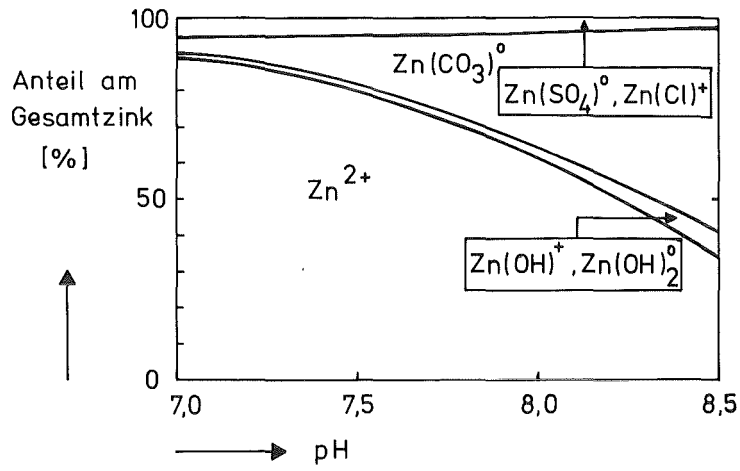


ABBILDUNG 10 Chemische Spezifikation des Zinks im Rheinwasser

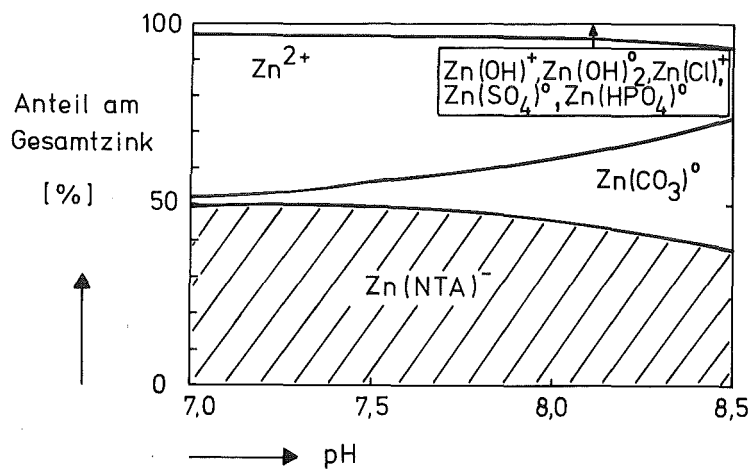


ABBILDUNG 11 Chemische Spezifikation des Zinks im Rheinwasser + $100 \mu\text{g/l H}_3\text{NTA}$

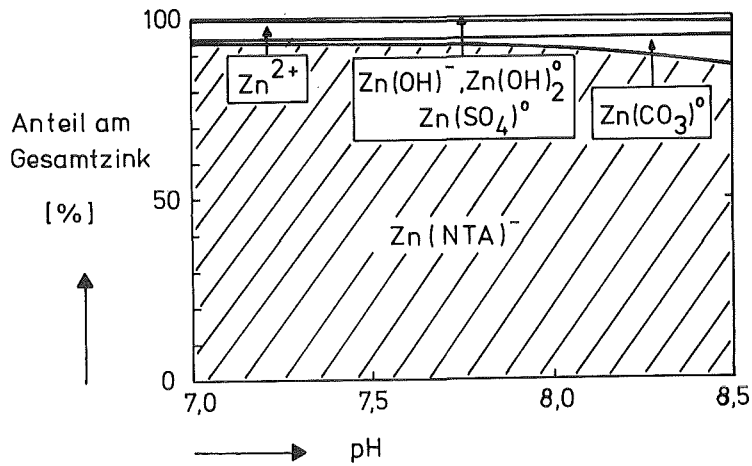


ABBILDUNG 12 Chemische Spezifikation des Zinks im Rheinwasser + 500 µg/l H₃NTA

- Cadmium

Cadmium liegt im pH-Bereich 7-8,5 zu etwa 70% als Cd²⁺ vor: pH 7,0 73,8%, pH 8,5 65,5% (Abbildung 13). Den zweitgrößten Anteil bildet Cd(Cl)⁺ mit ca. 20%, und die restlichen ca. 10% des Gesamtcadmiums werden durch Cd(CO₃)⁰ und Cd(SO₄)⁰ repräsentiert.

Unter den angenommenen Bedingungen wird Cadmium weniger als die übrigen Schwermetalle (außer Hg und Fe) durch NTA komplexiert. Der maximale Anteil des Cd(NTA)⁻-Komplexes an allen Cadmium-Spezies ist bei 100 µg/l H₃NTA 17,1% bei pH 8,5 (Abbildung 14). Bei 500 µg/l H₃NTA beträgt er ca. 70% im pH-Bereich 7-8,5 (Abbildung 15).

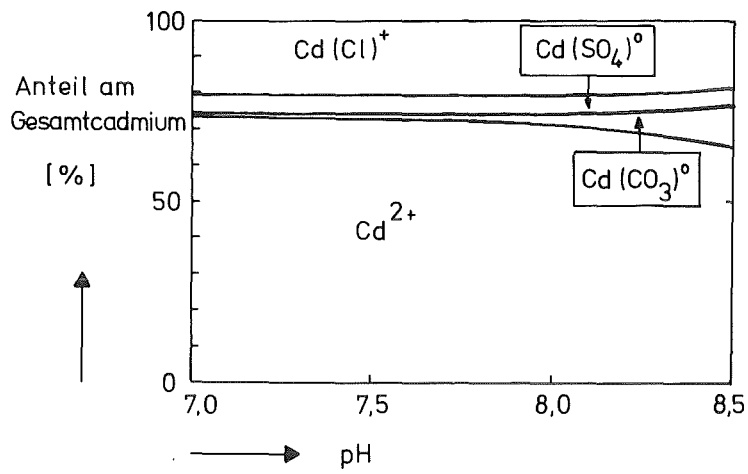


ABBILDUNG 13 Chemische Spezifikation des Cadmiums im Rheinwasser

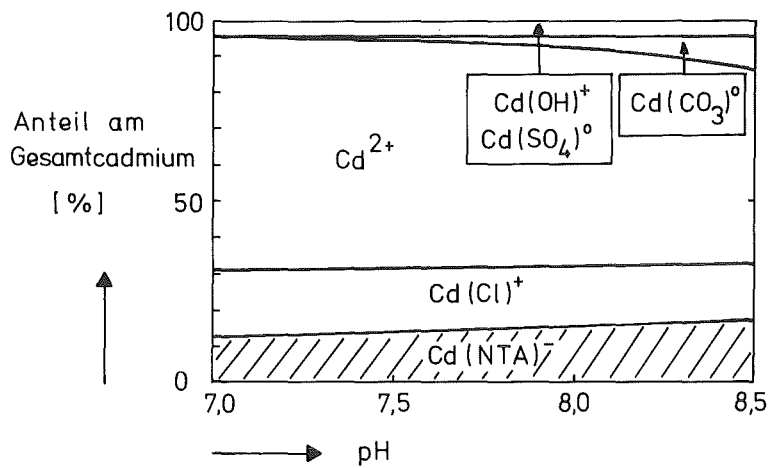


ABBILDUNG 14 Chemische Spezifikation des Cadmiums im Rheinwasser + 100 µg/l H_3NTA

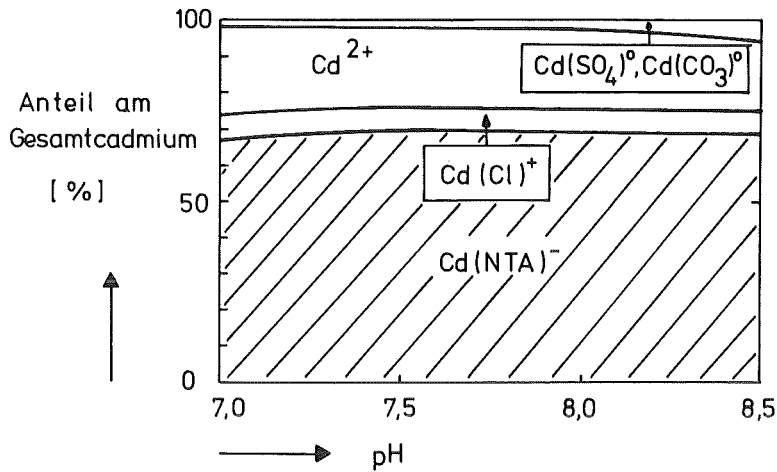


ABBILDUNG 15 Chemische Spezifikation des Cadmiums im Rheinwasser + 500 µg/l H_3NTA

- Blei

Blei ist im Rheinwasser ohne NTA-Zugabe überwiegend an Carbonat gebunden, der Anteil des $\text{Pb}(\text{CO}_3)^0$ nimmt mit steigendem pH-Wert zu: bei pH 7,0 77,4%, bei pH 8,5 97,9% (Abbildung 16). In gleicher Weise reduziert sich der Anteil des freien Pb^{2+} -Kations von 17,3% bei pH 7,0 auf 0,6% bei pH 8,5.

Bei Gegenwart von NTA liegt Blei zu einem großen Teil als $\text{Pb}(\text{NTA})^-$ vor. Bei 100 µg/l H_3NTA nimmt der Anteil des NTA-Komplexes an den Blei-Spezies im pH-Bereich 7-8,5 stark ab, von 93,3% bei pH 7,0 bis zu 43,7% bei pH 8,5 (Abbildung 17). Bei 500 µg/l H_3NTA ist Blei praktisch vollständig durch NTA komplexiert (Abbildung 18). Das Verhalten des Bleis wird demnach bei Konzentrationen von 500 µg/l H_3NTA und größer ganz von den Eigenschaften des NTA-Komplexes bestimmt sein.

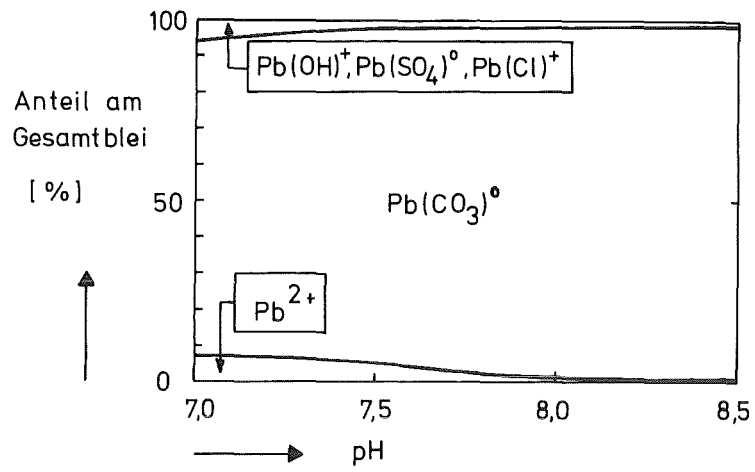


ABBILDUNG 16 Chemische Spezifikation des Bleis im Rheinwasser

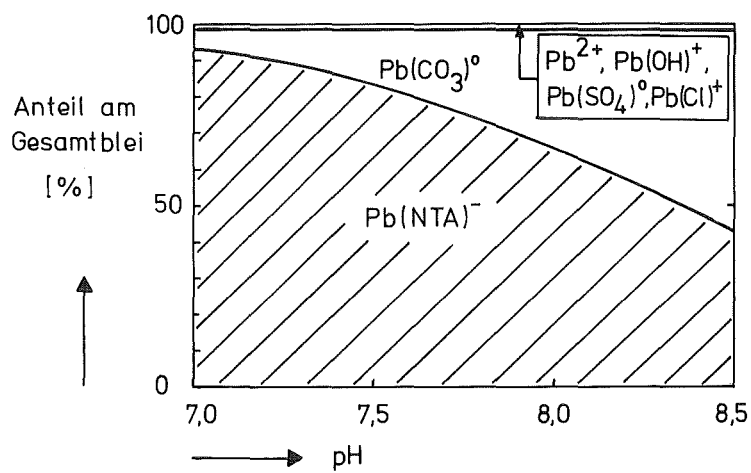


ABBILDUNG 17 Chemische Spezifikation des Bleis im Rheinwasser + 100 µg/l H_3NTA

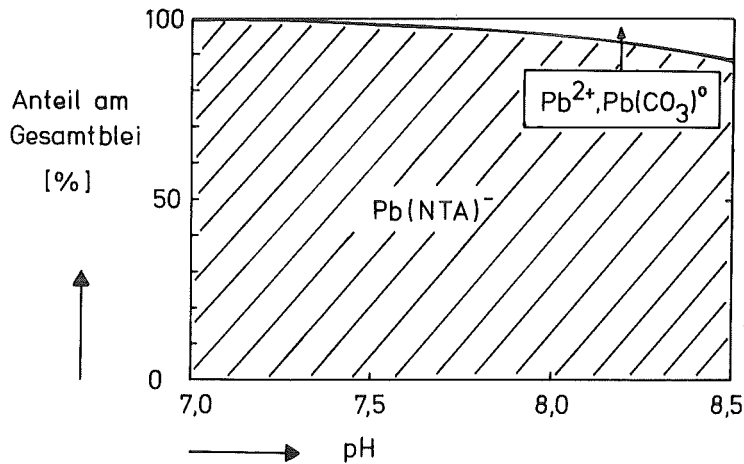


ABBILDUNG 18 Chemische Spezifikation des Bleis im Rheinwasser +
500 $\mu\text{g/l}$ H_3NTA

- Eisen

Der Berechnung liegt, wie erwähnt, die im unfiltrierten Rheinwasser gemessene Eisen-Gesamt-Konzentration zugrunde. Der Hauptteil dieses Eisens liegt nicht in gelöster Form vor, sondern wahrscheinlich als Eisen(III)-hydroxid. Deswegen wurde für die Berechnung das Eisen als $\text{Fe}(\text{OH})_3$ eingegeben. MULTI4 liefert dann die sich einstellende Konzentration an echt gelösten Eisen-Spezies. Es zeigt sich, daß als echt gelöste Eisen-Spezies in Abwesenheit von NTA vor allem $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$, $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$ und $\text{Fe}(\text{OH})_3^0$ eine Rolle spielen, ihre Gesamtkonzentration ist $0,013 \mu\text{g/l}$. Somit liegen nur $0,0001\%$ des Eisens gelöst vor.

Abbildung 19 zeigt, daß oberhalb $10 \mu\text{g/l}$ H_3NTA in merklichem Ausmaß zusätzliches Eisen in Lösung geht. Bei $100 \mu\text{g/l}$ H_3NTA ist die Eisen-Konzentration bereits etwa 3 mal so groß wie bei Abwesenheit von NTA. Bei 1 mg/l H_3NTA beträgt die Konzentrationserhöhung etwa 50 ($\approx 0,7 \mu\text{g/l}$ $\text{Fe}(\text{III})$). Das zusätzlich gelöste Eisen liegt überwiegend in Form von $\text{Fe}(\text{NTA})(\text{OH})^-$ und $\text{Fe}(\text{NTA})(\text{OH})_2^{2-}$ vor. Daß sich derartig erhöhte Konzentrationen tatsächlich einstellen, zeigen die kürzlich publizierten Versuche von BERNHARDT et al./ 90 /. Trotz der Remobilisierung liegt immer noch der

Hauptteil des Gesamteisens in ungelöster Form als Eisenhydroxid vor (> 99%).

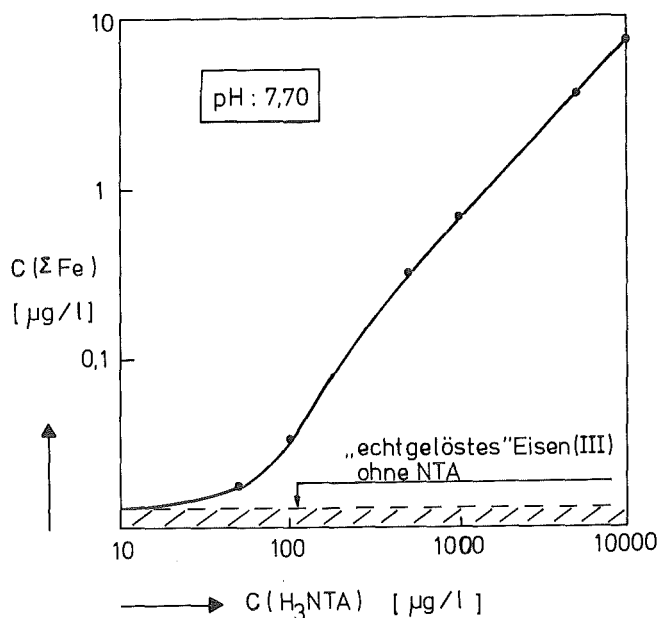


ABBILDUNG 19 Konzentration an Fe(III) "gelöst" im Rheinwasser +
10 $\mu\text{g/l}$ - 10 mg/l H_3NTA

- Nickel

Nickel liegt im Rheinwasser hauptsächlich als Ni^{2+} -Kation und $\text{Ni}(\text{CO}_3)^0$ vor, der Anteil der Carbonat-Verbindung nimmt mit steigendem pH-Wert stark zu: Ni^{2+} bei pH 7,0 90,8% bei pH 8,5 36,1%; $\text{Ni}(\text{CO}_3)^0$ bei pH 7,0 4,1%, bei pH 8,5 61,2% (Abbildung 20). Der übrige Anteil des Nickels besteht aus $\text{Ni}(\text{SO}_4)^0$.

Bei 100 $\mu\text{g/l}$ H_3NTA sind ca. 85-90% des Gesamtnickels im pH-Bereich 7,0-8,5 an NTA gebunden (Abbildung 21). Bei 500 $\mu\text{g/l}$ H_3NTA liegt Nickel beinahe vollständig als $\text{Ni}(\text{NTA})^-$ -Komplex vor (Abbildung 22). Somit wird auch das Verhalten des Schwermetalls Nickel bei Konzentrationen um 500 $\mu\text{g/l}$ H_3NTA und größer ganz von den Eigenschaften des NTA-Komplexes bestimmt sein.

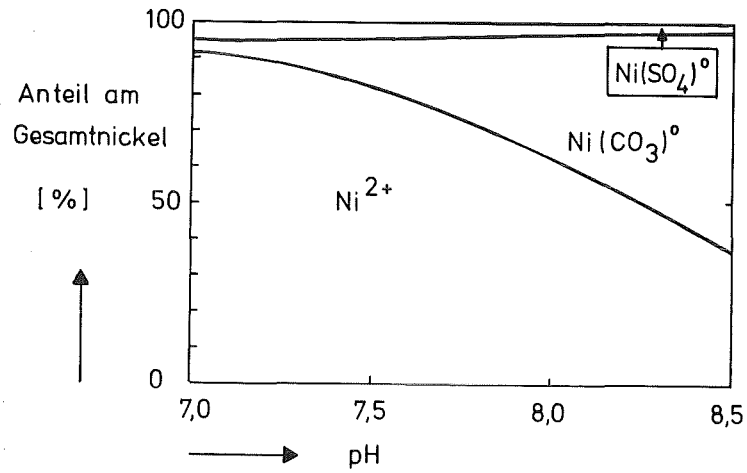


ABBILDUNG 20 Chemische Spezifikation des Nickels im Rheinwasser

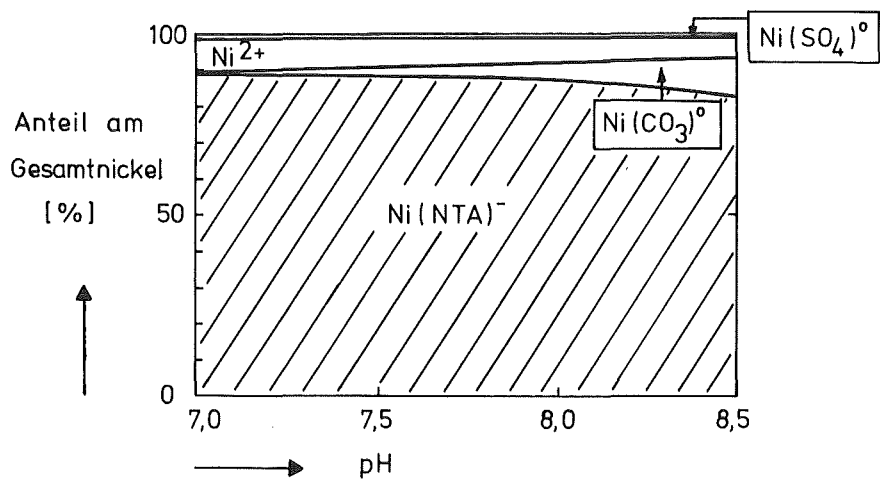


ABBILDUNG 21 Chemische Spezifikation des Nickels im Rheinwasser + 100 µg/l H_3NTA

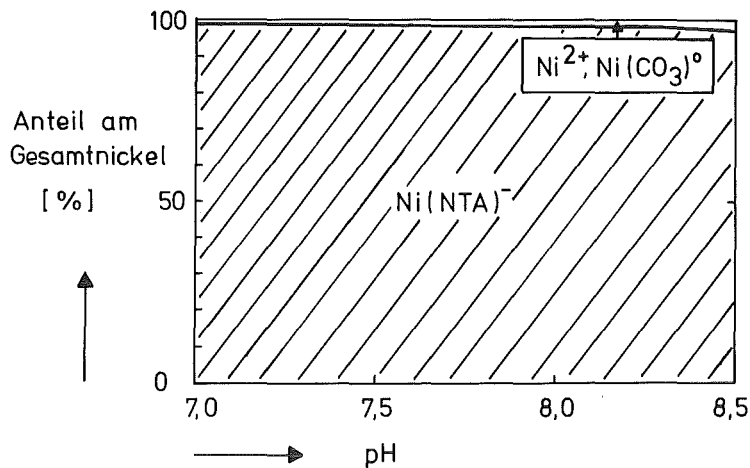


ABBILDUNG 22 Chemische Spezifikation des Nickels im Rheinwasser + 500 µg/l H₃NTA

- Quecksilber

Die chemische Spezifikation des Quecksilbers wird durch NTA nur unwesentlich beeinflusst. Quecksilber liegt im gesamten betrachteten Konzentrations- und pH-Bereich zu mehr als 99,9% als Hydroxoverbindung Hg(OH)₂ vor. Der höchste berechnete Anteil des Hg(NTA)⁻-Komplexes war 0,02% bei 500 µg/l H₃NTA und pH 7,0.

- Nitrilotriessigsäure

Auch die chemische Spezifikation der NTA im Rheinwasser soll betrachtet werden. Bei 100 µg/l H₃NTA sind ca. 25% der NTA an Calcium gebunden, ca. 25% an Nickel und ca. 30% bzw. 15% an Zink und Kupfer. Die restlichen 5% der Gesamt-NTA verteilen sich auf NTA-Komplexe des Bleis, Magnesiums, Eisens und auf HNTA²⁻ und dessen Verbindung mit Calcium. Mit zunehmendem pH-Wert steigt der Anteil des an Calcium gebundenen Komplexbildners an, er erreicht bei pH 8,5 38% (Abbildung 23). NTA hat auf die Spezifikation des Calciums nur einen geringen Einfluß, da Calcium gegenüber NTA in großem Überschuß vorliegt. Umgekehrt ist jedoch der Anteil des Ca(NTA)⁻ an der Gesamt-NTA signifikant.

Bei 500 µg/l H₃NTA sind im pH-Bereich 7,5-8,5 ca. 77% des Komplexbildners an Calcium gebunden, bei pH 7,0 67%. Von den Schwermetallkomplexen hat die Zinkverbindung mit ca. 12% den größten Anteil, gefolgt von Ni(NTA)⁻ mit ca. 5% und Cu(NTA)⁻ mit ca. 2% (Abbildung 24).

Die Auftragung der Verteilung der NTA-Verbindungen in Abhängigkeit von der NTA-Konzentration in Abbildung 25 zeigt, daß der Anteil der Schwermetall-NTA-Komplexe mit zunehmender NTA-Konzentration abnimmt. In dem Maße, wie die Schwermetallkationen durch Komplexierung an NTA "verbraucht" werden, wird NTA zunehmend an Calcium gebunden. Bei 1 mg/l H_3NTA ist NTA zu 85% an Calcium gebunden, bei höheren NTA-Konzentrationen zu ca. 95%.

Zusammenfassend ist festzustellen, daß in dem betrachteten pH-Bereich 7-8,5 und NTA-Konzentrationsbereich (10 $\mu\text{g/l}$ - 10 mg/l H_3NTA) NTA zu ca. 95% an den Kationen Calcium, Nickel, Zink und Kupfer gebunden ist.

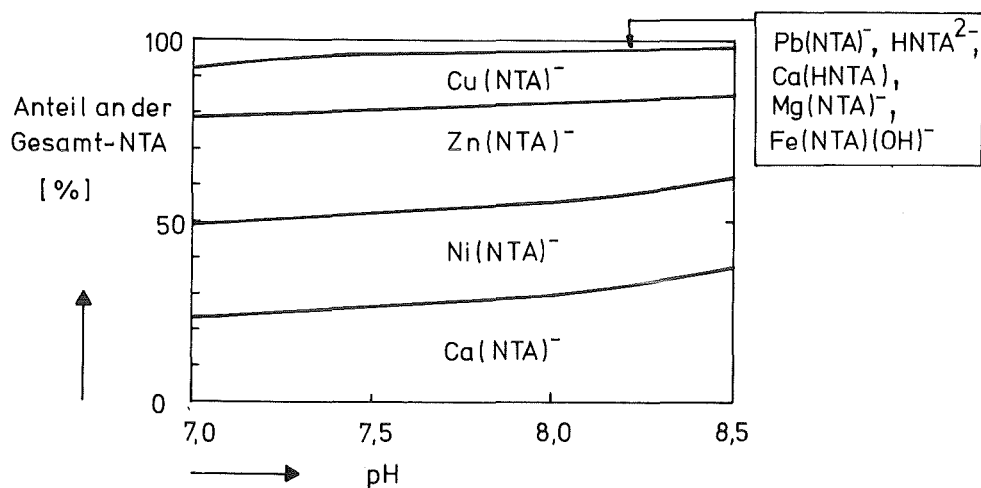


ABBILDUNG 23 Chemische Spezifikation der NTA im Rheinwasser + 100 $\mu\text{g/l}$ H_3NTA

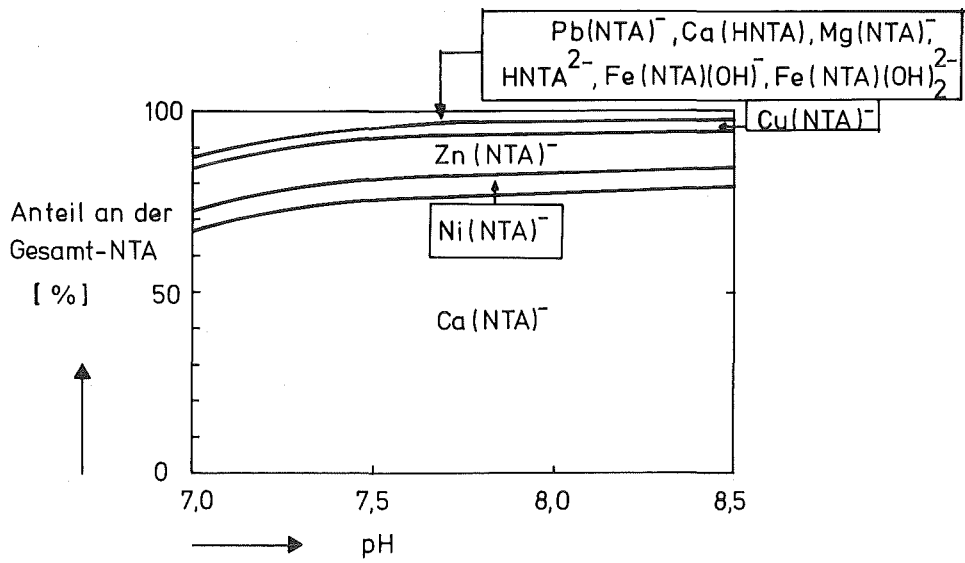


ABBILDUNG 24 Chemische Spezifikation der NTA im Rheinwasser + 500 µg/l H₃NTA

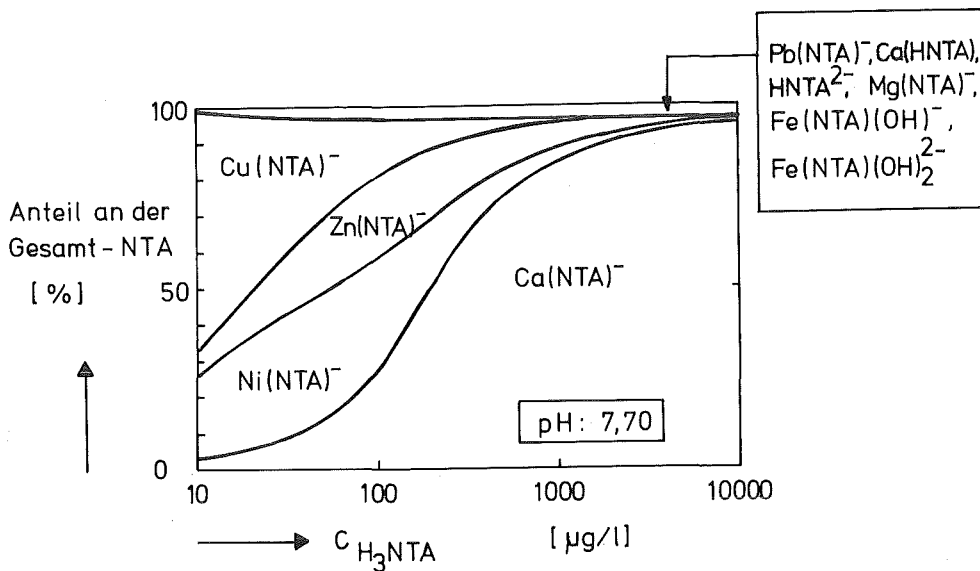


ABBILDUNG 25 Chemische Spezifikation der NTA im Rheinwasser + 10 µg/l - 10 mg/l H₃NTA

- Zusammenfassung

Die Berechnungen über die Komplexierung der Schwermetalle im Rheinwasser durch NTA haben gezeigt, daß NTA vor allem die chemische Form von Kupfer, Blei und Nickel beeinflusst. Kupfer und Nickel werden auch bei 100 µg/l H_3NTA zu über 95% bzw. über 80% durch NTA komplexiert. Bei 500 µg/l H_3NTA sind Kupfer, Nickel und Blei fast vollständig an NTA gebunden. Die Komplexierung des Zinks durch NTA ist bei 100 µg/l H_3NTA weitaus geringer als für Kupfer, Blei und Nickel. Bei 500 µg/l H_3NTA ist sie jedoch ebenfalls hoch - ca. 90%. Die Spezifikation des Cadmiums wird durch NTA im niedrigen Konzentrationsbereich wenig beeinflusst. Auch bei 500 µg/l H_3NTA liegt die $Cd(NTA)^-$ -Konzentration unterhalb der NTA-Komplexe der genannten Schwermetalle bei ca. 70%. Da Cadmium jedoch eine größere Toxizität aufweist als die übrigen Schwermetalle, kann auch diese $Cd(NTA)^-$ -Konzentration von Bedeutung sein.

Für Eisen wurde abweichend von den übrigen Metallen eine Remobilisierungsrechnung auf Basis von Eisenhydroxid durchgeführt, da es falsch wäre, den im Rheinwasser in unfiltrierter Probe festgestellten Eisen-Gehalt der Betrachtung zugrunde zu legen. Mehr als 99% der Gesamteisenmenge von 1,3 mg/l müssen ungelöst sein.

Die Berechnung ergibt, daß ohne NTA ca. 0,01 µg/l echt gelöstes Eisen vorliegen. NTA bewirkt eine größere Löslichkeit des Eisens, jedoch bleiben die Absolutkonzentrationen unter 10 µg/l. Deswegen beeinflusst das Eisen die Komplexierung der anderen Schwermetalle nur wenig. Als beachtenswerter Effekt ist lediglich die Vergrößerung des schnell verfügbaren (nämlich echt gelösten) Eisens anzusehen, welches z.B. das Algenwachstum stimulieren kann.

Eine Einschränkung der Aussagekraft der Rechenergebnisse über Eisen liegt darin, daß vom Löslichkeitsprodukt des kristallinen $Fe(OH)_3$ ausgegangen werden mußte. Amorphes Eisenhydroxid kann eine höhere Löslichkeit haben. Über den chemischen Zustand des Eisens im Gewässer ist allerdings bisher wenig bekannt.

TABELLE 28 Spezies und Stoffdaten der Schwermetall- und NTA-Verbindungen im Rheinwasser

Nr.	Spezies	ion-size Parameter /23 /	logK 25°C	$\Delta H_{Ref, 25^\circ C}$ cal/mol	$\Delta CP_{Ref, 25^\circ C}$ cal/mol·grd.	Literatur zu $\log K, \Delta H_{Ref}$ und ΔCP_{Ref}
1	Cu ²⁺	6,0				
2	Zn ²⁺	6,0				
3	Cd ²⁺	5,0				
4	Pb ²⁺	4,5				
5	Fe ³⁺	9,0				
6	Ni ²⁺	6,0				
7	Hg ²⁺	5,0				
8	NTA ³⁻	6,0				
9	Cu(OH) ⁺	3,0	6,30	- 1000	0	/21/
10	Cu(OH) ₂ ^o	3,0	12,80	0	0	/21/
11	Cu(CO ₃) ^o	3,0	6,75	0	0	/21/
12	Cu(CO ₃) ₂ ²⁻	3,0	9,92	0	0	/21/
13	Cu(SO ₄) ^o	3,0	2,34	2300	0	/92,89/
14	Cu(Cl) ⁺	3,0	0,40	4000	0	/21/
15	Cu(F) ⁺	3,0	1,23	3000	0	/88/
16	Cu(NO ₃) ⁺	3,0	0,54	- 5000	0	/89/
17	Cu(HPO ₄) ^o	3,0	15,545	- 6060	0	/21/
18	Cu(NH ₃) ₄ ²⁺	3,0	4,01	- 5900	0	/88/
19	Zn(OH) ⁺	3,0	5,00	- 1000	0	/21/
20	Zn(OH) ₂ ^o	3,0	11,10	0	0	/21/
21	Zn(CO ₃) ^o	3,0	5,00	0	0	/92/
22	Zn(SO ₄) ^o	3,0	2,27	- 1500	0	/92/
23	Zn(Cl) ⁺	3,0	0,43	1300	0	/21/
24	Zn(F) ⁺	3,0	1,15	3800	0	/21/
25	Zn(NO ₃) ⁺	3,0	0,42	- 5000	0	/89/
26	Zn(HPO ₄) ^o	3,0	15,645	- 6060	0	/89/
27	Zn(NH ₃) ₄ ²⁺	3,0	2,21	- 2600	0	/21/
28	Cd(OH) ⁺	3,0	3,90	- 1000	0	/21/
29	Cd(OH) ₂ ^o	3,0	7,70	0	0	/21/
30	Cd(CO ₃) ^o	3,0	4,00	0	0	/92/
31	Cd(SO ₄) ^o	3,0	2,46	2300	0	/21/
32	Cd(Cl) ⁺	3,0	1,98	600	0	/21/
33	Cd(F) ⁺	3,0	0,46	3000	0	/88/

Fortsetzung der Tabelle 28

Nr.	Spezies	ion-size Parameter /23/	logK 25°C	$\Delta H_{\text{Ref}, 25^\circ\text{C}}$ cal/mol	$\Delta CP_{\text{Ref}, 25^\circ\text{C}}$ cal/mol.grd.	Literatur zu logK, ΔH_{Ref} und ΔCP_{Ref}
34	$\text{Cd}(\text{NO}_3)^+$	3,0	0,46	- 5200	0	/89/
35	$\text{Cd}(\text{NH}_3)^{2+}$	3,0	2,55	- 3500	0	/21/
36	$\text{Pb}(\text{OH})^+$	3,0	6,30	- 1000	0	/21/
37	$\text{Pb}(\text{OH})_2^0$	3,0	10,90	0	0	/21/
38	$\text{Pb}(\text{CO}_3)^0$	3,0	7,00	0	0	/89/
39	$\text{Pb}(\text{SO}_4)^0$	3,0	2,75	1500	0	/21/
40	$\text{Pb}(\text{Cl})^+$	3,0	1,59	4400	0	/21/
41	$\text{Pb}(\text{F})^+$	3,0	0,80	3000	0	/88/
42	$\text{Pb}(\text{NO}_3)^+$	3,0	1,11	- 600	0	/89, 21/
43	$\text{Pb}(\text{HPO}_4)^0$	3,0	15,445	- 6060	0	/21/
44	$\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$	3,0	11,81	- 2000	0	/21/
45	$\text{Fe}(\text{OH})_2^+$	3,0	22,30	0	0	/21/
46	$\text{Fe}(\text{OH})_3^0$	3,0	28,40	0	0	/99/
47	$\text{Fe}(\text{OH})_4^-$	3,0	34,40	0	0	/21/
48	$\text{Fe}(\text{NO}_3)^{2+}$	3,0	1,00	- 9000	0	/21/
49	$\text{Fe}(\text{HPO}_4)^+$	3,0	21,295	- 6060	0	/89/
50	$\text{Fe}(\text{H}_2\text{PO}_4)^{2+}$	3,0	23,014	- 7017	0	/21/
51	$\text{Fe}(\text{SO}_4)^+$	3,0	4,04	6000	0	/21/
52	$\text{Fe}(\text{F})^{2+}$	3,0	6,00	2300	0	/21/
53	$\text{Fe}(\text{Cl})^{2+}$	3,0	1,48	5600	0	/21/
54	$\text{Fe}(\text{Cl})_2^+$	3,0	2,130	0	0	/21/
55	$\text{Ni}(\text{OH})_0^+$	3,0	4,10	- 1000	0	/21/
56	$\text{Ni}(\text{OH})_2^0$	3,0	8,00	0	0	/21/
57	$\text{Ni}(\text{CO}_3)^0$	3,0	5,00	0	0	/92/
58	$\text{Ni}(\text{SO}_4)^0$	3,0	2,32	1500	0	/21/
59	$\text{Ni}(\text{F})^+$	3,0	0,50	3000	0	/21/
60	$\text{Ni}(\text{NO}_3)^+$	3,0	0,45	- 5000	0	/89/
61	$\text{Ni}(\text{HPO}_4)^0$	3,0	2,08	- 6060	0	/21/
62	$\text{Ni}(\text{NH}_3)^{2+}$	3,0	2,72	- 4000	0	/21/
63	$\text{Hg}(\text{OH})^+$	3,0	10,60	0	0	/21/
64	$\text{Hg}(\text{OH})_2^0$	3,0	21,80	0	0	/21/
65	$\text{Hg}(\text{SO}_4)^0$	3,0	1,42	2000	0	/21/
66	$\text{Hg}(\text{Cl})^+$	3,0	6,74	- 4800	0	/21/
67	$\text{Hg}(\text{F})^+$	3,0	1,60	3000	0	/21/
68	$\text{Hg}(\text{NO}_3)^+$	3,0	0,11	- 5000	0	/21/
69	$\text{Hg}(\text{NH}_3)^{2+}$	3,0	8,80	- 3000	0	/21/

Fortsetzung der Tabelle 28

Nr.	Spezies	ion-size Parameter /23/	logK 25°C	$\Delta H_{\text{Ref}, 25^\circ\text{C}}$ cal/mol	$\Delta CP_{\text{Ref}, 25^\circ\text{C}}$ cal/mol·grd.	Literatur zu logK, ΔH_{Ref} und ΔCP_{Ref}
70	HNTA ²⁻	6,0	10,280	- 4209	36,400	/93/
71	H ₂ NTA ⁻	4,5	13,229	- 3723	81,300	/93/
72	H ₃ NTA	3,0	14,880	- 3248	158,200	/93/
73	Ca(NTA) ⁻	3,0	7,601	- 740	63,500	/93/
74	Ca(NTA) ₂ ⁴⁻	3,0	8,99	- 7800	0	/91/
75	Ca(HNTA)	3,0	13,34	- 4209	0	/94/
76	Mg(NTA) ⁻	3,0	6,554	4623	76,100	/93/
77	Cu(NTA) ⁻	3,0	14,77	- 1900	0	/95,91/
78	Cu(NTA) ₂ ⁴⁻	3,0	17,65	- 8900	0	/91/
79	Cu(HNTA)	3,0	14,47	- 4209	0	/96/
80	Zn(NTA) ⁻	3,0	11,83	- 900	0	/91/
81	Zn(NTA) ₂ ⁴⁻	3,0	14,47	- 3600	0	/91/
82	Zn(HNTA)	3,0	14,53	- 4209	0	/91/
83	Cd(NTA) ⁻	3,0	10,98	- 4000	0	/91/
84	Cd(NTA) ₂ ⁴⁻	3,0	14,65	- 9100	0	/91/
85	Cd(HNTA)	3,0	14,36	- 4209	0	/91/
86	Pb(NTA) ⁻	3,0	13,61	- 3800	0	/91,95/
87	Pb(HNTA)	3,0	15,05	- 4209	0	/97/
88	Fe(NTA)	3,0	17,51	3200	0	/91,98/
89	Fe(NTA) ₂ ³⁻	3,0	27,38	6000	0	/98/
90	Fe(NTA)(OH) ⁻	3,0	27,42	0	0	/98/
91	Fe(NTA)(OH) ₂ ²⁻	3,0	33,40	0	0	/98/
92	Ni(NTA) ⁻	3,0	12,67	- 2600	0	/91/
93	Ni(NTA) ₂ ⁴⁻	3,0	16,55	- 8100	0	/91/
94	Hg(NTA) ⁻	3,0	14,60	- 2000	0	/91/
95	Hg(HNTA)	3,0	16,55	- 4600	0	/91/
96	*Fe(OH) ₃	3,0	-38,80	0	0	/21/

7. Meß- und Analysenmethoden

- pH-Wert

Die pH-Werte wurden mit einem Knick Präzisions pH-Meter Typ 540 gemessen. Die Eichung der Glas-Kalomeleinstabmeßkette wurde mit jeweils vier NBS-Standardpuffern vorgenommen.

Für die Messung bei 25°C (25,0 ± 0,1°C):

0,01m HCl + 0,09 m KCl : pH = 2,098

0,025m KH₂PO₄ + 0,025m Na₂HPO₄ : pH = 6,865

0,05 m Na₂B₄O₇·10H₂O : pH = 9,196

aus /100/

0,1 m CH₃COOH + 0,1 m CH₃COONa : pH = 4,661

aus /101/

Für die Messungen bei 5-30°C /100/:

Temperatur °C	0,05 m KH-Phtalat	0,025 m KH ₂ PO ₄ 0,025 m Na ₂ HPO ₄	0,008695 m KH ₂ PO ₄ 0,03043 m Na ₂ HPO ₄	0,01 m Na ₂ B ₄ O ₇ · 10H ₂ O	pH-Werte
5	3,999	6,951	7,500	9,395	
10	3,998	6,923	7,472	9,332	
15	3,999	6,900	7,448	9,276	
20	4,002	6,881	7,429	9,225	
25	4,008	6,865	7,413	9,180	
30	4,015	6,853	7,400	9,139	

Aus den Meßwerten "E" (in mV) der vier Eichpuffer wurden die Konstanten der Elektrodengleichung $pH = pH_0 + S \cdot E$ durch lineare Regression berechnet (pH_0 = Elektrodennullpunkt, S = reziproke Elektrodensteilheit). Der pH-Wert der zu untersuchenden Lösung wurde aus deren "mV-Meßwert" mittels der Elektrodengleichung berechnet. Die Eichung der Einstabmeßkette erfolgte jeweils vor und nach jeder Meßserie.

- Kohlensäure

Die Bestimmung der Kohlensäuresumme (TIC) der Lösungen wurde mit dem Maihak-UV-DOC-Analysator UN-4N1 vorgenommen. Geeicht wurde das Gerät mit Lösungen von Na_2CO_3 (p.a. Substanz, Firma Merck), das zuvor im Pt-Tiegel drei Stunden bei 280°C getrocknet wurde. Die Herstellung der Eichlösungen erfolgte unter Argon-Atmosphäre mit im Argonstrom ausgekochtem, doppelt destilliertem Wasser.

- Calcium

Calcium wurde gravimetrisch durch Fällen als CaC_2O_4 und Auswiegen als CaO nach Treadwell/102/ bestimmt.

- Blei

Blei wurde durch Atomabsorptionsspektroskopie analysiert. Da die Lösungen aus labortechnischen Gründen oft einige Tage stehen bleiben mußten, wurden sie zur Vermeidung der Wandadsorption mit einem definierten Volumen an HNO_3 -Lösung versetzt, so daß sich ein pH von 1-2 einstellte.

- Leitfähigkeit

Die Messung der Leitfähigkeit wurde mit einem Knick Digital Konduktometer 600 und einer Meßelektrode WTW LTA1 (Zellkonstante $\approx 1 \text{ cm}^{-1}$) durchgeführt. Zur Eichung diente eine 0,01000 m KCl-Lösung, deren spezifische Leitfähigkeit bei $25,0^\circ\text{C}$ $1413 \mu\text{S/cm}$ beträgt /10/. Die Herstellung der Eichlösung erfolgte durch Lösen der entsprechenden Menge gut getrocknetem und über P_2O_5 aufbewahrttem KCl (p.a. Substanz, Firma Merck) in unter Argondurchfluß ausgekochtem, bidestilliertem Wasser.

Eichung und Messung der KRW-Proben wurden in einem thermostatisierbaren 150 ml-Rührgefäß durchgeführt, dessen durchbohrter Kunststoffdeckel mit einer Klammerhalterung gasdicht verschließbar ist. Vor dem Einfüllen der Eich- bzw. Meßlösung wurde das Gefäß jeweils mit der zu messenden Lösung ausgespült, getrocknet und mit Argon gefüllt. Die Meßtemperatur wurde auf $\pm 0,05^\circ\text{C}$ genau eingestellt und die Eichung jeweils vor als auch nach dem Messen einer Wasserprobe durchgeführt.

8. Beschreibung der Programme

Programm MULTI4

MULTI4 berechnet, wie in Kapitel 2.2 beschrieben, die Speziesverteilung in einer Lösung, die Konzentrationen fester und gasförmiger Phasen, sowie die Leitfähigkeit des Systems und die Leitfähigkeitsbeiträge der geladenen Spezies. Über den Steuervektor kann auch die Berechnung der prozentualen Anteile der Spezies an den betreffenden Konstituenten vorgenommen werden.

Der Programmaufruf lautet:

Steuervektor MULTI4 Datenmatrix

Der Steuervektor X besteht aus vier Ziffern:

- X1 = 0-3 : Berechnung der Speziesverteilung.
- X1 = 0 : Ausdruck der Rechenergebnisse in Form eines Vektors bestehend aus der Zahl der Iterationen, der Ionenstärke und den Spezieskonzentrationen als negativer Logarithmus.
- X1 = 1 : Ausdruck der Rechenergebnisse in Form einer Matrix (Beispielausdruck auf S. 103) .
- X1 = 2 : Ausdruck der prozentualen Anteile der Spezies an den betreffenden Konstituenten (Beispielausdruck auf S.104).
- X1 = 3 : Berechnung der Speziesverteilung, der Gesamtleitfähigkeit und der Leitfähigkeitsbeiträge der geladenen Spezies. Ausdruck in Form einer Matrix.
- X2 : Exponent der Iterationsabbruchgrenze
- X3 = 0 : Beginn der ersten Iteration ohne Berücksichtigung der Aktivitätskoeffizienten.
- X3 = 1 : Beginn der ersten Iteration mit Berücksichtigung von "vorläufigen" Aktivitätskoeffizienten (Berechnung mit der sich aus den Eingabekonzentrationen ergebenden Ionenstärke).
- X4 : Steuerzahl für die Auswahl der auszudruckenden Spezies; es können die gewünschten Speziesnummern eingegeben werden oder 0; mit X4 = 0 werden alle Spezies ausgedruckt.

Die Datenmatrix wird durch Verwendung von APL-Funktionen aus verschiedenen Matrizen erzeugt.

Z.B. KRWMN MULTIMAT (0 25 MULTITEMP KRWMS), KRWMC2

mit KRWMN : Matrix der Speziesnamen
KRWMS : Matrix der Speziesdaten
KRWMC2 : Vektor der Spezieseingangskonzentrationen (in - logC).

KRWMN ist eine (n, 10) Matrix, n = Zahl der Spezies.

KRWMS ist eine (n, m) Matrix, m = 17 + Anzahl der Konstituenten des Systems. KRWMS enthält die Speziesdaten sowie die stöchiometrischen Indizes.

I : Speziesidentifikation. I = 1: Spezies soll nach der Ionenbilanz angeglichen werden, z.B. Wasserstoffion; I = 2: Konstituente; I = 4: gelöste Verbindung; I = 5: schwerlösliche Verbindung; I = 6: gasförmige Verbindung. Ist I eine negative Zahl, soll die Konzentration der betreffenden Spezies konstant gehalten werden.

Z : Ionenladung

logK1-4R : Bildungskonstante bei der Referenztemperatur, wobei K3R und K4R für spätere Erweiterungen des Programms offengelassen wurden.

ΔH_{1-4R} : Reaktionsenthalpie bei der Referenztemperatur

ΔCP_{1-3R} : Wärmekapazität bei der Referenztemperatur

ISP : ion-size-Parameter

LAMBDA_R : Ionenäquivalentleitfähigkeit bei unendlicher Verdünnung bei der Referenztemperatur

$\xi_{AL,Ref}$: Aktivierungsenergie der Leitfähigkeit bei der Referenztemperatur

$\xi_{TAL,Ref}$: Temperaturkoeffizient der Aktivierungsenergie der Leitfähigkeit bei der Referenztemperatur

Die weiteren Spalten enthalten die stöchiometrischen Indizes.

Programm MULTIMAT

Dieses Programm verknüpft die Matrix der Speziesnamen und die Matrix der Speziesdaten zu einer gemeinsamen Matrix.

Programm MULTITEMP

MULTITEMP berechnet die Bildungskonstanten nach Gleichung (13) (Programmzeile [12]) und die λ° -Werte nach Gleichung (42) (Programmzeile [14]) auf die Werte bei der jeweils angegebenen Temperatur um. Es werden daher ebenfalls die Dielektrizitätskonstante ϵ und die dynamische Viskosität η nach den in Tabelle 4 bzw. 6 angegebenen Beziehungen berechnet (Programmzeile [10]) für ϵ ; Programmzeile [15] für η). Das Programm MULTITEMP kann auch unabhängig von MULTI4 zum Ausdruck der Speziesnamen-Matrix verknüpft mit der Speziesdaten-Matrix ohne stöchiometrische Indizes verwendet werden (Beispielausdruck S.105). Der Programmaufruf lautet:

Steuervektor MULTITEMP Datenmatrix

Der Steuervektor X besteht aus 2 Ziffern.

- X1 = 0 : kein Ausdruck der Datenmatrix, aber Umrechnung der Konstanten
- X1 = 1 : Ausdruck der Datenmatrix. Hierbei erfolgt zunächst eine interaktive Abfrage nach der Speziesnamen-Matrix. Keine Umrechnung der Konstanten.
- X2 : Temperatur in Celsius.

Als Datenmatrix wird die Matrix der Speziesdaten (z.B. KRWMS) eingegeben.

Programm MULTISIT

Mit dem Programm MULTISIT lassen sich die stöchiometrischen Indizes ausdrucken.

Der Programmaufruf lautet z.B. :

KRWVN MULTISIT 0 25 MULTITEMP KRWMS

(Beispielausdruck S.106).

Programm MULTIKOT

Mit MULTIKOT läßt sich ein Auszug aus der Speziesdaten-Matrix verknüpft mit der Speziesnamen-Matrix ausdrucken. Dieser Auszug enthält die Speziesidentifikationen, die Ladungen der Spezies, die Bildungskonstanten bei der eingegebenen Temperatur, die Angabe dieser Temperatur, der jeweiligen Dielektrizitätskonstanten und der dynamischen Viskosität, sowie die ion-size-Parameter und die λ° -Werte bei der betreffenden Temperatur.

Der Programmaufruf lautet z.B.:

KRWVN MULTIKOT 0 15 MULTITEMP KRWMS

Unterprogramm LSDOP

LSDOP wird als Unterprogramm in MULTI4 und KAPPAF verwendet. Es berechnet die Äquivalentleitfähigkeiten der Ionen bei der jeweiligen Ionenstärke nach Gleichung (28) und die sich daraus ergebenden spezifischen Leitfähigkeiten der einzelnen Ionen.

Der Programmaufruf lautet:

Steuervektor LSDOP Datenmatrix

Der Steuervektor X besteht aus drei Ziffern.

- X1 : Temperatur in Kelvin
- X2 : Dielektrizitätskonstante
- X3 : dynamische Viskosität

X2 und X3 stammen aus der Berechnung in MULTITEMP.

Die Datenmatrix ist eine (n, 4) Matrix, n = Zahl der Spezies

1. Spalte : Ionenladungen Z
2. Spalte : Ionenäquivalentleitfähigkeiten λ^0 bei der betreffenden Temperatur
3. Spalte : ion-size-Parameter α
4. Spalte : Ionenkonzentrationen

Die berechneten spezifischen Leitfähigkeiten der Ionen werden in einem Vektor auf das Hauptprogramm MULTI4 bzw. KAPPAF übertragen.

Programm KAPPA

Das Programm KAPPA wurde zur Auswertung der Leitfähigkeitsmessungen von Einzelsalzen geschrieben. Es berechnet die λ^0 -Werte aus einer Meßreihe von spezifischen Leitfähigkeiten bei verschiedenen Konzentrationen und gleicher Temperatur. Der Angleich beruht auf Gleichung (28), die über KAPPAF und dessen Unterprogramm LSDOP eingegeben wird. Der Ablauf innerhalb eines Iterationsschrittes wird nach dem in 3.5.2 beschriebenen Verfahren durchgeführt. Es werden die für die Durchführung eines nicht-linearen Angleichs geschriebenen Unterprogramme

MNONLIN1, MNONLIN2 und MNONLIN4 verwendet, die aus der APL-Bibliothek stammen (NONLIN) und für den Einsatz in KAPPA angepaßt wurden.

Der Programmaufruf lautet:

Steuervektor KAPPA Datenmatrix

Der Steuervektor X besteht aus $(3+3 \cdot p)$ Ziffern, wobei p die Zahl der Spezies ist, für welche λ^0 berechnet werden soll.

X1 \neq 1 : keine Minimalisierung

X1 = 1 : Minimalisierung

X2 : Exponent der Iterationsabbruchgrenze

X4 5 6 : Nummer der Spezies, für welche λ^0 berechnet werden soll;
Spaltennummer der anzugleichenden Größe; Schätzwert.

X7 8 9 : usw. für jede weitere Spezies, deren λ^0 -Wert berechnet werden soll.

Die Datenmatrix wird mit Hilfe einer APL-Funktion aus zwei einzelnen Matrizen gebildet, analog wie unter MULTI4 beschrieben.

Z.B. LS04MN KAPPAMAT LS0425

LS04MN : $(n, 10)$ Matrix der Speziesnamen, n = Zahl der Spezies

LS0425 : $(n + 1, 3 + k)$ Matrix der Speziesdaten, k = Zahl der Meßwerte.

Die Matrix ist folgendermaßen aufgebaut:

T °C	ϵ	η	κ_{exp_a}	κ_{exp_b} ...
Z ₁	λ_1^0	ϑ_1	C _{1,a}	C _{1,b} ...
Z ₂	λ_2^0	ϑ_2	C _{2,a}	C _{2,b} ...
.
.
.

wobei für λ_1^0 die bekannten λ^0 -Werte bzw. Schätzwerte für die Spezies eingesetzt sind, für welche diese Größe angeglichen werden soll.

Unterprogramm KAPPAF

Das Unterprogramm KAPPAF berechnet die Gesamtleitfähigkeit der jeweiligen Salzlösung und gibt das Ergebnis in das Hauptprogramm KAPPA. Die Beiträge der einzelnen Ionen zur Gesamtleitfähigkeit werden mit dem Programm LSDOP berechnet.

Programm KAPPAMAT

Das Programm KAPPAMAT verknüpft analog MULTIMAT die Speziesnamen-Matrix für KAPPA mit der jeweiligen Speziesdaten-Matrix.

Programm LDOP

LDOP ist eine Modifikation von LSDOP und wurde zur Berechnung der Äquivalentleitfähigkeiten Λ^I von Einzelsalzen und dem Vergleich mit gemessenen bzw. Literaturwerten geschrieben. Die Berechnung der Ionenäquivalentleitfähigkeiten λ^I erfolgt nach Gleichung (28) unter Verwendung der vorgegebenen Konzentrationen. Die berechneten λ^I -Werte der einzelnen Ionen des Salzes werden summiert und die so erhaltene Gesamtäquivalentleitfähigkeit der Lösung mit dem Literaturwert verglichen. Es wird die relative Standardabweichung in Prozent zwischen berechnetem Wert und dem Literaturwert ermittelt.

Der Programmaufruf lautet:

Vektor LDOP Datenmatrix

Der Vektor V besteht aus 3 Ziffern.

- V1 : Temperatur in Kelvin
- V2 : Dielektrizitätskonstante
- V3 : dynamische Viskosität.

Die Datenmatrix ist eine (k+3, 3) Matrix, k = Zahl der Meß- bzw. Literaturwerte.

Sie ist folgendermaßen aufgebaut:

Z (Kation)	Z (Anion)	1
λ^0 (")	λ^0 (")	1
\bar{q} (")	\bar{q} (")	1
C_1 (")	C_1 (")	Λ^I_{exp1}
C_2 (")	C_2 (")	Λ^I_{exp2}
.	.	.
.	.	.

C in mol/l bzw. bei mehrwertigen Ionen:

z.B. $M^{2+}(\frac{M^{2+}}{2})$, welches val/l entspricht.

Programm VANTHOFF

Das Programm VANTHOFF berechnet die Temperaturfunktionen von $\log K$ (Bildungskonstanten) bzw. $\log \lambda^{\circ}$ (Ionenäquivalentleitfähigkeiten bei unendlicher Verdünnung) nach der Van't Hoff-Gleichung (13) bzw. (42), die im Unterprogramm VANTHOFF1 enthalten ist. Es werden für den nicht-linearen Angleich die Programme GNONLIN1, GNONLIN2 und GNONLIN4 verwendet, welche Modifikationen von entsprechenden Programmen (NONLIN) aus der APL-Bibliothek sind und VANTHOFF angepaßt wurden. Das Ergebnis der Rechnung sind die Konstanten $\log K_{Ref}$, ΔH_{Ref} , ΔCP_{Ref} bzw. $\log \lambda^{\circ}_{Ref}$, $\xi_{AL,Ref}$, $\xi_{TAL,Ref}$ und jeweils die relative Standardabweichung in Prozent.

Der Programmaufruf lautet:

Steuervektor VANTHOFF Datenmatrix

Der Steuervektor X besteht aus 8 Ziffern.

X1 = 1 : Minimalisierung

X1 ≠ 1 : keine Minimalisierung

X2 : Referenztemperatur in Celsius

X3 4 : Angleichssteuerzahl (=1) + Schätzwert für $\log K_{Ref}$ bzw. λ°_{Ref}

X5 6 : Angleichssteuerzahl (=1) + Schätzwert für ΔH_{Ref} bzw. $\xi_{AL,Ref}$

X7 8 : Angleichssteuerzahl (=1) + Schätzwert für ΔCP_{Ref} bzw. $\xi_{TAL,Ref}$

Die Datenmatrix ist eine (k, 2) Matrix, k = Anzahl der $\log K(t)$ - bzw. $\log \lambda^{\circ}(t)$ -Werte. Die erste Spalte enthält die Temperaturen in Celsius, die zweite Spalte die $\log K(t)$ -bzw. $\log \lambda^{\circ}(t)$ -Werte.

Unterprogramm VANTHOFF1

Das Unterprogramm VANTHOFF1 enthält die Van't Hoff-Gleichung (13) bzw. (42).

Programm MULTI4

```

V Z←X MULTI4 Y;MA;MN;ZDH;ZTEMP;F;VZ2;ZST;IST
[1]  MD:1=F  2=Z  3=K1  4=K2  5=K3  6=K4  7=HK1  8=HK2  9=LAMBDA0
[2]  M      10=PQ0 11=PCT 12=F  13=PQ  14=KAPPA
[3]  M X[2] IST DIE ZAHL DER SIGNIFIKANTEN STELLEN DER KONZENTRATIONEN
[4]  MN←((ZS-1↑ρY),10)↑Y
[5]  →NN×ε0≠x/IST-3IX
[6]  ZST←ρIST←εZS
[7]  NN:R2←R×R←(0,9)↑((0,-1)↑Y←(ZS,Z←((-1)↑ρY)+10))ρ2,Y←(0,10)↑Y
[8]  ZDH←TDE[2]×(TDE[1]-273.16+ZTEMP-TDE[1]),0ρTDE-Y[1 2 3 ;7]
[9]  A←(ρMD[ ;7]←(1823000±ZDH*1.5)×VZ2-MD[ ;2]*2),0ρMD←((ZS,10)ρY[ ;(ε9)
, Z]),ZSρ50
[10] N0:MD[ ;8]←MD[ ;8]×50.3±ZDH*0.5
[11] IKI←(0<MD[IK;1])/IK←(2≥|MD[ ;1])/IS←εZS
[12] IL←(MD[IC;2]≠0)/IC←((|MD[ ;1])≤4)/IS
[13] I4U←(MD[I4;1]=-4)/I4←(4=|MD[ ;1])/IS
[14] I5U←(MD[I5;1]=-5)/I5←(5=|MD[ ;1])/IS
[15] IK5←((+/[1] R[I5;IK]≠0)>0)/IK
[16] MD[IKI;11]←-10⊙CG[IKI],0ρ(,K-10*MD[ ;3]),CG←(Q-10*-MD[ ;10])+.×R
[17] Q5M←R[I5;IK]↑.±((ρIK),1)ρCG[IK]
[18] JU←J1←J3←1↑0,ZJ1←1↑X[3],J1M←X[2]
[19] ZT←0.1,(J1Mρ10*-εJ1M),0ρP1A←I1←1↑(MD[ ;1]=1)/IS
[20] E←((J1M+1),A)ρE,E,(Aρ0.5),((J1M-1)×A-ρE←1+1+|/|QR[ ;IK])ρ0.5
[21] N1:F←P←ZSρ1↑1,J1←0↑ZJ1
[22] N2:→N21×εJ1=1↑0,J3←J3+1↑1,Q[IKI]←CG[IKI]↓Q[IKI]×P[IKI]*,E[1+|J1;
IKI]
[23] F←10*-MD[ ;7]±MD[ ;8]↑±(CIT←0.5×+/VZ2[IC]×Q[IC])*0.5
[24] N21:Q[I4]←(K[I4]±F[I4])×(AK-Q[IK]×F[IK])×.×QR[I4;]
[25] →N3×ε(J1<2)∨(ρI5)=0
[26] M ZI5←+((|Q+.×R[ ;IK5])±Q[IK5])*0.5)×Q[IK5])+.×QR2[I5;IK5]
[27] ZI5←+/R[I5;IK5]±((ρI5)ρ1)ο.×Q+.×R2[ ;IK5]-0×R2[I5;IK5]×Q[I5]ο.×
(ρIK5)ρ1
[28] Q[I5]←Q[I5]×(P[IKI]*,E[1+|J1;IKI])×.×QR[I5;IKI]≠0
[29] Q[I5]←(,Q5M×1.1)↓0↑Q[I5]+0.1×A×(,Q5M±B-2)↓DA×A←DA←(1-±P[I5]←K[
I5]±AK[IK5])×.×QR[I5;IK5]±ZI5
[30] N3:→N4×εJ1≤1↑1,,D1←(D2←CG[IKI]-Q+.×R[ ;IKI])±Q+.×R2[ ;IKI]
[31] D40←0.001×ZT[1+|J1]×(B,B)ρ(1+B-ρIKI)↑A×10*1↑+/×(A←(+/-D2±CG[IKI]
)±ZS)-1 10 +1E-14
[32] D1←D2⊙D40+D4←(D5←((ρIKI)ρ1)ο.×Q)×QR[ ;IKI])+.×R[ ;IKI]
[33] M (4 0 ρJ1,J3), 8 5 ρ10⊙P[IK5]
[34] N4:→N2×ε0≠+/ZT[1+|J1]≤(1+P[I5]),|1-P[IKI]←0.1[1+D1
[35] →((J1M≥J1-J1+1),0≥I1)/(N2,N42)
[36] →N2×εZT[J1M+1]≤|((P1A←P[I1])±A)-J1←1↑1,(A←P1A),P[I1]←1+(+/A)±+/
A←Q×MD[ ;2])×,R[ ;I1]
[37] N42:→N43×ε0≥+/I4U,I5U
[38] →N43×ε×/ZT[J1M+1]≥|1-(±CG)×ZG←(ZQ-Q+(ISεI4U,I5U)×(10*-MD[ ;10])-
Q)+.×R
[39] →N2×εJ1=J1←1↑2,(Q←ZQ),MD[IKI;11]←-10⊙CG[IKI]←ZG[IKI],0ρJU←JU+1
[40] N43:→0×εX[1]=1↑0,Z←J3,CIT,Q,F,0ρ(ρMD←((MD,F),-10⊙(1E-50)↑Q),0),
ZV←ρIV←IS,0ρICB←+/MD[ ;2]×Q
[41] →0×εX[1]=1↑10,,Z←MA←(Qο.±Q+.×R[ ;IK])×R[ ;IK]
[42] °TEMPERATUR...:°, (10 4 ρZTEMP), °GRAD CELSIUS°, 0ρ□←° °
[43] °IONENSTAERKE...:°, (10 4 ρCIT), °VAL/LITER°, Z←0ρ0
[44] →N44×ε2≥|1↑X[1],0ρ]←°ITERATIONEN...:°, 10 0 ρJ3
[45] MD[IL;14]←1000000×(TDE LSDOP Y[IL; 2 9 8],Q[IL])
[46] →N6×εX[1]=1↑3,0ρ]←°KAPPA(GESAMT)...:°, (10 4 ρ+/MD[IL;14]), °MUE-S/
CM°

```

Fortsetzung Programm MULTI4

```
[47] N44:→N5×4X[1]>ZST-ZST←ρIST
[48] ZST←ρIST←(0,((1 2 4 =|X[1]|)/ -1 1 1))!Q(2,ρIST)ρ((MD[;13]<25),((
+ /MA>0.0005)>0))/IS,IS
[49] N5:→((2=|X[1]|)∨(4=|X[1]|))/N7
[50] N6: ' FORMEL TYP LOG(K1) LOG(K2) LOG(K3) LOG(K4) F
PCT PQ KAPPA ' ,0ρ]←' '
[51] TN←(4 0 ∅(ZST,1)ρIST),(ZST,1)ρ' '
[52] →1!0,0ρ[]-TN,MN[IST; ],(3 0 ∅(ZST,1)ρMD[IST;1]), 9 4 ∅MD[IST; 3 4
5 6 12 11 13 14]
[53] N7: 'FORMEL -LOG[Q], F ANTEIL BEI KOMPONENTE'
[54] (24ρ' '), 6 0 ∅IK,Z←0ρ0
[55] (3 0 ∅(ZST,1)ρIST),((ZST,1)ρ' '),MN[IST; ], 6 3 ∅MD[IST; 13 12],
MA[IST; ]
[56] →N6×4=|X[1]
```

▽

Programm MULTIMAT

```

V Z←X MULTIMAT Y;Z
[1] Z←X, 10 5 WY
V

```

Programm MULTITEMP

```

V Z←X MULTITEMP Y;T0;TR;TN;TT;A;TI;T1
[1] A X[1]=STEUERZAHL X[2]=TEMPERATUR IN GRAD CELSIUS
[2] A EINGABEMATRIX Y:
[3] A 1=I 2=Z 3=LOG K1R 4=ΔH1R 5=ΔCP1R
[4] A 6=ΔCPH3R 7=LOG K2R 8=ΔH2R 9=ΔCP2R 10=LOG K3R 11=Δ
H3R
[5] A 12=LOG K4R 13=ΔH4R 14=ISP 15=LAMBDA R 16=ΔHLR 17=Δ
CPLR
[6] A AB SPALTE 18: STOECHIOMETR. INDICES
[7] →N1←X[1]≠0
[8] T1←X[2]+1(T0,TR←25+T0-273.16
[9] Z[;7]←1(0,0ρZ-Y[; 1 2 3 6 9 11 14 14 15], 0 17 1Y
[10] Z[1 2 ;7]←A,87.74+(-0.40008×A)+(0.0009398×A*2)-1.41E-6×(A-T1-T0)
*3
[11] TI←((4=|A)∨(5=|A))/ερA←,Z[;1]
[12] Z[TI;3]←Y[TI;3]+(+2.303×1.9858)×(Y[TI;4]×(+TR)-+T1)-Y[TI;5]×1-(⊙
T1+TR)+TR+T1
[13] TI←((1=|A)∨(2=|A)∨(4=|A))/ερA←,Z[;1]
[14] Z[TI;9]←Y[TI;15]+(+2.303×1.9858)×(Y[TI;16]×(+TR)-+T1)-Y[TI;17]×
1-(⊙T1+TR)+TR+T1
[15] Z[3;7]←10*(((^-27.16)+(0.06317×T1))+(3416+T1))-5.83E-5×T1*2
[16] N1:→0←X[1]=0
[17] 'EINGABE SPECIESNAMEN-MATRIX'
[18] TN←□
[19] TT←' I Z LOG K1R ΔH1R ΔCP1R LOG K2R ΔH2R ΔCP2R LOG K3R Δ
H3R ΔCP3R LOG K4R ΔH4R ISP LAMBDA R ΔHLR ΔCPLR'
[20] (14ρ' '),TT
[21] (3 0 W(A,1)ρεA),(((A-1(ρY),1)ρ' '),TN,((3,0,3,0,(22ρ 8 3 6 0 6
0))WY[;13]), 4 1 8 3 8 0 6 0 WY[; 14 15 16 17]
[22] Z←0ρ0
V

```

Programm MULTISIT

```

      V X MULTISIT Y;Z2;Z1;Z;Z3;Z4
[1]   Z2←(3>|Y[;1])/εZ1-1|ρY
[2]   Z←(Z1-(3 0 ▽(Z1,1)ρεZ1),Z1ρ0 ),X
[3]   Z←Z,(3 0 ▽Y[;9|ε-1|ρY]),Z1
[4]   Z3←0 NO SPECIE 0, 3 0 ▽Z2
[5]   Z3
[6]   Z4←(10,3×ρZ2)ρ0 0
[7]   Z4[;3×ερZ2]←QX[Z2;]
[8]   ((10,14)ρ0 0),Z4
[9]   ' '
[10]  Z
[11]  ' '
[12]  Z3
      V

```

Programm MULTIKOT

```

      V X MULTIKOT Y;Z1;Z2;Z
[1]   Z1←1|ρY
[2]   Z2← 3 0 ▽(Z1,1)ρεZ1
[3]   Z2←Z2,Z1ρ0 0
[4]   0 NO SPECIE      I Z LOG(B1) LOG(B2) LOG(K1) LOG(K2) HK[1]
      HK[2] LAMBDA(0)0
[5]   Z←Z2,X,(3 0 ▽Y[; 1 2]),(9 4 ▽Y[; 3 4 5 6]),(7 3 ▽Y[; 7 8]), 9 3
      ▽(Z1,1)ρY[;9]
[6]   Z
      V

```

Unterprogramm LSDOP

```

V Z=X LSDOP Y;I;Z0;ZAP;ZM;Z1;ZG;ZC;ZZ;ZR1;ZR;ZW;ZT;ZT1;ZDH;ZWCI;
  CI;ZDO;A;ZCR;GJ;ZC1;Z2;ZCRA;RCO;ECO;ZL;ZK
[ 1]  @Y:  IONENLADUNG Z, IONENAEQUIVALENT.-LFKT. L0
[ 2]  @  ION SIZE PARAMETER , KONZENTRATION C[MOL/L]
[ 3]  @ X[1]=TEMP. IN KELVIN, X[2]=DIELEKTR-KONST., X[3]=DYN.VISKOS.
[ 4]  Y←Y[ ((Y[;1]≠0)/+(1+ρY)); ]
[ 5]  Z0←1+ρY
[ 6]  ZL0←10*Y[;2]
[ 7]  ZAP←Y[;3]*50.3+(X[1]*X[2])*0.5
[ 8]  ZM←Z1+ZG←+/Z1←(ZC←Y[;4])*(ZZ←Y[;1])*2
[ 9]  ZR1←(Z0,1)ρZR←ZZ*(1-(+ZL0)*(+/ZM*ZZ)+(+/ZM*1+ZW←|ZL0+ZZ))
[10]  ZT←((Z0,Z0)ρ2*ZM*ZW)+ZW0.+ZW
[11]  ZT1←+/Z1←((Z0,Z0)ρZM)*Q(ZW0.-ZW)+(ZW0.+ZW)
[12]  ZDH←ZWCI*1+ZAP*ZWCI←(CI←ZG*2)*0.5*I←1
[13]  ZDO←A*1+A←ZAP*((CI*2)*0.5)
[14]  ZHF←A*1+A←ZAP*ZWCI
[15]  N1:ZT[I;I]←ZT1[I]+ZT[I;I]
[16]  →N1*+Z0≥I←I+1
[17]  ZCR←Z0ρGJ←1+0,ZC1←1+Z2←-+2*0.5
[18]  N2:ZCRA←ZCR
[19]  ZR1←ZR1,ZT+.*ZR1[;GJ-GJ+1]
[20]  →N2*+0≠+/0.001<|ZCRA-ZCR-ZR1+.*ZC1←ZC1,Z2**/(1.5*+GJ)-1
[21]  RCO←2801000*((X[1]*X[2])*3)*0.5
[22]  ECO←41.24*(X[3]*(X[1]*X[2])*0.5)
[23]  ZL←ZL0←(((RCO*ZL0*ZCR*ZZ)+(1+ZAP*((CI*2)*0.5)))+ECO*|ZZ)*ZDH
[24]  Z←0.001*ZK←ZL*ZC*|ZZ

```

▽

Programm KAPPA

```

▽ X KAPPA Y
[1]  @ EINGABEVEKTOR X: X[1]<0→KEINE MINIMALISIERUNG, X[1]=1→
    MINIMALISIERUNG
[2]  @ FUER NICHT NEGATIVE (SCHAETZ-)WERTE
[3]  @ X[1]: ANGLEICHSSTEUERZAHL=0→KEIN ANGLEICH
[4]  @ X[2]      = EXPONENT ABBRUCHGRENZE
[5]  @ X[3]      = NOCH FREI
[6]  @ X[4 5 6] = ERSTE ANZUGLEICHENDE KONSTANTE: SPEZIESNR. / SPALTE
    / SCHAETZWERT
[7]  @ X[7 USW] = ZWEITE ANZUGLEICHENDE KONSTANTE, DRITTE ANZ. K. USW
[8]  @ Y[SPALTE 1, ZEILE 1] = TEMPERATUR T1 IN GRAD CELSIUS
[9]  @ Y[SPALTE 2, ZEILE 1] = DIEL.-KONSTANTE
[10] @ Y[SPALTE 3, ZEILE 1] = DYN. VISKOSITAET
[11] @ Y[SPALTE 1, OHNE ZEILE 1] = IONENLADUNG
[12] @ Y[SPALTE 2, OHNE ZEILE 1] = IONENAEQUIVALENTLEITF.
[13] @ Y[SPALTE 3, OHNE ZEILE 1] = ION SIZE PARAMETER
[14] @ Y[SPALTE 4, ALLE ZEILEN] = KAPPA[EXP], KONZENTRATIONEN DER
    SPECIES
[15] @ Y[SPALTE >4, ALLE ZEILEN] = WIE SPALTE 4
[16]  GFN1←'KAPPAF'
[17]  MN← 1 0 1((Z1-1)ρY), 10) ↓Y
[18]  Y←(Z1, (-1)ρY)÷15)ρA, Y←(0, 10) ↓Y
[19]  GK←, MK← 1 0 ↓Y[; ZKS-3]
[20]  ZS←1)ρMK
[21]  GI←0ρ0
[22]  ZX←(-1)ρMX←(0, ZKS) ↓ 1 0 ↓Y
[23]  MY←Q(2, ZX-ρA)ρA←, ZKS ↓Y[1;]
[24]  GZ←TDE←Y[1; 1 2 3]+(273.16, 0, 0)
[25]  MB←(((ρA)+3), 3)ρA←3)X
[26]  GI←(Ae{, ZKS×MB[; 1]-1)+MB[; 2])/A←ZKS×ZS
[27]  GK[GI]←, MB[; 3]
[28]  →N1×Z[X[1]≤0
[29]  GK[GI]←MY MNONLIN1(X[2], 300, ZKS, , GK[GI])
[30]  MK←(ZS, ZKS)ρGK
[31]  N1: MY[; 2]←Z{ (ZKS, 0, GZ) ' , GFN1, ' MK, MX '
[32]  MY←MY, (Z2←-/MY)÷MY[; 1]
[33]  Z3←((+/MY[; 3]*2)÷(ZX-1))*0.5
[34]  Z4←(+/Z2*2)+1)ZX-ρMB[; 3]
[35]  @ MB←MB, (Z4×((ZKS, 0, GZ) MNONLIN4 MK, MX))*0.5
[36]  'SIGMA REL. KAPPA :', 10 4 ▯Z3
[37]  'SPEZIE SPALTE K[SCHAETZ] K[ANGL.]'
[38]  10 4 ▯MB, GK[GI]
▽

```

Programm KAPPAMAT

```

▽ Z←X KAPPAMAT Y
[1]  Z← 1 10 ρ'
[2]  Z←Z, [1] X
[3]  Z←Z, 15 9 ▯Y
▽

```

Unterprogramm KAPPAF

```
V Z←X KAPPAF Y;ZI;I;ZJ
[1]  @ Y.....:MK, MX
[2]  @ X[ 1]: SPALTENZAHL FUER MK IN Y
[3]  @ X[ 2]: BEDEUTUNGSLOS
[4]  @ X[>2]: TDE
[5]  Z←0,ρ0
[6]  ZI←(-1↑ρY)-X[1]
[7]  I←1
[8]  N1: Z←Z, +/1000000×(2↓X) LSDOP ZJ←Y[;←X[1]], Y[;X[1]+I]
```

Programm LDOP

```
V X LDOP Y;I;Z0;ZAP;ZM;Z1;ZG;ZC;ZZ;ZR1;ZR;ZW;ZT;ZT1;ZDH;ZWC1;CI;
ZDO;A;ZCR;GJ;ZC1;Z2;ZCRA;RCO;ECO;ZL;ZK
[1]  @Y: IONENLADUNG Z, IONENAEQUIVALENT.-LFKT. LO
[2]  @ ION SIZE PARAMETER, KONZENTRATION C[MOL/L]
[3]  @ X[1]=TEMP. IN KELVIN, X[2]=DIELEKTR.KONST., X[3]=DYN.VISKOS.
[4]  Y←$Y
[5]  Y←Y[ (Y[;1]≠0)/ε(1↑ρY) ];
[6]  Z0←1↑ρY
[7]  ZL0←Y[1 2 ;2]
[8]  ZAP←Y[1 2 ;3]×50.3+(X[1]×X[2])×0.5
[9]  S←1
[10] LC←''
[11] ZS←3↓ε-1↑ρY
[12] N0: ZM←Z1+ZG←+/Z1←(ZC←Y[1 2 ;3+S])×(ZZ←Y[1 2 ;1])×2
[13] ZR1←((Z0-1), 1)ρZR←ZZ×(1-(↑ZL0)×(+/ZM×ZZ)÷(+/ZM×1+ZW←|ZL0+ZZ))
[14] ZT←(((Z0-1), (Z0-1))ρ2×ZM×ZW)÷ZW0.+ZW
[15] ZT1←+/Z1←(((Z0-1), (Z0-1))ρZM)×Q(ZW0.-ZW)÷(ZW0.+ZW)
[16] ZDH←ZWC1+1+ZAP×ZWC1←(CI←ZG+2)×0.5×I←1
[17] ZDO←A+1+A←ZAP×((CI+2)×0.5)
[18] ZHF←A+1+A←ZAP×ZWC1
[19] N1: ZT[I;I]←ZT1[I]+ZT[I;I]
[20] →N1×ε(Z0-1)≥I←I+1
[21] ZCR←(Z0-1)ρGJ←1↑0, ZC1←1+Z2←--+2×0.5
[22] N2: ZCRA←ZCR
[23] ZR1←ZR1, ZT+.×ZR1[;GJ←GJ+1]
[24] →N2×ε0≠+/0.001<|ZCRA-ZCR←ZR1+.×ZC1←ZC1, Z2××/(1.5+εGJ)-1
[25] RCO←2801000÷((X[1]×X[2])×3)×0.5
[26] ECO←41.24÷(X[3]×(X[1]×X[2])×0.5)
[27] ZL←ZL0←(((RCO×ZL0×ZCR×ZZ)÷(1+ZAP×((CI+2)×0.5))) + ECO×|ZZ)×ZDH
[28] LC←LC, +/ZL
[29] →N0×ε((-1↑ρY)-3)≥S←S+1
[30] Z←$Z←(3, ((-1↑ρY)-3))ρLC, Y[3;ZS], Λ←100×(LC+Y[3;ZS])-1
[31] ' LCBER LCLIT Δ '
[32] 10 3 ▽Z[; 1 2 3]
[33] ' Δ=100×(LCBER-LCLIT)÷LCLIT '
[34] ' SIGMA RELATIV LCBER: ', 10 3 ▽AS←(((+/Δ*2)÷((-1↑ρY)-4))×0.5
```

▽

Programm VANTHOFF

```

V X VANTHOFF Y;ZM;GI;ZB;A;Z3;Z4;VT;Z0
[ 1] R EINGABEVEKTOR X: X[1]<0→KEINE MINIMALISIERUNG, X[1]=1→
    MINIMALISIERUNG
[ 2] R FUER NICHT NEGATIVE (SCHAETZ-)WERTE
[ 3] R X[2] = REFERENZTEMPERATUR TR IN GRAD CELSIUS
[ 4] R X[3 4] = ANGLEICHSSTEUERZAHL + SCHAETZWERT LOG K(TR)
[ 5] R X[5 6] = ANGLEICHSSTEUERZAHL + SCHAETZWERT ΔH(TR)
[ 6] R X[7 8] = ANGLEICHSSTEUERZAHL + SCHAETZWERT ΔCP(TR)
[ 7] R Y[SPALTE 1] = TEMPERATUR T1 IN GRAD CELSIUS
[ 8] R Y[SPALTE 2] = LOG K(T1)
[ 9] GFN1←'VANTHOFF1'
[10] ZM←((Z0,1)ρ,Z0-1)ρY),Y
[11] GB←((1 2 ρ0,X[2]),[1](((ρA)²2),2)ρA-2)X),0
[12] GI←(GB[;1]>0)/εZB-1)ρGB
[13] →L1×εX[1]≤0
[14] L2:GB[GI;2]-ZM[; 2 3] GNONLIN1(6,300,0,,GB[GI;2])
[15] L1:ZM←ZM,ε' (0,,GB[;2] ) ',GFN1,' ZM[;2] '
[16] ZM←ZM,(-/ZM[; 3 4])
[17] Z3←((+/(/ZM[; 5 3])²)+(Z0-1))*0.5
[18] Z4←(+/ZM[;5]²)+1(Z0-ρGB[GI;2])
[19] GB[GI;3]←(Z4×((0,,GB[;2]) GNONLIN4 ZM[;2]))*0.5
[20] ' '
[21] (15ρ' '), ' ANGL.-ZAHL KONSTANTE SIGMA KONST.'
[22] VT← 4 15 ρ60)TR GRAD CELS LOG K(TR) ΔH(TR) CAL ΔCP(
    TR) CAL/GRD'
[23] VT,(11 0 ρ(ZB,1)ρGB[;1]), 11 3 ρGB[; 2 3]
[24] 'SIGMA(REL) LOG K(T) IN PROZENT.....:', 11 3 ρ100×Z3
[25] →0×ε(|X[1])≤1
[26] ' '
[27] ' NO T[GRD C] LOG K(T) BLOG K(T) ΔLOG K(T)'
[28] 10 3 ρZM
V

```

Unterprogramm VANTHOFF1

```

V Z←X VANTHOFF1 Y;A;B
[ 1] Z←(X[5]×A+B)+(X[4]-X[5]×B)×(B-X[2]+273.16)-A-,Y+273.16
[ 2] Z←X[3]+(+2.3026×1.9858)×Z
V

```

Unterprogramm GNONLIN1

```

    ▽ Z←Y GNONLIN1 X;F;ST;C;XY;GX;H;ERR;DZ;IZ
[1]  XY←Y[; 1 2]
[2]  GX←Y[;A←(A#2)/A←1#ρY]
[3]  →OK1×ε0∧=(0#0ρXY),0#0ρC←X
[4]  ER:'INVALID DATA'
[5]  →0
[6]  OK1:→ER×ε(2#ρρXY)∨(1#ρρC)∨2≥ρ,C
[7]  ST←(10*-2×C[1]),C[2], 1 1 ,ρZ←3!C
[8]  AVACUOUS
[9]  C←(ST[5],ρXY[;1])ρ0.5
[10] L1:MF←(+/#F←(X[3] GNONLIN2 Z)-XY[;2])#(1#ρXY)
[11] H←MF[1E-16#0.0001×|Z
[12] ST[3]←1
[13] L2:C[ST[3];]←((X[3] GNONLIN2 Z+H×ST[3]=εST[5])-F+XY[;2])#H[ST[3]
[14] →L2×ε≥/ST[5 3]←ST[5 3]+ 0 1
[15] DI←ST[1]×ST[5 5]ρ(ST[5]+1)†MF×10*11+/#MF- 1 10 +1E-14
[16] DZ←(F#DI+C+.×QC)+.×ERR←C+.×F
[17] ρ IZ←((|Z#2)<(|DZ))/εST[5]
[18] ρ DZ[IZ]←(Z[IZ]+2)×(×DZ[IZ])
[19] Z←Z-DZ
[20] →0×ε(ST[1]≥ERR+.×ERR)
[21] →L1×εST[2]≥ST[4]←ST[4]+1
[22] 'KEINE KONVERGENZ NACH ';ST[2];' ITERATIONEN .'
    ▽

```

Unterprogramm GNONLIN2

```

    ▽ Z←X GNONLIN2 Y;Z2
[1]  GB[GI;2]←Y
[2]  Z←#'(X,GB[;2]) ',GFN1,' GX'
    ▽

```

Unterprogramm GNONLIN4

```

    ▽ Z←X GNONLIN4 Y;WZ2;WZ3;WZB;WLB;WLB1;WLB1;J;WST
[1]  WZ1←((1#ρY),0)ρJ←1
[2]  WZB←ρWLB1←1E-5×WLB←1!X
[3]  L1:WLB1←WLB+WLB1×J=ερWLB
[4]  WZ1←WZ1,((#'(X[1],WLB1) ',GFN1,' Y ')-(#'(X[1],WLB) ',GFN1,'
    Y '))#(J=ερWLB)/WLB1
[5]  →L1×εWZB≥J←J+1
[6]  WZ1←((1#ρWZ1),(1#ρGI))ρWZ1[;GI]
[7]  WZ3←((1#ρWZ1),(1#ρWZ1))ρ1
[8]  WZ3←F((QWZ1)+.×WZ1)
[9]  Z←+/(WA°°=(WA←ε1#ρWZ3))×WZ3
    ▽

```

Unterprogramm MNONLIN1

```

▽ Z←Y MNONLIN1 X;F;ST;C;XY;GX;H;ERR;DZ;IZ
[1]  XY←Y[; 1 2]
[2]  GX←Y[;A←(A≠2)/A-ε-1ρY]
[3]  →OK1×ε0Λ0=(0|0ρXY),0|0ρC←X
[4]  ER:'INVALID DATA'
[5]  →0
[6]  OK1:→ER×ε(2≠ρρXY)∨(1≠ρρC)∨2≥ρ,C
[7]  ST←(10*-2×C[1]),C[2], 1 1 ,ρZ←3|C
[8]  ρVACUOUS
[9]  C←(ST[5],ρXY[;1])ρ0.5
[10] L1:MF←(+|F←(X[3] MNONLIN2 Z)-XY[;2])÷(1|ρXY)
[11] H←MF|1E-16|0.0001×|Z
[12] ST[3]←1
[13] L2:C[ST[3];]←((X[3] MNONLIN2 Z+H×ST[3]=εST[5])-F+XY[;2])+H[ST[3]]
[14] →L2×ε≥/ST[5 3]←ST[5 3]+ 0 1
[15] DI←ST[1]×ST[5 5]ρ(ST[5]+1)|MF×10*11+/*MF- 1 10 +1E-14
[16] DZ←(HDI+C+.*QC)+.*ERR←C+.*F
[17] ρ IZ←((|Z≠2)<(|DZ))/εST[5]
[18] ρ DZ[IZ]←(Z[IZ]+2)×(*DZ[IZ])
[19] Z←Z-DZ
[20] →0×ε(ST[1]≥ERR+.*ERR)
[21] →L1×εST[2]≥ST[4]←ST[4]+1
[22] 'KEINE KONVERGENZ NACH ';ST[2];' ITERATIONEN .'
▽

```

Unterprogramm MNONLIN2

```

▽ Z←X MNONLIN2 Y;Z2
[1]  GK[GI]←Y
[2]  Z←ε0 (X,0,GZ) ',GFN1,' (((1|ρMX),X) ρGK),MX'
▽

```

Unterprogramm MNONLIN4

```

▽ Z←X MNONLIN4 Y;WZ2;WZ3;WZB;WLB;WLB1;WLB1;J;WST
[1]  WZ1←((1|ρY),0)ρJ←1
[2]  WZB←ρWLB1←1E-5×WLB←1|X
[3]  L1:WLB1←WLB+WLB1×J=ερWLB
[4]  WZ1←WZ1,((ε0 (X[1],WLB1) ',GFN1,' Y ')-(ε0 (X[1],WLB) ',GFN1,' Y '))÷(J=ερWLB)/WLB1
[5]  →L1×εWZB≥J←J+1
[6]  WZ1←((1|ρWZ1),(1|ρGI))ρWZ1[;GI]
[7]  WZ3←((1|ρWZ1),(1|ρWZ1))ρ1
[8]  WZ3←H((QWZ1)+.*WZ1)
[9]  Z←+/(WA00=(WA←ε1|ρWZ3))×WZ3
▽

```

TEMPERATUR....: 25.0000 GRAD CELSIUS
 IONENSTAERKE...: .0117 VAL/LITER
 ITERATIONEN...: 49

FORMEL	TYP	LOG(K1)	LOG(K2)	LOG(K3)	LOG(K4)	F	PCT	PQ	KAPPA
1 H	2	.0000	.0000	.0000	.0000	.9081	50.0000	7.5600	.0000
2 OH	2	.0000	.0000	.0000	.0000	.8923	1.7447	6.3458	.0000
3 CO3	2	.0000	.0000	.0000	.0000	.6448	2.6008	5.2164	.0000
4 SO4	2	.0000	.0000	.0000	.0000	.6322	3.0904	3.1715	.0000
5 CL	2	.0000	.0000	.0000	.0000	.8914	2.3269	2.3269	.0000
6 NA	2	.0000	.0000	.0000	.0000	.8961	2.4121	2.4131	.0000
7 K	2	.0000	.0000	.0000	.0000	.8914	3.7471	3.7484	.0000
8 MG	2	.0000	.0000	.0000	.0000	.6713	3.3138	3.3520	.0000
9 CA	2	.0000	.0000	.0000	.0000	.6573	2.6998	2.7326	.0000
10 F	2	.0000	.0000	.0000	.0000	.8923	4.8473	4.8620	.0000
11 NO3	2	.0000	.0000	.0000	.0000	.8914	3.5620	3.5646	.0000
12 PO4	2	.0000	.0000	.0000	.0000	.3657	4.8784	9.6355	.0000
13 NH3	2	.0000	.0000	.0000	.0000	1.0000	4.3068	6.0086	.0000
14 H2O	4	15.7418	.0000	.0000	.0000	1.0000	50.0000	1.7447	.0000
15 H2CO3	4	16.6810	.0000	.0000	.0000	1.0000	50.0000	3.9297	.0000
16 HCO3	4	10.3290	.0000	.0000	.0000	.8961	50.0000	2.6322	.0000
17 HSO4	4	1.9870	.0000	.0000	.0000	.8914	50.0000	8.9355	.0000
18 HPO4	4	12.3450	.0000	.0000	.0000	.6395	50.0000	5.1351	.0000
19 H2PO4	4	19.5440	.0000	.0000	.0000	.8961	50.0000	5.6844	.0000
20 H3PO4	4	21.6920	.0000	.0000	.0000	1.0000	50.0000	11.1860	.0000
21 NH4	4	9.2440	.0000	.0000	.0000	.8893	50.0000	4.3155	.0000
22 HF	4	3.1700	.0000	.0000	.0000	1.0000	50.0000	9.3433	.0000
23 MG(OH)	4	2.3320	.0000	.0000	.0000	.8914	50.0000	7.5384	.0000
24 CA(OH)	4	1.3950	.0000	.0000	.0000	.8914	50.0000	7.8651	.0000
25 NA(CO3)	4	1.2680	.0000	.0000	.0000	.8914	50.0000	6.5497	.0000
26 MG(HCO3)	4	11.6360	.0000	.0000	.0000	.8914	50.0000	4.8480	.0000
27 MG(CO3)	4	2.8880	.0000	.0000	.0000	1.0000	50.0000	6.0441	.0000
28 CA(HCO3)	4	11.3340	.0000	.0000	.0000	.8914	50.0000	4.5397	.0000
29 CA(CO3)	4	3.1630	.0000	.0000	.0000	1.0000	50.0000	5.1587	.0000
30 NA(SO4)	4	.7220	.0000	.0000	.0000	.8914	50.0000	5.0594	.0000
31 K(SO4)	4	.8410	.0000	.0000	.0000	.8914	50.0000	6.2780	.0000
32 MG(SO4)	4	2.2690	.0000	.0000	.0000	1.0000	50.0000	4.6267	.0000
33 CA(SO4)	4	2.3080	.0000	.0000	.0000	1.0000	50.0000	3.9774	.0000
34 MG(F)	4	1.8000	.0000	.0000	.0000	.8914	50.0000	6.5866	.0000
35 CA(F)	4	1.1000	.0000	.0000	.0000	.8914	50.0000	6.6763	.0000
36 CA(NO3)	4	.7000	.0000	.0000	.0000	.8914	50.0000	5.7794	.0000
37 MG(H2PO4)	4	20.9840	.0000	.0000	.0000	.8914	50.0000	7.7672	.0000
38 MG(HPO4)	4	15.4550	.0000	.0000	.0000	1.0000	50.0000	5.7443	.0000
39 MG(PO4)	4	6.4700	.0000	.0000	.0000	.8914	50.0000	7.0775	.0000
40 CA(H2PO4)	4	20.6290	.0000	.0000	.0000	.8914	50.0000	7.5119	.0000
41 CA(HPO4)	4	14.7850	.0000	.0000	.0000	1.0000	50.0000	5.8040	.0000
42 CA(PO4)	4	6.4590	.0000	.0000	.0000	.8914	50.0000	6.4782	.0000
43 *BRUCIT	5	11.2040	.0000	.0000	.0000	1.0000	50.0000	50.0000	.0000
44 *MAGNESIT	5	8.0290	.0000	.0000	.0000	1.0000	50.0000	50.0000	.0000
45 *H-MAGNESIT	5	36.7620	.0000	.0000	.0000	1.0000	50.0000	50.0000	.0000
46 *CALCIT	5	8.3160	.0000	.0000	.0000	1.0000	50.0000	50.0000	.0000
47 *DOLOMIT	5	17.0000	.0000	.0000	.0000	1.0000	50.0000	50.0000	.0000
48 *HUNTITE	5	29.9680	.0000	.0000	.0000	1.0000	50.0000	50.0000	.0000
49 *GIPS	5	4.6110	.0000	.0000	.0000	1.0000	50.0000	50.0000	.0000
50 *FLUORIT	5	9.0460	.0000	.0000	.0000	1.0000	50.0000	50.0000	.0000

TEMPERATUR....: 25.0000 GRAD CELSIUS
 IONENSTAERKE...: .0117 VAL/LITER
 ITERATIONEN...: 49

FORMEL	-LOG[Q],	F	ANTEIL BEI KOMPONENTE												
			1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
1 H	7.560	.908	.000	.000	.000	.000	.000	.000	.000	.000	.000	.000	.000	.000	.000
2 OH	6.346	.892	.000	.000	.000	.000	.000	.000	.000	.000	.000	.000	.000	.000	.000
3 CO3	5.216	.645	.000	.000	.002	.000	.000	.000	.000	.000	.000	.000	.000	.000	.000
4 SO4	3.171	.632	.000	.000	.000	.830	.000	.000	.000	.000	.000	.000	.000	.000	.000
5 CL	2.327	.891	.000	.000	.000	.000	1.000	.000	.000	.000	.000	.000	.000	.000	.000
6 NA	2.413	.896	.000	.000	.000	.000	.000	.998	.000	.000	.000	.000	.000	.000	.000
7 K	3.748	.891	.000	.000	.000	.000	.000	.000	.997	.000	.000	.000	.000	.000	.000
8 MG	3.352	.671	.000	.000	.000	.000	.000	.000	.000	.916	.000	.000	.000	.000	.000
9 CA	2.733	.657	.000	.000	.000	.000	.000	.000	.000	.000	.927	.000	.000	.000	.000
10 F	4.862	.892	.000	.000	.000	.000	.000	.000	.000	.000	.000	.967	.000	.000	.000
11 NO3	3.565	.891	.000	.000	.000	.000	.000	.000	.000	.000	.000	.000	.994	.000	.000
12 PO4	9.635	.366	.000	.000	.000	.000	.000	.000	.000	.000	.000	.000	.000	.000	.000
13 NH3	6.009	1.000	.000	.000	.000	.000	.000	.000	.000	.000	.000	.000	.000	.000	.020
14 H2O	1.745	1.000	1.000	1.000	.000	.000	.000	.000	.000	.000	.000	.000	.000	.000	.000
15 H2CO3	3.930	1.000	.000	.000	.047	.000	.000	.000	.000	.000	.000	.000	.000	.000	.000
16 HCO3	2.632	.896	.000	.000	.930	.000	.000	.000	.000	.000	.000	.000	.000	.000	.000
17 HSO4	8.936	.891	.000	.000	.000	.000	.000	.000	.000	.000	.000	.000	.000	.000	.000
18 HPO4	5.135	.639	.000	.000	.000	.000	.000	.000	.000	.000	.000	.000	.000	.554	.000
19 H2PO4	5.684	.896	.000	.000	.000	.000	.000	.000	.000	.000	.000	.000	.000	.156	.000
20 H3PO4	11.186	1.000	.000	.000	.000	.000	.000	.000	.000	.000	.000	.000	.000	.000	.000
21 NH4	4.316	.889	.000	.000	.000	.000	.000	.000	.000	.000	.000	.000	.000	.000	.980
22 HF	9.343	1.000	.000	.000	.000	.000	.000	.000	.000	.000	.000	.000	.000	.000	.000
23 MG(OH)	7.538	.891	.000	.000	.000	.000	.000	.000	.000	.000	.000	.000	.000	.000	.000
24 CA(OH)	7.865	.891	.000	.000	.000	.000	.000	.000	.000	.000	.000	.000	.000	.000	.000
25 NA(CO3)	6.550	.891	.000	.000	.000	.000	.000	.000	.000	.000	.000	.000	.000	.000	.000
26 MG(HCO3)	4.848	.891	.000	.000	.006	.000	.000	.000	.000	.029	.000	.000	.000	.000	.000
27 MG(CO3)	6.044	1.000	.000	.000	.000	.000	.000	.000	.000	.002	.000	.000	.000	.000	.000
28 CA(HCO3)	4.540	.891	.000	.000	.012	.000	.000	.000	.000	.000	.014	.000	.000	.000	.000
29 CA(CO3)	5.159	1.000	.000	.000	.003	.000	.000	.000	.000	.000	.003	.000	.000	.000	.000
30 NA(SO4)	5.059	.891	.000	.000	.000	.011	.000	.002	.000	.000	.000	.000	.000	.000	.000
31 K(SO4)	6.278	.891	.000	.000	.000	.001	.000	.000	.003	.000	.000	.000	.000	.000	.000
32 MG(SO4)	4.627	1.000	.000	.000	.000	.029	.000	.000	.000	.049	.000	.000	.000	.000	.000
33 CA(SO4)	3.977	1.000	.000	.000	.000	.130	.000	.000	.000	.000	.053	.000	.000	.000	.000
34 MG(F)	6.587	.891	.000	.000	.000	.000	.000	.000	.000	.001	.000	.018	.000	.000	.000
35 CA(F)	6.676	.891	.000	.000	.000	.000	.000	.000	.000	.000	.000	.015	.000	.000	.000
36 CA(NO3)	5.779	.891	.000	.000	.000	.000	.000	.000	.000	.000	.001	.000	.006	.000	.000
37 MG(H2PO4)	7.767	.891	.000	.000	.000	.000	.000	.000	.000	.000	.000	.000	.000	.001	.000
38 MG(HPO4)	5.744	1.000	.000	.000	.000	.000	.000	.000	.000	.004	.000	.000	.000	.136	.000
39 MG(PO4)	7.078	.891	.000	.000	.000	.000	.000	.000	.000	.000	.000	.000	.000	.006	.000
40 CA(H2PO4)	7.512	.891	.000	.000	.000	.000	.000	.000	.000	.000	.000	.000	.000	.002	.000
41 CA(HPO4)	5.804	1.000	.000	.000	.000	.000	.000	.000	.000	.000	.001	.000	.000	.119	.000
42 CA(PO4)	6.478	.891	.000	.000	.000	.000	.000	.000	.000	.000	.000	.000	.000	.025	.000
43 *BRUCIT	50.000	1.000	.000	.000	.000	.000	.000	.000	.000	.000	.000	.000	.000	.000	.000
44 *MAGNESIT	50.000	1.000	.000	.000	.000	.000	.000	.000	.000	.000	.000	.000	.000	.000	.000
45 *H-MAGNSIT	50.000	1.000	.000	.000	.000	.000	.000	.000	.000	.000	.000	.000	.000	.000	.000
46 *CALCIT	50.000	1.000	.000	.000	.000	.000	.000	.000	.000	.000	.000	.000	.000	.000	.000
47 *DOLOMIT	50.000	1.000	.000	.000	.000	.000	.000	.000	.000	.000	.000	.000	.000	.000	.000
48 *HUNTITE	50.000	1.000	.000	.000	.000	.000	.000	.000	.000	.000	.000	.000	.000	.000	.000
49 *GIPS	50.000	1.000	.000	.000	.000	.000	.000	.000	.000	.000	.000	.000	.000	.000	.000
50 *FLUORIT	50.000	1.000	.000	.000	.000	.000	.000	.000	.000	.000	.000	.000	.000	.000	.000

1 25 MULTITEMP KRWMS
EINGABE SPECIESNAMEN-MATRIX

□:

KRWMN

	I	Z	LOG K1R	ΔH1R	ΔCP1R	LOG K2R	ΔH2R	ΔCP2R	LOG K3R	ΔH3R	ΔCP3R	LOG K4R	ΔH4R	ISP	LAMBDAR	ΔHLR	ΔCPLR
1 H	2	1	.000	0	0	.000	0	0	.000	0	0	.000	0	9.0	2.544	2446	-32
2 OH	2	1	.000	0	0	.000	0	0	.000	0	0	.000	0	3.3	2.297	3661	-36
3 CO3	2	2	.000	0	0	.000	0	0	.000	0	0	.000	0	4.5	1.848	3867	-43
4 SO4	2	2	.000	0	0	.000	0	0	.000	0	0	.000	0	3.1	1.905	3762	-41
5 CL	2	1	.000	0	0	.000	0	0	.000	0	0	.000	0	3.0	1.883	3619	-31
6 NA	2	1	.000	0	0	.000	0	0	.000	0	0	.000	0	4.5	1.700	3846	-22
7 K	2	1	.000	0	0	.000	0	0	.000	0	0	.000	0	3.0	1.866	3469	-27
8 MG	2	2	.000	0	0	.000	0	0	.000	0	0	.000	0	7.8	1.718	4049	-30
9 CA	2	2	.000	0	0	.000	0	0	.000	0	0	.000	0	6.0	1.775	3912	-20
10 F	2	1	.000	0	0	.000	0	0	.000	0	0	.000	0	3.3	1.700	0	0
11 NO3	2	1	.000	0	0	.000	0	0	.000	0	0	.000	0	3.0	1.854	3368	-31
12 PO4	2	3	.000	0	0	.000	0	0	.000	0	0	.000	0	3.9	1.983	4159	-29
13 NH3	2	0	.000	0	0	.000	0	0	.000	0	0	.000	0	3.0	.000	0	0
14 H2O	4	0	15.742	-13528	48	.000	0	0	.000	0	0	.000	0	3.0	.000	0	0
15 H2CO3	4	0	16.681	-5814	154	.000	0	0	.000	0	0	.000	0	3.0	.000	0	0
16 HCO3	4	1	10.329	-3590	65	.000	0	0	.000	0	0	.000	0	4.5	1.657	3994	-38
17 HSO4	4	1	1.987	4910	0	.000	0	0	.000	0	0	.000	0	3.0	1.600	0	0
18 HPO4	4	2	12.345	-6060	-35	.000	0	0	.000	0	0	.000	0	3.9	1.772	4026	-36
19 H2PO4	4	1	19.544	-7017	23	.000	0	0	.000	0	0	.000	0	4.5	1.507	4124	-28
20 H3PO4	4	0	21.692	-5197	62	.000	0	0	.000	0	0	.000	0	3.0	.000	0	0
21 NH4	4	1	9.244	12450	0	.000	0	0	.000	0	0	.000	0	2.4	1.867	3564	-27
22 HF	4	0	3.170	3200	0	.000	0	0	.000	0	0	.000	0	3.0	.000	0	0
23 MG(OH)	4	1	2.332	2076	14	.000	0	0	.000	0	0	.000	0	3.0	1.900	0	0
24 CA(OH)	4	1	1.395	1843	117	.000	0	0	.000	0	0	.000	0	3.0	1.900	0	0
25 NA(CO3)	4	1	1.268	8911	0	.000	0	0	.000	0	0	.000	0	3.0	1.400	0	0
26 MG(HCO3)	4	1	11.636	-1827	96	.000	0	0	.000	0	0	.000	0	3.0	1.200	0	0
27 MG(CO3)	4	0	2.888	3199	131	.000	0	0	.000	0	0	.000	0	3.0	.000	0	0
28 CA(HCO3)	4	1	11.334	1931	145	.000	0	0	.000	0	0	.000	0	3.0	1.200	0	0
29 CA(CO3)	4	0	3.163	4596	130	.000	0	0	.000	0	0	.000	0	3.0	.000	0	0
30 NA(SO4)	4	1	.722	1139	0	.000	0	0	.000	0	0	.000	0	3.0	1.500	0	0
31 K(SO4)	4	1	.841	3254	-11	.000	0	0	.000	0	0	.000	0	3.0	1.500	0	0
32 MG(SO4)	4	0	2.269	4858	22	.000	0	0	.000	0	0	.000	0	3.0	.000	0	0
33 CA(SO4)	4	0	2.308	1939	54	.000	0	0	.000	0	0	.000	0	3.0	.000	0	0
34 MG(F)	4	1	1.800	4674	0	.000	0	0	.000	0	0	.000	0	3.0	1.400	0	0
35 CA(F)	4	1	1.100	3500	0	.000	0	0	.000	0	0	.000	0	3.0	1.400	0	0
36 CA(NO3)	4	1	.700	-6000	0	.000	0	0	.000	0	0	.000	0	3.0	1.500	0	0
37 MG(H2PO4)	4	1	20.984	-3570	-47	.000	0	0	.000	0	0	.000	0	3.0	1.100	0	0
38 MG(HPO4)	4	0	15.455	-2685	-5	.000	0	0	.000	0	0	.000	0	3.0	.000	0	0
39 MG(PO4)	4	1	6.470	3177	61	.000	0	0	.000	0	0	.000	0	3.0	1.600	0	0
40 CA(H2PO4)	4	1	20.629	-5339	-353	.000	0	0	.000	0	0	.000	0	3.0	1.100	0	0
41 CA(HPO4)	4	0	14.785	-1906	115	.000	0	0	.000	0	0	.000	0	3.0	.000	0	0
42 CA(PO4)	4	1	6.459	3100	0	.000	0	0	.000	0	0	.000	0	3.0	1.600	0	0
43 *BRUCIT	5	0	-11.204	850	0	.000	0	0	.000	0	0	.000	0	3.0	.000	0	0
44 *MAGNESIT	5	0	-8.029	-6169	0	.000	0	0	.000	0	0	.000	0	3.0	.000	0	0
45 *H-MAGNSIT	5	0	-36.762	-25520	0	.000	0	0	.000	0	0	.000	0	3.0	.000	0	0
46 *CALCIT	5	0	-8.316	-4886	-12	.000	0	0	.000	0	0	.000	0	3.0	.000	0	0
47 *DOLOMIT	5	0	-17.000	-9280	-224	.000	0	0	.000	0	0	.000	0	3.0	.000	0	0
48 *HUNTITE	5	0	-29.968	-25760	0	.000	0	0	.000	0	0	.000	0	3.0	.000	0	0
49 *GIPS	5	0	-4.611	-240	-62	.000	0	0	.000	0	0	.000	0	3.0	.000	0	0
50 *FLUORIT	5	0	-9.046	1530	0	.000	0	0	.000	0	0	.000	0	3.0	.000	0	0

KRWMN MULTISIT 0 25 MULTITEMP KRWMS													
NO SPECIE	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
	H	O	C	S	C	N	K	M	C	F	N	P	N
	H	O	O	L	A		G	A			O	O	H
			3	4							3	4	3

1 H	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1
2 OH	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	2
3 CO3	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	3
4 SO4	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	4
5 CL	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	5
6 NA	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	6
7 K	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	7
8 MG	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	8
9 CA	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	9
10 F	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	10
11 NO3	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	11
12 PO4	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	12
13 NH3	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	13
14 H2O	1	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	14
15 H2CO3	2	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	15
16 HCO3	1	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	16
17 HSO4	1	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	17
18 HPO4	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	18
19 H2PO4	2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	19
20 H3PO4	3	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	20
21 NH4	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	21
22 HF	1	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	22
23 MG(OH)	0	1	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	23
24 CA(OH)	0	1	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	24
25 NA(CO3)	0	0	1	0	0	1	0	0	0	0	0	0	25
26 MG(HCO3)	1	0	1	0	0	0	0	1	0	0	0	0	26
27 MG(CO3)	0	0	1	0	0	0	0	1	0	0	0	0	27
28 CA(HCO3)	1	0	1	0	0	0	0	0	1	0	0	0	28
29 CA(CO3)	0	0	1	0	0	0	0	0	1	0	0	0	29
30 NA(SO4)	0	0	0	1	0	1	0	0	0	0	0	0	30
31 K(SO4)	0	0	0	1	0	0	1	0	0	0	0	0	31
32 MG(SO4)	0	0	0	1	0	0	0	1	0	0	0	0	32
33 CA(SO4)	0	0	0	1	0	0	0	0	1	0	0	0	33
34 MG(F)	0	0	0	0	0	0	0	1	0	1	0	0	34
35 CA(F)	0	0	0	0	0	0	0	0	1	1	0	0	35
36 CA(NO3)	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	1	0	36
37 MG(H2PO4)	2	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	1	37
38 MG(HPO4)	1	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	1	38
39 MG(PO4)	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	1	39
40 CA(H2PO4)	2	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	1	40
41 CA(HPO4)	1	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	1	41
42 CA(PO4)	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	1	42
43 *BRUCIT	0	2	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	43
44 *MAGNESIT	0	0	1	0	0	0	0	1	0	0	0	0	44
45 *H-MAGNSIT	0	2	4	0	0	0	0	5	0	0	0	0	45
46 *CALCIT	0	0	1	0	0	0	0	0	1	0	0	0	46
47 *DOLOMIT	0	0	2	0	0	0	0	1	1	0	0	0	47
48 *HUNTITE	0	0	4	0	0	0	0	3	1	0	0	0	48
49 *GIPS	0	0	0	1	0	0	0	0	1	0	0	0	49
50 *FLUORIT	0	0	0	0	0	0	0	0	1	2	0	0	50
NO SPECIE	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13

1 4 0 0 MULTI4N NTAMN MULTIMAT (0 12 MULTITEMP NTAMS),NTAMC

TEMPERATUR....: 12.0000 GRAD CELSIUS
 IONENSTAERKE...: .0117 VAL/LITER
 ITERATIONEN...: 245

FORMEL	TYP	LOG(K1)	LOG(K2)	LOG(K3)	LOG(K4)	F	PCT	PQ	KAPPA
1 H	2	.0000	.0000	.0000	.0000	.9097	50.0000	7.7000	.0000
2 OH	2	.0000	.0000	.0000	.0000	.8943	1.7447	6.6704	.0000
3 CO3	2	.0000	.0000	.0000	.0000	.6502	2.6008	5.2102	.0000
4 SO4	2	.0000	.0000	.0000	.0000	.6378	3.0905	3.1622	.0000
5 CL	2	.0000	.0000	.0000	.0000	.8933	2.3270	2.3270	.0000
6 NA	2	.0000	.0000	.0000	.0000	.8980	2.4219	2.4228	.0000
7 K	2	.0000	.0000	.0000	.0000	.8933	3.7471	3.7481	.0000
8 MG	2	.0000	.0000	.0000	.0000	.6763	3.3141	3.3447	.0000
9 CA	2	.0000	.0000	.0000	.0000	.6626	2.6998	2.7286	.0000
10 F	2	.0000	.0000	.0000	.0000	.8943	4.8474	4.8583	.0000
11 NO3	2	.0000	.0000	.0000	.0000	.8933	3.5620	3.5663	.0000
12 PO4	2	.0000	.0000	.0000	.0000	.3728	4.8738	9.6506	.0000
13 NH3	2	.0000	.0000	.0000	.0000	1.0000	4.3068	6.2806	.0000
14 H2SIO4	2	.0000	.0000	.0000	.0000	.6502	4.1256	11.9205	.0000
15 CU	2	.0000	.0000	.0000	.0000	.6626	7.1041	8.5799	.0000
16 ZN	2	.0000	.0000	.0000	.0000	.6626	6.5144	6.6485	.0000
17 CD	2	.0000	.0000	.0000	.0000	.6544	8.7497	8.8901	.0000
18 PB	2	.0000	.0000	.0000	.0000	.6502	7.8393	9.2962	.0000
19 FE(III)	2	.0000	.0000	.0000	.0000	.4267	4.6331	18.2735	.0000
20 NI	2	.0000	.0000	.0000	.0000	.6626	6.8145	6.9711	.0000
21 NTA	2	.0000	.0000	.0000	.0000	.3961	7.2814	13.1773	.0000
22 CI	2	.0000	.0000	.0000	.0000	.3852	50.0000	50.0000	.0000
23 H2O	4	16.2047	.0000	.0000	.0000	1.0000	50.0000	1.7447	.0000
24 H2CO3	4	16.9094	.0000	.0000	.0000	1.0000	50.0000	3.9699	.0000
25 HCO3	4	10.4634	.0000	.0000	.0000	.8980	50.0000	2.6281	.0000
26 HPO4	4	12.5400	.0000	.0000	.0000	.6450	50.0000	5.0898	.0000
27 H2PO4	4	19.7837	.0000	.0000	.0000	.8980	50.0000	5.7309	.0000
28 H3PO4	4	21.8794	.0000	.0000	.0000	1.0000	50.0000	11.4230	.0000
29 HSO4	4	1.8228	.0000	.0000	.0000	.8965	50.0000	9.2283	.0000
30 NH4	4	9.6602	.0000	.0000	.0000	.8914	50.0000	4.3115	.0000
31 HF	4	3.0630	.0000	.0000	.0000	1.0000	50.0000	9.5849	.0000
32 H4SIO4	4	23.4615	.0000	.0000	.0000	1.0000	50.0000	4.1281	.0000
33 H3SIO4	4	13.4343	.0000	.0000	.0000	.8980	50.0000	6.3675	.0000
34 MG(OH)	4	2.2657	.0000	.0000	.0000	.8933	50.0000	7.9188	.0000
35 CA(OH)	4	1.3591	.0000	.0000	.0000	.8933	50.0000	8.2182	.0000
36 NA(CO3)	4	.9701	.0000	.0000	.0000	.8933	50.0000	6.8477	.0000
37 MG(HCO3)	4	11.7183	.0000	.0000	.0000	.8933	50.0000	4.8855	.0000
38 MG(CO3)	4	2.8099	.0000	.0000	.0000	1.0000	50.0000	6.1018	.0000
39 CA(HCO3)	4	11.3015	.0000	.0000	.0000	.8933	50.0000	4.6952	.0000
40 CA(CO3)	4	3.0380	.0000	.0000	.0000	1.0000	50.0000	5.2665	.0000
41 NA(SO4)	4	.6839	.0000	.0000	.0000	.8933	50.0000	5.0942	.0000

42	K(SO4)	4	.7298	.0000	.0000	.0000	.8933	50.0000	6.3758	.0000
43	MG(SO4)	4	2.1114	.0000	.0000	.0000	1.0000	50.0000	4.7607	.0000
44	CA(SO4)	4	2.2550	.0000	.0000	.0000	1.0000	50.0000	4.0099	.0000
45	MG(F)	4	1.6437	.0000	.0000	.0000	.8933	50.0000	6.7287	.0000
46	CA(F)	4	.9830	.0000	.0000	.0000	.8933	50.0000	6.7822	.0000
47	CA(NO3)	4	.9006	.0000	.0000	.0000	.8933	50.0000	5.5730	.0000
48	MG(H2PO4)	4	21.0930	.0000	.0000	.0000	.8933	50.0000	7.9339	.0000
49	MG(HPO4)	4	15.5437	.0000	.0000	.0000	1.0000	50.0000	5.7911	.0000
50	MG(PO4)	4	6.3771	.0000	.0000	.0000	.8933	50.0000	7.1676	.0000
51	CA(H2PO4)	4	20.7296	.0000	.0000	.0000	.8933	50.0000	7.6901	.0000
52	CA(HPO4)	4	14.8741	.0000	.0000	.0000	1.0000	50.0000	5.8535	.0000
53	CA(PO4)	4	6.3554	.0000	.0000	.0000	.8933	50.0000	6.5822	.0000
54	MG(H3SIO4)	4	14.6093	.0000	.0000	.0000	.8933	50.0000	8.7048	.0000
55	MG(H2SIO4)	4	5.5600	.0000	.0000	.0000	1.0000	50.0000	10.0620	.0000
56	CA(H3SIO4)	4	14.4543	.0000	.0000	.0000	.8933	50.0000	8.2526	.0000
57	CA(H2SIO4)	4	4.5900	.0000	.0000	.0000	1.0000	50.0000	10.4248	.0000
58	CU(OH)	4	6.3334	.0000	.0000	.0000	.8933	50.0000	9.0952	.0000
59	CU(OH)2	4	12.8000	.0000	.0000	.0000	1.0000	50.0000	9.3965	.0000
60	CU(CO3)	4	6.7500	.0000	.0000	.0000	1.0000	50.0000	7.4059	.0000
61	CU(CO3)2	4	9.9200	.0000	.0000	.0000	.6369	50.0000	9.4371	.0000
62	CU(SO4)	4	2.2631	.0000	.0000	.0000	1.0000	50.0000	9.8531	.0000
63	CU(CL)	4	.2663	.0000	.0000	.0000	.8933	50.0000	10.8195	.0000
64	CU(F)	4	1.1297	.0000	.0000	.0000	.8933	50.0000	12.4868	.0000
65	CU(NO3)	4	.7072	.0000	.0000	.0000	.8933	50.0000	11.6178	.0000
66	CU(HPO4)	4	15.7476	.0000	.0000	.0000	1.0000	50.0000	10.8314	.0000
67	CU(NH3)	4	4.2072	.0000	.0000	.0000	.6369	50.0000	10.6361	.0000
68	ZN(OH)	4	5.0334	.0000	.0000	.0000	.8933	50.0000	8.4638	.0000
69	ZN(OH)2	4	11.1000	.0000	.0000	.0000	1.0000	50.0000	9.1651	.0000
70	ZN(CO3)	4	5.0000	.0000	.0000	.0000	1.0000	50.0000	7.2245	.0000
71	ZN(SO4)	4	2.2199	.0000	.0000	.0000	1.0000	50.0000	7.9650	.0000
72	ZN(CL)	4	.3865	.0000	.0000	.0000	.8933	50.0000	8.7678	.0000
73	ZN(F)	4	1.0230	.0000	.0000	.0000	.8933	50.0000	10.6622	.0000
74	ZN(NO3)	4	.5872	.0000	.0000	.0000	.8933	50.0000	9.8064	.0000
75	ZN(HPO4)	4	15.8476	.0000	.0000	.0000	1.0000	50.0000	8.7999	.0000
76	ZN(NH3)	4	2.2969	.0000	.0000	.0000	.6369	50.0000	10.6150	.0000
77	CD(OH)	4	3.9334	.0000	.0000	.0000	.8933	50.0000	11.8107	.0000
78	CD(OH)2	4	7.7000	.0000	.0000	.0000	1.0000	50.0000	14.8120	.0000
79	CD(CO3)	4	4.0000	.0000	.0000	.0000	1.0000	50.0000	10.4714	.0000
80	CD(SO4)	4	2.3831	.0000	.0000	.0000	1.0000	50.0000	10.0486	.0000
81	CD(CL)	4	1.9599	.0000	.0000	.0000	.8933	50.0000	9.4413	.0000
82	CD(F)	4	.3597	.0000	.0000	.0000	.8933	50.0000	13.5723	.0000
83	CD(NO3)	4	.6338	.0000	.0000	.0000	.8933	50.0000	12.0066	.0000
84	CD(NH3)	4	2.6670	.0000	.0000	.0000	.6369	50.0000	12.4918	.0000
85	PB(OH)	4	6.3334	.0000	.0000	.0000	.8933	50.0000	9.8196	.0000
86	PB(OH)2	4	10.9000	.0000	.0000	.0000	1.0000	50.0000	12.0210	.0000
87	PB(CO3)	4	7.0000	.0000	.0000	.0000	1.0000	50.0000	7.8803	.0000
88	PB(SO4)	4	2.6999	.0000	.0000	.0000	1.0000	50.0000	10.1408	.0000
89	PB(CL)	4	1.4429	.0000	.0000	.0000	.8933	50.0000	10.3673	.0000
90	PB(F)	4	.6997	.0000	.0000	.0000	.8933	50.0000	13.6413	.0000

91	PB(NO3)	4	1.1301	.0000	.0000	.0000	.8933	50.0000	11.9194	.0000
92	PB(HPO4)	4	15.6476	.0000	.0000	.0000	1.0000	50.0000	11.6558	.0000
93	FE(OH)	4	11.8769	.0000	.0000	.0000	.6369	50.0000	13.2894	.0000
94	FE(OH)2	4	22.3000	.0000	.0000	.0000	.8933	50.0000	9.7321	.0000
95	FE(OH)4	4	34.4000	.0000	.0000	.0000	.8933	50.0000	11.0700	.0000
96	FE(NO3)	4	1.3009	.0000	.0000	.0000	.6369	50.0000	20.7617	.0000
97	FE(HPO4)	4	21.4976	.0000	.0000	.0000	.8933	50.0000	14.9170	.0000
98	FE(H2PO4)	4	23.2486	.0000	.0000	.0000	.6369	50.0000	20.7601	.0000
99	FE(SO4)	4	3.8394	.0000	.0000	.0000	.8933	50.0000	18.1125	.0000
100	FE(F)	4	5.9231	.0000	.0000	.0000	.6369	50.0000	17.4311	.0000
101	FE(CL)	4	1.2928	.0000	.0000	.0000	.6369	50.0000	19.5306	.0000
102	FE(CL)2	4	2.1300	.0000	.0000	.0000	.8933	50.0000	21.2163	.0000
103	NI(OH)	4	4.1334	.0000	.0000	.0000	.8933	50.0000	9.6864	.0000
104	NI(OH)2	4	8.0000	.0000	.0000	.0000	1.0000	50.0000	12.5877	.0000
105	NI(CO3)	4	5.0000	.0000	.0000	.0000	1.0000	50.0000	7.5471	.0000
106	NI(SO4)	4	2.2698	.0000	.0000	.0000	1.0000	50.0000	8.2376	.0000
107	NI(F)	4	.3997	.0000	.0000	.0000	.8933	50.0000	11.6080	.0000
108	NI(NO3)	4	.6172	.0000	.0000	.0000	.8933	50.0000	10.0990	.0000
109	NI(HPO4)	4	2.2826	.0000	.0000	.0000	1.0000	50.0000	22.6875	.0000
110	NI(NH3)	4	2.8537	.0000	.0000	.0000	.6369	50.0000	10.3808	.0000
111	HNTA	4	10.4287	.0000	.0000	.0000	.6626	50.0000	10.7131	.0000
112	H2NTA	4	13.3714	.0000	.0000	.0000	.8980	50.0000	15.6436	.0000
113	H3NTA	4	15.0235	.0000	.0000	.0000	1.0000	50.0000	21.7793	.0000
114	CA(NTA)	4	7.6397	.0000	.0000	.0000	.8933	50.0000	8.7982	.0000
115	CA(NTA)2	4	9.2508	.0000	.0000	.0000	.1645	50.0000	20.0318	.0000
116	CA(HNTA)	4	13.4807	.0000	.0000	.0000	1.0000	50.0000	10.7473	.0000
117	MG(NTA)	4	6.4162	.0000	.0000	.0000	.8933	50.0000	10.6289	.0000
118	CU(NTA)	4	14.8335	.0000	.0000	.0000	.8933	50.0000	7.4557	.0000
119	CU(NTA)2	4	17.9475	.0000	.0000	.0000	.1645	50.0000	17.1864	.0000
120	CU(HNTA)	4	14.6107	.0000	.0000	.0000	1.0000	50.0000	15.4686	.0000
121	ZN(NTA)	4	11.8601	.0000	.0000	.0000	.8933	50.0000	8.4977	.0000
122	ZN(NTA)2	4	14.5904	.0000	.0000	.0000	.1645	50.0000	18.6122	.0000
123	ZN(HNTA)	4	14.6707	.0000	.0000	.0000	1.0000	50.0000	13.4772	.0000
124	CD(NTA)	4	11.1137	.0000	.0000	.0000	.8933	50.0000	11.4910	.0000
125	CD(NTA)2	4	14.9542	.0000	.0000	.0000	.1645	50.0000	20.4952	.0000
126	CD(HNTA)	4	14.5007	.0000	.0000	.0000	1.0000	50.0000	15.8941	.0000
127	PB(NTA)	4	13.7370	.0000	.0000	.0000	.8933	50.0000	9.2766	.0000
128	PB(HNTA)	4	15.1907	.0000	.0000	.0000	1.0000	50.0000	15.6130	.0000
129	FE(NTA)	4	17.4030	.0000	.0000	.0000	1.0000	50.0000	14.8198	.0000
130	FE(NTA)2	4	27.1794	.0000	.0000	.0000	.3623	50.0000	18.1821	.0000
131	FE(N)(OH)	4	27.4200	.0000	.0000	.0000	.8933	50.0000	11.4728	.0000
132	FE(N)(OH)2	4	33.4000	.0000	.0000	.0000	.6369	50.0000	12.0647	.0000
133	NI(NTA)	4	12.7569	.0000	.0000	.0000	.8933	50.0000	7.9235	.0000
134	NI(NTA)2	4	16.8208	.0000	.0000	.0000	.1645	50.0000	16.7043	.0000
135	FE(OH)3	4	28.4000	.0000	.0000	.0000	1.0000	50.0000	10.4000	.0000
136	*FE(OH)3	5	38.8000	.0000	.0000	.0000	1.0000	50.0000	4.6331	.0000

9. Tabellenanhang

Die Tabellen A1 - A76 geben die Meßergebnisse der Leitfähigkeitsbestimmungen von Einzelsalzen wieder.

A 1 - A 7	: NaHCO ₃
A 8 - A14	: Na ₂ CO ₃
A15 - A21	: KH ₂ PO ₄
A22 - A28	: K ₂ HPO ₄
A29 - A35	: Na ₂ SO ₄
A36 - A42	: Pb(NO ₃) ₂
A43 - A49	: MgCl ₂ · 6H ₂ O
A50 - A56	: H ₃ NTA
A57 - A63	: Na ₂ HNTA
A64 - A70	: Na ₃ NTA
A71 - A76	: Na(PbNTA)

Tabelle A1 : Spezifische Leitfähigkeit κ von NaHCO_3 bei verschiedenen Konzentrationen, 5°C

$C/\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$	$\kappa/\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$	$\kappa_{\text{korr.}}/\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$
0,01002	0,533	0,533
0,01002	0,534	0,533
0,00801	0,431	0,431
0,00801	0,431	0,430
0,00701	0,379	0,379
0,00701	0,379	0,378
0,00501	0,273	0,273
0,00501	0,273	0,272
0,00400	0,219	0,219
0,00400	0,220	0,219

Tabelle A2 : Spezifische Leitfähigkeit κ von NaHCO_3 bei verschiedenen Konzentrationen, 10°C

$C/\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$	$\kappa/\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$	$\kappa_{\text{korr.}}/\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$
0,01001	0,616	0,615
0,01001	0,616	0,615
0,00801	0,497	0,496
0,00801	0,496	0,495
0,00701	0,437	0,436
0,00701	0,436	0,435
0,00501	0,315	0,314
0,00501	0,315	0,314
0,00400	0,253	0,252
0,00400	0,254	0,253

Tabelle A 3 : Spezifische Leitfähigkeit κ von NaHCO_3 bei verschiedenen Konzentrationen, 15°C

$C/\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$	$\kappa/\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$	$\kappa_{\text{korr.}}/\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$
0,01001	0,701	0,700
0,01001	0,702	0,701
0,00801	0,567	0,566
0,00801	0,566	0,565
0,00701	0,498	0,497
0,00701	0,498	0,497
0,00501	0,360	0,359
0,00501	0,359	0,358
0,00400	0,288	0,287
0,00400	0,289	0,288

Tabelle A 4 : Spezifische Leitfähigkeit κ von NaHCO_3 bei verschiedenen Konzentrationen, 18°C

$C/\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$	$\kappa/\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$	$\kappa_{\text{korr.}}/\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$
0,01000	0,755	0,754
0,01000	0,756	0,755
0,00800	0,611	0,610
0,00800	0,609	0,608
0,00700	0,536	0,535
0,00700	0,536	0,535
0,00500	0,387	0,386
0,00500	0,387	0,386
0,00400	0,311	0,310
0,00400	0,312	0,311

Tabelle A 5 : Spezifische Leitfähigkeit κ von NaHCO_3 bei verschiedenen Konzentrationen, 20°C

$C/\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$	$\kappa/\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$	$\kappa_{\text{korr.}}/\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$
0,01000	0,792	0,791
0,01000	0,793	0,792
0,00800	0,640	0,639
0,00800	0,639	0,638
0,00700	0,562	0,561
0,00700	0,562	0,561
0,00500	0,406	0,405
0,00500	0,406	0,405
0,00400	0,326	0,325
0,00400	0,327	0,326

Tabelle A 6 : Spezifische Leitfähigkeit κ von NaHCO_3 bei verschiedenen Konzentrationen, 25°C

$C/\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$	$\kappa/\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$	$\kappa_{\text{korr.}}/\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$
0,00999	0,886	0,885
0,00999	0,888	0,887
0,00799	0,717	0,716
0,00799	0,715	0,714
0,00699	0,629	0,628
0,00699	0,629	0,628
0,00499	0,455	0,454
0,00499	0,455	0,454
0,00400	0,365	0,364
0,00400	0,366	0,365

Tabelle A7 : Spezifische Leitfähigkeit κ von NaHCO_3 bei verschiedenen Konzentrationen, 30°C

$C/\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$	$\kappa/\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$	$\kappa_{\text{korr.}}/\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$
0,00997	0,985	0,984
0,00997	0,987	0,986
0,00798	0,797	0,796
0,00798	0,796	0,795
0,00698	0,700	0,699
0,00698	0,700	0,699
0,00499	0,506	0,505
0,00499	0,506	0,505
0,00399	0,406	0,405
0,00399	0,407	0,406

Tabelle A8 : Spezifische Leitfähigkeit κ von Na_2CO_3 bei verschiedenen Konzentrationen, 5°C

$C/\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$	$\kappa/\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$	$\kappa \text{ korr.}/\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$
0,00501	661	660
0,00501	662	661
0,00100	149,4	148,8
0,00100	149,6	149,0
0,00050	77,4	76,8
0,00050	77,2	76,6
0,00010	16,60	16,17
0,00010	16,67	16,10
0,00005	8,26	7,83
0,00005	8,19	7,62

Tabelle A9 : Spezifische Leitfähigkeit κ von Na_2CO_3 bei verschiedenen Konzentrationen, 10°C

$C/\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$	$\kappa/\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$	$\kappa \text{ korr.}/\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$
0,00501	766	765
0,00501	766	765
0,00100	174,4	173,6
0,00100	174,4	173,7
0,00050	89,5	88,7
0,00050	90,4	89,7
0,00010	19,32	18,79
0,00010	19,44	18,76
0,00005	9,59	9,06
0,00005	9,53	8,85

Tabelle A10: Spezifische Leitfähigkeit κ von Na_2CO_3 bei verschiedenen Konzentrationen, 15°C

$C/\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$	$\kappa/\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$	$\kappa_{\text{korr.}}/\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$
0,00500	880	879
0,00500	882	881
0,00100	201	200
0,00100	201	200
0,00050	103,0	102,0
0,00050	103,9	103,1
0,00010	22,0	21,4
0,00010	22,1	21,3
0,00005	10,88	10,25
0,00005	10,80	10,00

Tabelle A11: Spezifische Leitfähigkeit κ von Na_2CO_3 bei verschiedenen Konzentrationen, 18°C

$C/\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$	$\kappa/\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$	$\kappa_{\text{korr.}}/\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$
0,00500	952	951
0,00500	954	953
0,00100	218	217
0,00100	217	216
0,00050	111,5	110,4
0,00050	112,7	111,8
0,00010	23,8	23,1
0,00010	23,9	23,0
0,00005	11,67	10,97
0,00005	11,60	10,70

Tabelle A12: Spezifische Leitfähigkeit κ von Na_2CO_3 bei verschiedenen Konzentrationen, 20°C

$C/\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$	$\kappa/\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$	$\kappa_{\text{korr.}}/\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$
0,00500	1000	999
0,00500	1005	1004
0,00100	229	228
0,00100	229	228
0,00050	117,3	116,2
0,00050	118,6	117,6
0,00010	24,9	24,2
0,00010	25,1	24,1
0,00005	12,18	11,43
0,00005	12,09	11,14

Tabelle A13: Spezifische Leitfähigkeit κ von Na_2CO_3 bei verschiedenen Konzentrationen, 25°C

$C/\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$	$\kappa/\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$	$\kappa_{\text{korr.}}/\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$
0,00499	1127	1126
0,00499	1131	1130
0,00100	259	258
0,00100	259	258
0,00050	132,4	131,1
0,00050	133,8	132,7
0,00010	27,9	27,0
0,00010	28,0	26,9
0,00005	13,27	12,41
0,00005	13,37	12,28

Tabelle A14: Spezifische Leitfähigkeit κ von Na_2CO_3 bei verschiedenen Konzentrationen, 30°C

$C/\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$	$\kappa/\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$	$\kappa_{\text{korr.}}/\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$
0,00499	1261	1260
0,00499	1266	1265
0,00100	290	289
0,00100	290	289
0,00050	148,4	147,0
0,00050	150,0	148,8
0,00010	30,9	29,9
0,00010	31,0	29,8
0,00005	14,52	13,56
0,00005	14,71	13,48

Tabelle A15: Spezifische Leitfähigkeit κ von KH_2PO_4 bei verschiedenen Konzentrationen, 5°C

$C/\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$	$\kappa / \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$	$\kappa \text{ korr.}/\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$
0,00200	131,7	131,3
0,00200	130,5	130,0
0,00100	66,6	66,2
0,00100	66,6	66,1
0,00025	17,52	17,12
0,00025	17,60	17,11
0,00020	14,12	13,72
0,00020	14,12	13,63
0,000125	9,07	8,67
0,000125	9,08	8,59
0,00010	7,36	6,96
0,00010	7,40	6,91

Tabelle A 16: Spezifische Leitfähigkeit κ von KH_2PO_4 bei verschiedenen Konzentrationen, 10°C

$C/\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$	$\kappa / \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$	$\kappa \text{ korr.}/\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$
0,00200	150,4	149,9
0,00200	148,9	148,3
0,00100	76,1	75,6
0,00100	76,2	75,6
0,00025	20,0	19,5
0,00025	20,1	19,5
0,00020	16,18	15,68
0,00020	16,18	15,57
0,000125	10,42	9,92
0,000125	10,43	9,82
0,00010	8,47	7,97
0,00010	8,49	7,88

Tabelle A17: Spezifische Leitfähigkeit κ von KH_2PO_4 bei verschiedenen Konzentrationen, 15°C

$C/\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$	$\kappa / \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$	$\kappa \text{ korr.}/\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$
0,00200	170,2	169,6
0,00200	168,5	167,8
0,00100	86,1	85,5
0,00100	86,1	85,4
0,00025	22,6	22,0
0,00025	22,7	22,0
0,00020	18,32	17,72
0,00020	18,32	17,59
0,000125	11,79	11,19
0,000125	11,78	11,05
0,00010	9,58	8,98
0,00010	9,62	8,89

Tabelle A18: Spezifische Leitfähigkeit κ von KH_2PO_4 bei verschiedenen Konzentrationen, 18°C

$C/\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$	$\kappa / \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$	$\kappa \text{ korr.}/\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$
0,00200	182,5	181,8
0,00200	180,7	179,9
0,00100	92,4	91,7
0,00100	92,3	91,5
0,00025	24,2	23,5
0,00025	24,4	23,6
0,00020	19,66	18,98
0,00020	19,66	18,85
0,000125	12,64	11,96
0,000125	12,64	11,83
0,00010	10,28	9,60
0,00010	10,32	9,51

Tabelle A19: Spezifische Leitfähigkeit κ von KH_2PO_4 bei verschiedenen Konzentrationen, 20°C

$C/\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$	$\kappa / \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$	$\kappa \text{ korr.}/\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$
0,00200	190,9	190,2
0,00200	188,8	187,9
0,00100	96,6	95,9
0,00100	96,5	95,6
0,00025	25,4	24,7
0,00025	25,5	24,6
0,00020	20,6	19,9
0,00020	20,5	19,6
0,000125	13,23	12,50
0,000125	13,23	12,37
0,00010	10,76	10,03
0,00010	10,80	9,94

Tabelle A 20: Spezifische Leitfähigkeit κ von KH_2PO_4 bei verschiedenen Konzentrationen, 25°C

$C/\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$	$\kappa / \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$	$\kappa \text{ korr.}/\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$
0,00200	213	212
0,00200	210	209
0,00100	107,4	106,6
0,00100	107,3	106,3
0,00025	28,2	27,4
0,00025	28,4	27,4
0,00020	22,8	22,0
0,00020	22,8	21,8
0,000125	14,72	13,87
0,000125	14,72	13,75
0,00010	11,98	11,13
0,00010	12,02	11,05

Tabelle A 21: Spezifische Leitfähigkeit κ von KH_2PO_4 bei verschiedenen Konzentrationen, 30°C

$C/\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$	$\kappa/\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$	$\kappa_{\text{korr.}}/\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$
0,00200	235	234
0,00200	232	231
0,00100	118,5	117,5
0,00100	118,3	117,2
0,00025	31,1	30,1
0,00025	31,3	30,2
0,00020	25,2	24,2
0,00020	25,2	24,1
0,000125	16,25	15,29
0,000125	16,26	15,18
0,00010	13,23	12,27
0,00010	13,29	12,20

Tabelle A22: Spezifische Leitfähigkeit κ von K_2HPO_4 bei verschiedenen Konzentrationen, $5^\circ C$

$C/mol \cdot l^{-1}$	$\kappa / \mu S \cdot cm^{-1}$	$\kappa \text{ korr.} / \mu S \cdot cm^{-1}$
0,00100	153,8	153,3
0,00100	153,5	153,0
0,00050	78,2	77,7
0,00050	78,2	77,7
0,000125	19,88	19,41
0,000125	19,86	19,32
0,00010	15,91	15,44
0,00010	15,73	15,19
0,0000625	9,98	9,51
0,0000625	9,96	9,42
0,00005	7,85	7,37
0,00005	8,01	7,47

Tabelle A23: Spezifische Leitfähigkeit κ von K_2HPO_4 bei verschiedenen Konzentrationen, $10^\circ C$

$C/mol \cdot l^{-1}$	$\kappa / \mu S \cdot cm^{-1}$	$\kappa \text{ korr.} / \mu S \cdot cm^{-1}$
0,00100	176,3	175,7
0,00100	176,1	175,5
0,00050	89,6	89,0
0,00050	89,7	89,0
0,000125	22,7	22,1
0,000125	22,7	22,0
0,00010	18,25	17,67
0,00010	18,02	17,37
0,0000625	11,42	10,84
0,0000625	11,42	10,77
0,00005	9,00	8,42
0,00005	9,17	8,52

Tabelle A24: Spezifische Leitfähigkeit κ von K_2HPO_4 bei verschiedenen Konzentrationen, $15^\circ C$

$C/mol \cdot l^{-1}$	$\kappa / \mu S \cdot cm^{-1}$	$\kappa \text{ korr.} / \mu S \cdot cm^{-1}$
0,00100	200	199
0,00100	199,9	199,1
0,00050	101,7	101,0
0,00050	101,7	100,9
0,000125	25,7	25,0
0,000125	25,7	24,9
0,00010	20,6	19,9
0,00010	20,4	19,6
0,0000625	12,90	12,21
0,0000625	12,92	12,15
0,00005	10,18	9,49
0,00005	10,37	9,60

Tabelle A25: Spezifische Leitfähigkeit κ von K_2HPO_4 bei verschiedenen Konzentrationen, $18^\circ C$

$C/mol \cdot l^{-1}$	$\kappa / \mu S \cdot cm^{-1}$	$\kappa \text{ korr.} / \mu S \cdot cm^{-1}$
0,00100	215	214
0,00100	215	214
0,00050	109,1	108,3
0,00050	109,1	108,3
0,000125	27,6	26,8
0,000125	27,6	26,8
0,00010	22,1	21,3
0,00010	21,9	21,1
0,0000625	13,82	13,06
0,0000625	13,84	13,00
0,00005	10,90	10,14
0,00005	11,11	10,27

Tabelle A26: Spezifische Leitfähigkeit κ von K_2HPO_4 bei verschiedenen Konzentrationen, $20^\circ C$

$C/mol \cdot l^{-1}$	$\kappa / \mu S \cdot cm^{-1}$	$\kappa \text{ korr.} / \mu S \cdot cm^{-1}$
0,00100	225	224
0,00100	224	223
0,00050	114,2	113,4
0,00050	114,2	113,3
0,000125	28,9	28,1
0,000125	28,8	27,9
0,00010	23,1	22,3
0,00010	22,8	21,9
0,0000625	14,44	13,63
0,0000625	14,46	13,57
0,00005	11,39	10,58
0,00005	11,62	10,73

Tabelle A27: Spezifische Leitfähigkeit κ von K_2HPO_4 bei verschiedenen Konzentrationen, $25^\circ C$

$C/mol \cdot l^{-1}$	$\kappa / \mu S \cdot cm^{-1}$	$\kappa \text{ korr.} / \mu S \cdot cm^{-1}$
0,00100	251	250
0,00100	250	249
0,00050	127,2	126,3
0,00050	127,2	126,2
0,000125	32,1	31,2
0,000125	32,1	31,1
0,00010	25,8	24,9
0,00010	25,4	24,4
0,0000625	16,04	15,12
0,0000625	16,07	15,06
0,00005	12,65	11,72
0,00005	12,90	11,89

Tabelle A28: Spezifische Leitfähigkeit κ von K_2HPO_4 bei verschiedenen Konzentrationen, $30^\circ C$

$C/mol \cdot l^{-1}$	$\kappa / \mu S \cdot cm^{-1}$	$\kappa \text{ korrr.} / \mu S \cdot cm^{-1}$
0,00100	277	276
0,00100	277	276
0,00050	140,8	139,8
0,00050	140,8	139,7
0,000125	35,5	34,5
0,000125	35,5	34,4
0,00010	28,5	27,5
0,00010	28,1	27,0
0,0000625	17,71	16,68
0,0000625	17,75	16,62
0,00005	13,94	12,90
0,00005	14,22	13,09

Tabelle A29: Spezifische Leitfähigkeit κ von Na_2SO_4 bei verschiedenen Konzentrationen, 5°C

$C/\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$	$\kappa/\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$	$\kappa_{\text{korr.}}/\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$
0,00501	683	682
0,00501	682	681
0,00100	147,4	146,9
0,00100	147,5	146,9
0,00050	75,2	74,7
0,00050	75,4	74,8
0,00010	15,96	15,47
0,00010	16,04	15,43
0,00005	8,30	7,81
0,00005	8,51	7,88

Tabelle A30: Spezifische Leitfähigkeit κ von Na_2SO_4 bei verschiedenen Konzentrationen, 10°C

$C/\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$	$\kappa/\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$	$\kappa_{\text{korr.}}/\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$
0,00501	783	782
0,00501	783	782
0,00100	169,3	168,7
0,00100	169,4	168,7
0,00050	86,7	86,1
0,00050	86,7	86,0
0,00010	18,40	17,79
0,00010	18,50	17,77
0,00005	9,60	9,02
0,00005	9,89	9,05

Tabelle A 31: Spezifische Leitfähigkeit κ von Na_2SO_4 bei verschiedenen Konzentrationen, 15°C

$C/\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$	$\kappa/\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$	$\kappa \text{ korr.}/\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$
0,00500	893	892
0,00500	892	891
0,00100	192,3	191,6
0,00100	192,4	191,4
0,00050	98,6	97,9
0,00050	98,7	97,8
0,00010	20,9	20,2
0,00010	21,1	20,2
0,00005	10,92	10,24
0,00005	11,30	10,32

Tabelle A 32: Spezifische Leitfähigkeit κ von Na_2SO_4 bei verschiedenen Konzentrationen, 18°C

$C/\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$	$\kappa/\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$	$\kappa \text{ korr.}/\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$
0,00500	960	959
0,00500	959	958
0,00100	207	206
0,00100	208	207
0,00050	106,0	105,2
0,00050	106,3	105,4
0,00010	22,5	21,7
0,00010	22,7	21,8
0,00005	11,78	11,04
0,00005	12,15	11,08

Tabelle A 33: Spezifische Leitfähigkeit κ von Na_2SO_4 bei verschiedenen Konzentrationen, 20°C

$C/\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$	$\kappa/\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$	$\kappa_{\text{korr.}}/\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$
0,00500	1006	1005
0,00500	1006	1005
0,00100	217	216
0,00100	218	217
0,00050	111,0	110,2
0,00050	111,3	110,3
0,00010	23,6	22,8
0,00010	23,8	22,8
0,00005	12,35	11,54
0,00005	12,74	11,62

Tabelle A 34: Spezifische Leitfähigkeit κ von Na_2SO_4 bei verschiedenen Konzentrationen, 25°C

$C/\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$	$\kappa/\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$	$\kappa_{\text{korr.}}/\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$
0,00499	1123	1122
0,00499	1122	1121
0,00100	242	241
0,00100	244	243
0,00050	124,1	123,1
0,00050	124,5	123,4
0,00010	26,4	25,4
0,00010	26,6	25,5
0,00005	13,83	12,90
0,00005	14,24	12,98

Tabelle A35: Spezifische Leitfähigkeit κ von Na_2SO_4 bei verschiedenen Konzentrationen, 30°C

$c/\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$	$\kappa/\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$	$\kappa_{\text{korr.}}/\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$
0,00499	1244	1243
0,00499	1244	1243
0,00100	268	267
0,00100	269	268
0,00050	137,7	136,6
0,00050	138,2	136,9
0,00010	29,3	28,2
0,00010	29,5	28,2
0,00005	15,35	14,30
0,00005	15,79	14,39

Tabelle A36: Spezifische Leitfähigkeit κ von $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ bei verschiedenen Konzentrationen, 5°C

$C/\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$	$\kappa / \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$	$\kappa_{\text{korr.}} / \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$
0,00100	166,0	165,5
0,00100	166,1	165,5
0,00050	84,7	84,2
0,00050	84,8	84,2
0,000125	22,3	21,9
0,000125	22,1	21,5
0,0000625	11,36	10,92
0,0000625	11,48	10,92

Tabelle A 37: Spezifische Leitfähigkeit κ von $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ bei verschiedenen Konzentrationen, 10°C

$C/\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$	$\kappa / \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$	$\kappa_{\text{korr.}} / \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$
0,00100	189,5	188,9
0,00100	189,5	188,8
0,00050	96,9	96,3
0,00050	97,0	96,3
0,000125	25,5	25,0
0,000125	25,2	24,5
0,0000625	12,99	12,46
0,0000625	13,15	12,46

Tabelle A 38: Spezifische Leitfähigkeit κ von $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ bei verschiedenen Konzentrationen, 15°C

$C/\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$	$\kappa/\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$	$\kappa_{\text{korr.}}/\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$
0,00100	214	213
0,00100	214	213
0,00050	109,5	108,8
0,00050	109,6	108,8
0,000125	28,8	28,2
0,000125	28,5	27,7
0,0000625	14,68	14,05
0,0000625	14,88	14,06

Tabelle A 39: Spezifische Leitfähigkeit κ von $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ bei verschiedenen Konzentrationen, 18°C

$C/\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$	$\kappa/\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$	$\kappa_{\text{korr.}}/\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$
0,00100	229	228
0,00100	229	228
0,00050	117,3	116,6
0,00050	117,5	116,6
0,000125	30,9	30,2
0,000125	30,5	29,6
0,0000625	15,73	15,03
0,0000625	15,93	15,03

Tabelle A40: Spezifische Leitfähigkeit κ von $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ bei verschiedenen Konzentrationen, 20°C

$C/\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$	$\kappa/\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$	$\kappa_{\text{korr.}}/\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$
0,00100	239	238
0,00100	239	238
0,00050	122,6	121,8
0,00050	122,7	121,7
0,000125	32,3	31,6
0,000125	31,9	30,9
0,0000625	16,44	15,70
0,0000625	16,65	15,70

Tabelle A41: Spezifische Leitfähigkeit κ von $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ bei verschiedenen Konzentrationen, 25°C

$C/\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$	$\kappa/\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$	$\kappa_{\text{korr.}}/\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$
0,00100	266	265
0,00100	265	264
0,00050	136,1	135,2
0,00050	136,2	135,1
0,000125	35,8	35,0
0,000125	35,5	34,4
0,0000625	18,26	17,41
0,0000625	18,49	17,41

Tabelle A42: Spezifische Leitfähigkeit κ von $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ bei verschiedenen Konzentrationen, 30°C

$C/\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$	$\kappa/\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$	$\kappa_{\text{korr.}}/\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$
0,00100	293	292
0,00100	293	292
0,00050	150,1	149,1
0,00050	150,3	149,1
0,000125	39,6	38,6
0,000125	39,1	37,9
0,0000625	20,1	19,1
0,0000625	20,3	19,1

Tabelle A43: Spezifische Leitfähigkeit κ von $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ bei verschiedenen Konzentrationen, 5°C

$C/\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$	$\kappa / \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$	$\kappa \text{ korr.}/\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$
0,00095	142,5	141,9
0,00048	72,9	72,3
0,00012	19,05	18,50
0,00010	15,23	14,68
0,00006	9,74	9,19

Tabelle A44: Spezifische Leitfähigkeit κ von $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ bei verschiedenen Konzentrationen, 10°C

$C/\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$	$\kappa / \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$	$\kappa \text{ korr.}/\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$
0,00095	163,5	162,8
0,00048	83,6	82,9
0,00012	21,8	21,1
0,00010	17,52	16,86
0,00006	11,24	10,58

Tabelle A45: Spezifische Leitfähigkeit κ von $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ bei verschiedenen Konzentrationen, 15°C

$C/\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$	$\kappa/\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$	$\kappa_{\text{korr.}}/\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$
0,00095	186,1	185,3
0,00048	95,0	94,2
0,00012	24,8	24,0
0,00010	19,96	19,18
0,00006	12,80	12,02

Tabelle A46: Spezifische Leitfähigkeit κ von $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ bei verschiedenen Konzentrationen, 18°C

$C/\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$	$\kappa/\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$	$\kappa_{\text{korr.}}/\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$
0,00095	200	199
0,00048	102,3	101,5
0,00012	26,7	25,9
0,00010	21,4	20,6
0,00006	13,78	12,93

Tabelle A 47: Spezifische Leitfähigkeit κ von $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ bei verschiedenen Konzentrationen, 20°C

$C/\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$	$\kappa / \mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$	$\kappa \text{ korr.} / \mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$
0,00095	210	209
0,00048	107,1	106,2
0,00012	28,0	27,1
0,00010	22,5	21,6
0,00006	14,44	13,54

Tabelle A 48: Spezifische Leitfähigkeit κ von $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ bei verschiedenen Konzentrationen, 25°C

$C/\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$	$\kappa / \mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$	$\kappa \text{ korr.} / \mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$
0,00095	234	233
0,00048	119,5	118,5
0,00012	31,2	30,2
0,00010	25,1	24,1
0,00006	16,13	15,10

Tabelle A49: Spezifische Leitfähigkeit κ von $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ bei verschiedenen Konzentrationen, 30°C

$C/\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$	$\kappa/\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$	$\kappa \text{ korr.}/\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$
0,00095	259	258
0,00048	132,5	131,4
0,00012	34,7	33,6
0,00010	27,8	26,7
0,00006	17,91	16,76

Tabelle A50: Spezifische Leitfähigkeit κ von H_3NTA bei verschiedenen Konzentrationen, $5^\circ C$

$C/mol \cdot l^{-1}$	$\kappa /mS \cdot cm^{-1}$	$\kappa_{korr.}/mS \cdot cm^{-1}$
0,00200	0,660	0,660
0,00175	0,598	0,598
0,00150	0,533	0,533
0,00100	0,388	0,388

Tabelle A51: Spezifische Leitfähigkeit κ von H_3NTA bei verschiedenen Konzentrationen, $10^\circ C$

$C/mol \cdot l^{-1}$	$\kappa /mS \cdot cm^{-1}$	$\kappa_{korr.}/mS \cdot cm^{-1}$
0,00200	0,733	0,732
0,0175	0,663	0,662
0,00150	0,591	0,590
0,00100	0,430	0,429

Tabelle A52: Spezifische Leitfähigkeit κ von H_3NTA bei verschiedenen Konzentrationen, 15°C

$C/\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$	$\kappa/\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$	$\kappa_{\text{korr.}}/\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$
0,00200	0,804	0,803
0,00175	0,727	0,726
0,00150	0,649	0,648
0,00100	0,472	0,471

Tabelle A 53: Spezifische Leitfähigkeit κ von H_3NTA bei verschiedenen Konzentrationen, 18°C

$C/\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$	$\kappa/\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$	$\kappa_{\text{korr.}}/\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$
0,00200	0,846	0,845
0,00175	0,765	0,764
0,00150	0,682	0,681
0,00100	0,497	0,496

Tabelle A54: Spezifische Leitfähigkeit κ von H_3NTA bei verschiedenen Konzentrationen, 20°C

$C/\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$	$\kappa / \text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$	$\kappa_{\text{korr.}}/\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$
0,00200	0,873	0,872
0,00175	0,790	0,789
0,00150	0,705	0,704
0,00100	0,513	0,512

Tabelle A55: Spezifische Leitfähigkeit κ von H_3NTA bei verschiedenen Konzentrationen, 25°C

$C/\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$	$\kappa / \text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$	$\kappa_{\text{korr.}}/\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$
0,00200	0,939	0,938
0,00175	0,849	0,848
0,00150	0,758	0,757
0,00100	0,552	0,551

Tabelle A56: Spezifische Leitfähigkeit κ von H_3NTA bei verschiedenen Konzentrationen, 30°C

$C/\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$	$\kappa / \text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$	$\kappa \text{ korr.}/\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$
0,00199	1,002	1,001
0,00175	0,907	0,906
0,00150	0,810	0,809
0,00100	0,589	0,588

Tabelle A 57: Spezifische Leitfähigkeit κ von Na_2HNTA bei verschiedenen Konzentrationen, 5°C

$C/\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$	$\kappa / \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$	$\kappa \text{ korr.} / \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$
0,00200	118,0	117,3
0,00100	60,5	59,8
0,00025	15,93	15,18
0,00020	12,84	12,09
0,000125	8,39	7,64
0,00010	6,75	6,00

Tabelle A 58: Spezifische Leitfähigkeit κ von Na_2HNTA bei verschiedenen Konzentrationen, 10°C

$C/\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$	$\kappa / \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$	$\kappa \text{ korr.} / \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$
0,00200	136,7	135,8
0,00100	69,9	69,0
0,00025	18,44	17,56
0,00020	14,86	13,98
0,000125	9,70	8,82
0,00010	7,82	6,94

Tabelle A59: Spezifische Leitfähigkeit κ von Na_2HNTA bei verschiedenen Konzentrationen, 15°C

$C/\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$	$\kappa / \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$	$\kappa_{\text{korr.}}/\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$
0,00200	155,7	154,7
0,00100	79,8	78,8
0,00025	21,0	20,0
0,00020	16,98	15,95
0,000125	11,10	10,07
0,00010	8,93	7,90

Tabelle A60: Spezifische Leitfähigkeit κ von Na_2HNTA bei verschiedenen Konzentrationen, 18°C

$C/\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$	$\kappa / \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$	$\kappa_{\text{korr.}}/\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$
0,00200	167,8	166,7
0,00100	86,0	84,9
0,00025	22,6	21,5
0,00020	18,32	17,17
0,000125	11,97	10,82
0,00010	9,64	8,49

Tabelle A61: Spezifische Leitfähigkeit κ von Na_2HNTA bei verschiedenen Konzentrationen, 20°C

$C/\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$	$\kappa / \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$	$\kappa_{\text{korr.}} / \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$
0,00100	176,2	175,0
0,00050	90,1	88,9
0,000125	23,7	22,5
0,00010	19,22	18,00
0,0000625	12,56	11,34
0,00005	10,11	8,89

Tabelle A62: Spezifische Leitfähigkeit κ von Na_2HNTA bei verschiedenen Konzentrationen, 25°C

$C/\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$	$\kappa / \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$	$\kappa_{\text{korr.}} / \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$
0,00100	197,2	195,8
0,00050	101,1	99,7
0,000125	26,6	25,2
0,00010	21,5	20,1
0,0000625	14,07	12,70
0,00005	11,35	9,98

Tabelle A 63: Spezifische Leitfähigkeit κ von Na_2HNTA bei verschiedenen Konzentrationen, 30°C

$C/\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$	$\kappa / \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$	$\kappa_{\text{korr.}}/\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$
0,00200	219,0	217,0
0,00100	112,4	110,9
0,00025	29,6	28,1
0,00020	23,9	22,4
0,000125	15,67	14,14
0,00010	12,63	11,10

Tabelle A 64: Spezifische Leitfähigkeit κ von Na_3NTA bei verschiedenen Konzentrationen, 5°C

$C/\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$	$\kappa / \text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$	$\kappa \text{ korr.}/\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$
0,00401	0,664	0,664
0,00200	0,368	0,368
0,00160	0,301	0,301
0,00100	0,1989	0,1985

Tabelle A 65: Spezifische Leitfähigkeit κ von Na_3NTA bei verschiedenen Konzentrationen, 10°C

$C/\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$	$\kappa / \text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$	$\kappa \text{ korr.}/\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$
0,00401	0,771	0,770
0,00200	0,428	0,427
0,00160	0,350	0,349
0,00100	0,232	0,231

Tabelle A 66: Spezifische Leitfähigkeit κ von Na_3NTA bei verschiedenen Konzentrationen, 15°C

$C/\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$	$\kappa / \text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$	$\kappa_{\text{korr.}}/\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$
0,00400	0,887	0,886
0,00200	0,492	0,491
0,00160	0,403	0,402
0,00100	0,267	0,266

Tabelle A 67: Spezifische Leitfähigkeit κ von Na_3NTA bei verschiedenen Konzentrationen, 18°C

$C/\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$	$\kappa / \text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$	$\kappa_{\text{korr.}}/\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$
0,00400	0,959	0,958
0,00200	0,533	0,532
0,00160	0,438	0,437
0,00100	0,290	0,289

Tabelle A68: Spezifische Leitfähigkeit κ von Na_3NTA bei verschiedenen Konzentrationen, 20°C

$C/\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$	$\kappa / \text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$	$\kappa \text{ korr.}/\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$
0,00400	1,009	1,008
0,00200	0,561	0,560
0,001600	0,460	0,459
0,00100	0,305	0,304

Tabelle A 69: Spezifische Leitfähigkeit κ von Na_3NTA bei verschiedenen Konzentrationen, 25°C

$C/\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$	$\kappa / \text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$	$\kappa \text{ korr.}/\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$
0,00400	1,137	1,136
0,00200	0,633	0,632
0,00160	0,520	0,519
0,00100	0,345	0,344

Tabelle A70: Spezifische Leitfähigkeit κ von Na_3NTA bei verschiedenen Konzentrationen, 30°C

$c/\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$	$\kappa/\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$	$\kappa_{\text{korr.}}/\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$
0,00399	1,273	1,272
0,00199	0,710	0,709
0,00160	0,583	0,582
0,00100	0,386	0,385

Tabelle A71: Spezifische Leitfähigkeit κ von Na(PbNTA) bei verschiedenen Konzentrationen, 5°C

$C/\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$	$\kappa / \mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$	$\kappa_{\text{korr.}} / \mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$
0,00100	45,7	45,1
0,00100	46,4	45,8
0,00075	34,8	34,2
0,00075	35,1	34,5
0,00050	24,6	24,0
0,00050	23,7	23,1
0,00010	5,12	4,49
0,00010	5,08	4,46

Tabelle A72: Spezifische Leitfähigkeit κ von Na(PbNTA) bei verschiedenen Konzentrationen, 10°C

$C/\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$	$\kappa / \mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$	$\kappa_{\text{korr.}} / \mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$
0,00100	52,7	51,9
0,00100	53,5	52,8
0,00075	40,1	39,3
0,00075	40,4	39,7
0,00050	28,3	27,5
0,00050	27,4	26,7
0,00010	5,93	5,16
0,00010	5,85	5,14

Tabelle A73: Spezifische Leitfähigkeit κ von Na(PbNTA) bei verschiedenen Konzentrationen, 15°C

$C/\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$	$\kappa / \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$	$\kappa_{\text{korr.}}/\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$
0,00100	60,1	59,2
0,00100	61,0	60,2
0,00075	45,8	44,9
0,00075	46,1	45,3
0,00050	32,4	31,5
0,00050	31,2	30,4
0,00010	6,78	5,88
0,00010	6,70	5,89

Tabelle A74: Spezifische Leitfähigkeit κ von Na(PbNTA) bei verschiedenen Konzentrationen, 20°C

$C/\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$	$\kappa / \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$	$\kappa_{\text{korr.}}/\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$
0,00100	68,0	67,0
0,00100	68,9	68,0
0,00075	51,8	50,8
0,00075	52,1	51,2
0,00050	36,6	35,6
0,00050	35,3	34,4
0,00010	7,73	6,68
0,00010	7,58	6,66

Tabelle A75: Spezifische Leitfähigkeit κ von Na(PbNTA) bei verschiedenen Konzentrationen, 25°C

$C/\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$	$\kappa/\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$	$\kappa_{\text{korr.}}/\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$
0,00100	76,1	74,9
0,00100	77,1	76,1
0,00075	58,1	56,9
0,00075	58,4	57,4
0,00050	41,0	39,8
0,00050	39,5	38,5
0,00010	8,68	7,50
0,00010	8,51	7,48

Tabelle A76: Spezifische Leitfähigkeit κ von Na(PbNTA) bei verschiedenen Konzentrationen, 30°C

$C/\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$	$\kappa/\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$	$\kappa_{\text{korr.}}/\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$
0,00100	84,6	83,3
0,00100	85,7	84,6
0,00075	64,6	63,3
0,00075	64,9	63,8
0,00050	45,7	44,4
0,00050	43,9	42,8
0,00010	9,66	8,35
0,00010	9,52	8,39

10. Literaturverzeichnis

- /1/ White,W.B., Johnson,S.M. and Dantzig,G.B.: Chemical equilibrium in complex mixtures. J.Chem.Phys. 28, 751-755 (1958)
- /2/ Karpov,I.K. and Kaz'min,L.A.: Calculation of geochemical equilibria in heterogeneous multicomponent systems. Geochem. Int.9, 252-262 (1972)
- /3/ Brinkley,Jr.S.R.: Note on the conditions of equilibrium for systems of many constituents. J.Chem.Phys. 14, 563-564 (1946)
- /4/ Brinkley,Jr.S.R.: Calculation of the equilibrium composition of systems of many constituents. J.Chem.Phys.15, 107-110 (1947)
- /5/ Nordstrom,D.K.et al.: A comparison of computerized chemical models for equilibrium calculations in aqueous systems. In Jenne,E.A., ed.: Chemical Modeling in Aqueous Systems. Speciation, Sorption, Solubility, and Kinetics. ACS Symposium Series 93, Am.Chem.Soc., 941 pp., 1979
- /6/ Ingri,N.,Kakolowicz, W., Sillén,L.G. and Warnquist,B,: High-speed computers as a supplement to graphical methods - V. HALTAFALL, a general program for calculating the composition of equilibrium mixtures. Talanta 14, 1261-1286 (1967)
- /7/ Morel,F. and Morgan,J.: A numerical method for computing equilibria in aqueous chemical systems. Env.Sci.Tech.6, 58-67 (1972)
- /8/ Truesdell,A.H. and Jones,B.F.: WATEQ, a computer program for calculating chemical equilibria of natural waters. J.Res.U.S. Geol.Surv.2, 233-248 (1974)
- /9/ Leggett, D.J.: Machine computation of equilibrium concentrations - some practical considerations. Talanta 24, 535-542 (1977)
- /10/ Barthel,J., Feuerlein,F., Neueder,R. and Wachter,R.: Calibration of conductance cells at various temperatures. J.Sol.Chem.9, 209-219 (1980)
- /11/ Perrin,D.D. and Sayce,J.G.: Computer calculation of equilibrium concentrations in mixtures of metal ions and complexing species. Talanta 14, 833-842 (1967)

- /12/ Robinson, R.A. and Stokes, R.H.: Electrolyte Solutions. 571 pp., Butterworths, London, 1959
- /13/ Hückel, E.: Zur Theorie konzentrierter wäßriger Lösungen starker Elektrolyte. Phys.Z. 26, 93-147 (1925)
- /14/ Harris, F.E. and O'Konski, C.T.: Dielectric properties of aqueous ionic solutions at micro-wave frequencies. J.Phys.Chem. 61, 310-319 (1957)
- /15/ Davies, C.W.: Ion Association. Butterworths, London, 1962
- /16/ Pitzer, K.S. and Brewer, L. in: Lewis, G.N., Randall, M.: Thermodynamics, McGraw Hill, New York, 1961, S.346
- /17/ Harned, H.S. and Scholes, S.R.: The ionization constant of HCO_3^- from 0 to 50°C. J.Am.Chem.Soc. 63, 1706-1709 (1941)
- /18/ Rijncommissie Waterleidingbedrijven, Jahresbericht 1979
- /19/ Dehnad, F., Salecker, M., Eberle, S.H.: Beitrag zur Untersuchung der aquatischen Umweltverträglichkeit von NTA. KfK 3534UF, 1983 Kernforschungszentrum Karlsruhe
- /20/ Helm, L. and Hertz, H.G.: The hydration of the alkaline earth metal ions Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} and Ba^{2+} , a nuclear magnetic relaxation study involving the quadrupole moment of the ionic nuclei. Z.Phys.Chem. Neue Folge 127, 23-44 (1981)
- /21/ Smith, R.M. and Martell, A.E.: Critical Stability Constants. Vol.4, 257 pp., Plenum Press, New York, 1976
- /22/ Dehnad, F., Karotke, E. und Eberle, S.H.: Mineralogische Untersuchungen zu Vorkommen und Umwandlung von Calcit und Dolomit im Rheinwasser. Z.Wasser Abwasser Forsch. 16. 1-3 (1983)
- /23/ Kielland, J.: Individual activity coefficients of ions in aqueous solutions. J.Am.Chem.Soc. 59, 1675-1678 (1937)
- /24/ Harned, H.S. and Hamer, W.J.: The ionization constant of water and the dissoziation of water in potassium chloride solutions from electromotive forces of cells without liquid junction. J.Am.Chem. Soc. 55, 2194-2206 (1933)
- /25/ Harned, H.S. and Bonner, F.T.: The first ionization of carbonic acid in aqueous solutions of sodium chloride. J.Am.Chem.Soc. 67, 1026-1031 (1945)

- /26/ Lietzke, M.H., Stoughton, R.W. and Young, T.F.: The bisulfate acid constant from 25⁰C to 225⁰C as computed from solubility data. *J. Phys. Chem.* 65, 2247-2249 (1961)
- /27/ Bjerrum, N. and Unmack, A.: Electrometric measurements with the hydrogen electrode on mixtures of acids and bases with salts. The dissociation constants of water, phosphoric acid, citric acid and glycine. *Kgl. Danske Videnskab. Selskab., Math.-fys. Medd.* 9, 5-206 (1929)
- /28/ Bates, R.G. and Acree, S.F.: (a) pH values of certain phosphate-chloride mixtures, and the second dissociation constant of phosphoric acid from 0⁰ to 60⁰C. *J. Res. Nat. Bur. Stand.* 30, 129-154, RP 1524 (1943);
(b) pH of aqueous mixtures of potassium dihydrogen phosphate and disodium hydrogen phosphate at 0⁰ to 60⁰C. *J. Res. Nat. Bur. Stand.* 34, 373-394, RP 1648 (1945)
- /29/ Bates, R.G.: First dissociation constant of phosphoric acid from 0⁰ to 60⁰C; limitations of the electromotive force method for moderately strong acids. *J. Res. Nat. Bur. Stand.* 47, 127-134, P2236 (1951)
- /30/ McGee, K.A. and Hostetler, P.B.: Studies in the system MgO-SiO₂-CO₂-H₂O (IV): The stability of MgOH⁺ from 10⁰ to 90⁰C. *Am. J. Sci.* 275, 304-317 (1975)
- /31/ Bell, R.P. and George, J.H.B.: The incomplete dissociation of some thallos and calcium salts at different temperatures. *Trans. Farad. Soc.* 49, 619-627 (1953)
- /32/ Garrels, R.M., Thompson, M.E. and Siever, R.: Control of carbonate solubility by carbonate complexes. *Am. J. Sci.* 259, 24-45 (1961)
- /33/ Lafon, G.M.: Some quantitative aspects of the chemical evolution of the oceans. 136pp., Northwestern University Ph.D. dissertation, 1969
- /34/ Siebert, R.M.: The stability of MgHCO₃⁺ and MgCO₃ from 10⁰ to 90⁰C. Univ. Missouri Ph.D. dissertation, 1974
- /35/ Jacobson, R.L. and Langmuir, D.: Dissociation constants of calcite and CaHCO₃⁺ from 0 to 50⁰C. *Geochim. Cosmochim. Acta* 38, 301-318 (1974)

- /36/ Reardon, E.J. and Langmuir, D.: Thermodynamic properties of the ion pairs MgCO_3^0 and CaCO_3^0 from 10 to 50°C. *Am.J.Sci.* 274, 599-612 (1974)
- /37/ Thrailkill, J.: Carbonate chemistry of aquifer and stream water in Kentucky. *J.Hydrology* 16, 93-104 (1972)
- /38/ Truesdell, A.H. and Hostetler, P.B.: Dissociation constants of KSO_4^- from 10 to 50°C. *Geochim.Cosmochim.Acta* 32, 1019-1022 (1968)
- /39/ Nair, V.S.K. and Nancollas, G.H.: Thermodynamics of ion association Part IV. Magnesium and zinc sulphates. *J.Chem.Soc.* 3706-3710 (1958)
- /40/ Sillén, L.G. and Martell, A.E.: Stability Constants of Metal-ion Complexes. *Chem.Soc.(London) Spec.Publ.* 17, 745pp. 1964
- /41/ Chughtai, A., Marshall, R. and Nancollas, G.H.: Complexes in calcium phosphate solutions. *J.Phys.Chem.* 72, 208-211 (1968)
- /42/ McDowell, H., Brown, W.E. and Sutter, J.R.: Solubility study of calcium hydrogen phosphate. Ion-pair formation. *Inorg.Chem.* 10, 1638-1643 (1971)
- /43/ Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung. Physikalische und physikalisch-chemische Kenngrößen (Gruppe C), Calciumcarbonatsättigung eines Wassers (C10); DIN 38 404, Verlag Chemie Weinheim Mai 1979
- /44/ Larson, T.E. and Buswell, E.M.: Calcium carbonate saturation index and alkalinity interpretations. *J.Am.Water Works Ass.* 34, 1667-1684 (1942)
- /45/ Sontheimer, H., Spindler, P. und Rohmann, U.: Wasserchemie für Ingenieure. DVGW-Forschungsstelle, 492pp., Karlsruhe 1980
- /46/ Langmuir, D.: Stability of carbonates in the system $\text{MgO-CO}_2\text{-H}_2\text{O}$. *J.Geol.* 73, 730-754 (1965)
- /47/ Langmuir, D.: Stability of carbonates in the system $\text{CaO-MgO-CO}_2\text{-H}_2\text{O}$. Thesis Harvard Univ. Cambridge, Mass. 141pp.
- /48/ Stout, J.W. and Robie, R.A.: Heat capacity from 11 to 300°K, entropy, and heat of formation of dolomite. *J.Phys.Chem.* 67, 2248-2252 (1963)
- /49/ Wigley, T.M.L.: Ion pairing and water quality measurements. *Canad.J.Earth Sci.* 8, 468-476 (1971)

- /50/ McDowell, H., Gregory, T.M. and Brown, W.E.: Solubility of $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ in the system $\text{Ca}(\text{OH})_2\text{-H}_3\text{PO}_4\text{-H}_2\text{O}$ at 5, 15, 25 and 37°C. J.Res.Nat. Bur.Stand. - A.Phys.a.Chem. 81A, 273-281 (1977)
- /51/ Gregory, T.M., Moreno, E.C., Patel, J.H. and Brown, W.E.: Solubility of $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ in the system $\text{Ca}(\text{OH})_2\text{-H}_3\text{PO}_4\text{-H}_2\text{O}$ at 5, 15, 25 and 37°C. J.Res.Nat.Bur.Stand. - A.Phys.a.Chem.78A, 667-674 (1974)
- /52/ Nancollas, G.H., Tomson, M.B., Battaglia, G., Wawronsek, H. and Zuckerman, M.: Precipitation of calcium phosphates: The influence of tricarboxylic acids, magnesium and phosphonate. In: Rubin, A.J.: Chemistry of Wastewater Technology. Ann Arbor Science, Publishers Inc., Ann Arbor, Mich. 498pp., 1978
- /53/ Harned, H.S. and Davies, Jr. R.: The ionization constant of carbonic acid in water and the solubility of carbon dioxide in water and aqueous salt solutions from 0 to 50°C. J.Am.Chem.Soc.65, 2030-2037 (1943)
- /54/ Malmborg, C.G. and Maryott, A.A.: Dielectric constant of water from 0 to 100°C. J.Res.Nat.Bur.Stand.56, 1-8, RP 2641 (1956)
- /55/ Goldberg, R.N. and Nuttall, R.L.: Evaluated activity and osmotic coefficients for aqueous solutions: The alkaline earth metal halides. J.Phys.Chem.Ref.Data 7, 263-310 (1978)
- /56/ Harned, H.S. and Owen, B.B.: The Physical Chemistry of Electrolytic Solutions. ACS Monograph Series, 803pp., Reinhold Publishing Corporation, New York, 1958
- /57/ Khoo, K.H., Chan, C.Y. and Lim, T.K.: Thermodynamics of electrolyte solutions. The system $\text{HCl} + \text{CaCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$ at 298,15 K. J.Sol.Chem.6 651-662 (1977)
- /58/ Debye, P. und Hückel, E.: Zur Theorie der Elektrolyte. II. Das Grenzgesetz für die elektrische Leitfähigkeit. Phys.Z.24, 305-325 (1923)
- /59/ Onsager, L.: Zur Theorie der Elektrolyte. I. Phys.Z.27, 388-392 (1926)
- /60/ Onsager, L.: Zur Theorie der Elektrolyte. II. Phys.Z.28, 277-298 (1927)

- /61/ Onsager, L. and Fuoss, R.M.: Irreversible processes in electrolytes. Diffusion, conductance, and viscous flow in arbitrary mixtures of strong electrolytes. *J. Phys. Chem.* 36, 2689-2749 (1932)
- /62/ Falkenhagen, H., Leist, M. und Kelbg, G.: Zur Theorie der Leitfähigkeit starker nicht assoziierender Elektrolyte bei höheren Konzentrationen. *Ann. der Phys.* 6. Folge 11, 51-59 (1952)
- /63/ Pitts, E.: An extension of the theory of the conductivity and viscosity of electrolyte solutions. *Proc. Roy. Soc. London. Ser. A.* 217, 43-70 (1953)
- /64/ Davies, W.G., Otter, R.J. and Prue, J.E.: The dissociation constant of copper sulphate in aqueous solution. *Disc. of the Farad. Soc.* 24, 103-107 (1957)
- /65/ Fisher, F.H. and Fox, A.P.: NaSO_4^- ion pairs in aqueous solutions at pressures up to 2000 atm. *J. Sol. Chem.* 4, 3, 225-236 (1975)
- /66/ Fisher, F.H.: The effect of pressure on the equilibrium of magnesium sulfate. *J. Phys. Chem.* 66, 1607-1611 (1962)
- /67/ Shedlovsky, T.: An equation for electrolytic conductance. *J. Am. Chem. Soc.* 54, 1405-1411 (1932)
- /68/ Shedlovsky, T., Brown, A.S. and McInnes, D.A.: The conductance of aqueous electrolytes. Sixty-sixth General Meeting held at New York City, Sept. 28, 1934, pp. 165-178
- /69/ Fuoss, R.M.: Leitfähigkeit im Übergangsbereich von starken zu schwachen Elektrolyten. *Physik. Z.* 35, 59-68 (1934)
- /70/ Fuoss, R.M. and Onsager, L.: Conductance of unassociated electrolytes. *J. Phys. Chem.* 61, 668-682 (1957)
- /71/ Fuoss, R.M. and Hsia, K.-L.: Association of 1-1-salts in water. *Proc. Natl. Acad. Sci.* 57, 1550-1557 (1967)
- /72/ Fernández-Prini, R.: Conductance of electrolyte solutions. *Trans. Farad. Soc.* 65, 3311-3313 (1969)
- /73/ Chen, M.-S. and Onsager, L.: The generalized conductance equation. *J. Phys. Chem.* 81, 2017-2021 (1977)
- /74/ Shedlovsky, T. and Brown, A.S.: The electrolytic conductivity of alkaline earth chlorides in water at 25°C. *J. Am. Chem. Soc.* 56, 1066-1071 (1934)

- /75/ Kohlrausch, F.: Praktische Physik, Bd.3 Tafeln, 203 pp., B.G.Teubner Stuttgart 1968
- /76/ Maier, D. und Grohmann, A.: Bestimmung der Ionenstärke natürlicher Wässer aus deren elektrischer Leitfähigkeit. Z.Wasser Abwasser Forsch.10, 9-12 (1977)
- /77/ Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlamm-Untersuchung. C8-Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit
- /78/ Wachter, R. und Barthel, J.: Untersuchungen zur Temperaturabhängigkeit der Eigenschaften von Elektrolytlösungen. II. Bestimmung der Leitfähigkeit über einen großen Temperaturbereich. Ber.Bunsenges. Phys.Chem.83, 634-642 (1979)
- /79/ Barthel, J., Wachter, R. and Gores, H.-J.: Temperature dependence of conductance of electrolytes in nonaqueous solutions. From: Bockris, J.O'M. and Conway, B.E.: Modern Aspects of Electrochemistry. Plenum Press 1979
- /80/ Brdička, R.: Grundlagen der physikalischen Chemie. VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften. Berlin 1965, 1046 pp.
- /81/ Brummer, S.B. and Hills, G.J.: Kinetics of ionic conductance. Part I - Energies of activation and the constant volume principle. Trans. Farad. Soc.57, 1816-1822 (1961)
- /82/ Eyring, H.: Viscosity, plasticity, and diffusion as examples of absolute reaction rates. J.Chem.Phys.4, 283-291 (1936)
- /83/ Kortüm, G.: Lehrbuch der Elektrochemie. 592 pp. Verlag Chemie, Weinheim, 1970
- /84/ Maier, M.: Eine Neubestimmung der Bildungskonstanten der Komplexe zwischen Kohlensäure und Calcium bzw. Magnesium. Diplomarbeit, Universität Karlsruhe, 1983
- /85/ Bernhardt, H. (Hrsg.) et al.: Phosphor- Wege und Verbleib in der Bundesrepublik Deutschland. Verlag Chemie, Weinheim, New York, 1978
- /86/ Verordnung über Höchstmengen für Phosphate in Wasch- und Reinigungsmitteln (Phosphathöchstmengenverordnung) vom 4. Juni 1980 (BGBl. I, S. 664)
- /87/ DFG-Forschungsbericht Schadstoffe im Wasser. Bd. I Metalle 446 pp. Herausgegeben von J. Reichert und U. de Haar. Harald Boldt Verlag, Boppard, 1982

- /88/ Sillén, L.G., Martell, A.E.: Stability Constants of Metal-Ion Complexes. 754 pp. Chem.Soc., Burlington House, W.1, 1964
- /89/ Högfelddt, E.: Stability Constants of Metal-ion Complexes. Part A: Inorganic Ligands, 310 pp. Pergamon Press, 1982
- /90/ Bernhardt, H., Schell, H. und Berger, M.: Untersuchungen über den Einfluß kleiner NTA-Konzentrationen auf den Flockungsprozeß. Z.Wasser Abwasser Forsch. 16, 55-61 (1983)
- /91/ Smith, R.M. and Martell, A.E.: Critical Stability Constants. Vol 1: Amino Acids. 469 pp. Plenum Press, 1974
- /92/ Pagenkopf, G.K.: Introduction to Natural Water Chemistry. 272 pp. Marcel Dekker, Inc., New York and Basel, 1978
- /93/ Hughes, V.L. and Martell, A.E.: Thermodynamics of metal chelate formation. V. Nitrilotriacetic acid. J.Am.Chem.Soc. 78, 1319-1324, (1956)
- /94/ Manning, P.G. and Ramamoorthy, S.: Formation and stabilities of mixed-ligand (NTA and phosphate) complexes of Ca^{2+} and Cu^{2+} . Inorg. Nucl. Chem.Letters 8, 653-658 (1972)
- /95/ Perrin, D.D.: Stability Constants of Metal-ion Complexes. Part B: Organic Ligands. 1263 pp. Pergamon Press, 1979
- /96/ Ramamoorthy, S., Guarnaschelli, C. and Fecchio, D.: Equilibrium studies of Cu^{2+} -nitrilotriacetic acid with a solid state cupric ion-selective electrode. J.Inorg.Nucl.Chem. 34, 1651-1656 (1972)
- /97/ Ramamoorthy, S. and Manning, P.G.: Equilibrium studies of metal-ion complexes of interest to natural waters.-VIII. Fulvate-phosphate, fulvate-NTA and NTA-phosphate complexes of Pb^{2+} , Cd^{2+} and Zn^{2+} . J.Inorg.Nucl.Chem. 36, 695-698 (1974)
- /98/ Schwarzenbach, G. und Heller, J.: Die Eisenkomplexe der Nitrilotriessigsäure. Helv.Chem.Acta 34, 1889-1900 (1951)
- /99/ Byrne, R.H. and Kester, D.R.: Solubility of hydrous ferric oxide and iron speciation in seawater. Mar.Chem. 4, 255-274 (1976)
- /100/ Bates, R.G.: Determination of pH. Theory and practice. 435 pp. J.Wiley a. Sons, 1964

- /101/ Naumann,R. und Alexander-Weber,Ch.: Zum pH-Wert des Acetat-Puffers 0,1 N Essigsäure, 0,1 N Natriumacetat. Chem.-Ing.-Techn. 49, 339-340 (1977)
- /102/ Treadwell,F.P. und Treadwell,W.D.: Kurzes Lehrbuch der Analytischen Chemie, II. Band.757pp., Franz Deuticke, Leipzig und Wien, 1949
- /103/ Eberle, S.H., Hennes,E.-Ch. und Dehnad,F.: Berechnung und experimentelle Prüfung eines komplexchemischen Modells der Hauptkonstituenten des Rheinwassers. Z.Wasser Abwasser-Forschung 15, 217-229(1982)