

F
F
Forschungszentrum Karlsruhe
Technik und Umwelt

Wissenschaftliche Berichte
FZKA 5599

**Dissoziationskonstanten von H₂O
und H₂CO₃ in NaClO₄-Lösung;
Pitzer-Parameter im System
Na⁺/H⁺/OH⁻/HCO₃⁻/CO₃²⁻/ClO₄⁻/H₂O
bei 25°C**

V. Neck, Th. Fanghänel, J.I. Kim
Institut für Nukleare Entsorgungstechnik

Juni 1995

Forschungszentrum Karlsruhe

Technik und Umwelt

Wissenschaftliche Berichte

FZKA 5599

**Dissoziationskonstanten von H_2O und H_2CO_3 in NaClO_4 -Lösung;
Pitzer-Parameter im System $\text{Na}^+/\text{H}^+/\text{OH}^-/\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}/\text{ClO}_4^-/\text{H}_2\text{O}$
bei 25°C**

V. Neck, Th. Fanghänel, J.I. Kim

Institut für Nukleare Entsorgungstechnik

Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe

1995

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

Forschungszentrum Karlsruhe GmbH
Postfach 3640, 76021 Karlsruhe

ISSN 0947-8620

Zusammenfassung

Der vorliegende Bericht beinhaltet die experimentelle Bestimmung der Dissoziationskonstanten von Wasser und Kohlensäure in 0.1, 1.0, 3.0 und 5.0 M NaClO₄-Lösung bei 25°C sowie die thermodynamische Beschreibung der Gleichgewichte zwischen den Ionen H⁺, OH⁻, HCO₃⁻ und CO₃²⁻. Das Ionenprodukt des Wassers K'_w wurde bei den verschiedenen Ionenstärken ermittelt anhand potentiometrischer pH-Messungen in NaClO₄-Lösungen, die 0.001 - 0.1 mol/L HClO₄ bzw. NaOH enthielten. Die Beziehung zwischen der H⁺- und der CO₃²⁻-Konzentration, im Gleichgewicht mit dem CO₂-Partialdruck der Gasatmosphäre gegeben durch K'_HK'₁K'₂, dem Produkt der Henry-Konstante für CO₂ sowie der ersten und zweiten Dissoziationskonstante von H₂CO₃, wurde bestimmt durch Titration von Gleichgewichtslösungen bei pCO₂ = 10^{-3.52} atm. Die zweite Dissoziationskonstante von H₂CO₃ wurde ermittelt anhand potentiometrischer Titrations bzw. durch die Bestimmung der H⁺-Konzentration bei vorgegebener HCO₃⁻- und CO₃²⁻-Konzentration.

Die thermodynamische Beschreibung der Ionenstärke-Abhängigkeit der Konstanten K'_w, K'₂ und K'_HK'₁K'₂, d.h. die Berechnung der Aktivitätskoeffizienten der im System Na⁺/H⁺/OH⁻/HCO₃⁻/CO₃²⁻/ClO₄⁻/H₂O beteiligten Ionen, erfolgt anhand des Pitzer-Modells. Folgende ternäre Wechselwirkungsparameter der Ionen OH⁻, HCO₃⁻ und CO₃²⁻ wurden dabei ermittelt:

i / j / k	θ _{ij}	Ψ _{ijk}
OH ⁻ /ClO ₄ ⁻ /Na ⁺	- 0.032 ± 0.003	0 ± 0.003
HCO ₃ ⁻ /ClO ₄ ⁻ /Na ⁺	0.095 ± 0.008	- 0.010 ± 0.005
CO ₃ ²⁻ /ClO ₄ ⁻ /Na ⁺	0.21 ± 0.02	- 0.024 ± 0.006

Die Ergebnisse analoger Untersuchungen in NaCl-Lösung stimmen gut überein mit Literaturwerten, die sich unter Verwendung bekannter Pitzer-Parameter im System Na⁺/H⁺/OH⁻/HCO₃⁻/CO₃²⁻/Cl⁻/H₂O vorhersagen lassen.

**Dissociation Constants of H₂O and H₂CO₃ in NaClO₄ solution;
Pitzer Parameters in the System Na⁺/H⁺/OH⁻/HCO₃⁻/CO₃²⁻/ClO₄⁻/H₂O at 25°C**

Summary

The dissociation constants of water and carbonic acid have been determined in 0.1, 1.0, 3.0 and 5.0 M NaClO₄ solution at 25°C and the equilibria between H⁺, OH⁻, HCO₃⁻ and CO₃²⁻ ions are described thermodynamically by the ion interaction equations of Pitzer. The ion product of water K'_w is evaluated at different ionic strength by emf measurement with a glass electrode determining pH of NaClO₄ solutions containing 0.001 - 0.1 mol/L HClO₄ or NaOH. At constant CO₂ partial pressure, the equilibrium concentrations of H⁺ and CO₃²⁻ are related to one another by K'_H (the Henry constant for CO₂), K'_1 and K'_2 (the first and second dissociation constants of H₂CO₃). The product $K'_H K'_1 K'_2$ is determined by titration of carbonate solutions equilibrated with $pCO_2 = 10^{-3.52}$ atm, and K'_2 is evaluated either by potentiometric titration or by measuring the H⁺ concentration at fixed HCO₃⁻ and CO₃²⁻ concentrations.

The ion interaction (Pitzer) equations have been applied to describe the constants K'_w , K'_2 and $K'_H K'_1 K'_2$ as a function of the NaClO₄ concentration. The present results are used to evaluate the following mixing parameters in the system Na⁺/H⁺/OH⁻/HCO₃⁻/CO₃²⁻/ClO₄⁻/H₂O:

i / j / k	θ_{ij}	Ψ_{ijk}
OH ⁻ /ClO ₄ ⁻ /Na ⁺	- 0.032 ± 0.003	0 ± 0.003
HCO ₃ ⁻ /ClO ₄ ⁻ /Na ⁺	0.095 ± 0.008	- 0.010 ± 0.005
CO ₃ ²⁻ /ClO ₄ ⁻ /Na ⁺	0.21 ± 0.02	- 0.024 ± 0.006

Similar studies have been carried out in NaCl solution. The results agree with the data calculated by applying the Pitzer approach with the known ion interaction parameters for the system Na⁺/H⁺/OH⁻/HCO₃⁻/CO₃²⁻/Cl⁻/H₂O.

Inhaltsverzeichnis

1.	Einleitung	1
2.	Experimentelle Methoden und Ergebnisse	2
2.1.	Zur Problematik der pH-Messung in NaClO ₄ -Lösung	2
2.2.	Bestimmung der Konzentrationen von H ⁺ und OH ⁻ sowie der Ionenprodukte K'_w des Wassers in NaClO ₄ -Lösung	7
2.3.	Bestimmung der zweiten Dissoziationskonstanten K'_2 von H ₂ CO ₃ und des Produktes $K'_H K'_1 K'_2$ in NaClO ₄ -Lösung	10
3.	Diskussion der Ergebnisse	18
3.1.	Vergleich der Ergebnisse mit Literaturdaten	18
3.1.1.	Das Ionenprodukt des Wassers in NaClO ₄ -Lösung	18
3.1.2.	Die Dissoziationskonstanten von H ₂ CO ₃ in NaClO ₄ -Lösung	20
3.2.	Interpretation des Ionenstärke-Effekts anhand des Pitzer-Modells	26
3.2.1.	Ermittlung der ternären Wechselwirkungsparameter θ_{OH^-/ClO_4^-} und $\Psi_{OH^-/ClO_4^-/Na^+}$ aus den Ionenprodukten des Wassers	30
3.2.2.	Ermittlung der ternären Wechselwirkungsparameter $\theta_{HCO_3^-/ClO_4^-}$, $\theta_{CO_3^{2-}/ClO_4^-}$, $\Psi_{HCO_3^-/ClO_4^-/Na^+}$ und $\Psi_{CO_3^{2-}/ClO_4^-/Na^+}$ aus den Dissoziationskonstanten von H ₂ CO ₃	31
3.2.3.	Analoge Untersuchungen in NaCl-Lösung	36
4.	Literaturverzeichnis	41
5.	Anhang	47

1. Einleitung

Für viele Bereiche der Chemie wässriger Lösungen spielt der pH-Wert, bzw. die H^+ - und OH^- -Konzentration, sowie der Carbonatgehalt eine große Bedeutung. Dies gilt in besonderem Maß auch für das chemische Verhalten von Aktinoidionen in natürlichen aquatischen Systemen, das unter anderem von Hydrolysereaktionen und der Komplexbildung mit Carbonationen bestimmt wird [1-21]. Sowohl die Löslichkeit der Oxide, Hydroxide und Carbonate als auch die Speziation in Lösung hängen direkt ab vom pH-Wert und der Carbonatkonzentration des Mediums. Die Salzkonzentration bzw. die Ionenstärke der jeweiligen Lösung stellt eine weitere bedeutende Einflußgröße dar [4-6,13-16,21]. Um den gleichzeitigen Einfluß anderer potentieller Komplexbildner (insbesondere Chloridionen [21-23]) auszuschließen, werden Untersuchungen zur Hydrolyse, Komplexbildung oder zur Bestimmung von Festflüssig-Gleichgewichten häufig in $NaClO_4$ -Lösung durchgeführt, weil das Perchloration keine komplexierenden Eigenschaften aufweist [3-20]. Vor diesem Hintergrund werden in der vorliegenden Arbeit die Gleichgewichtsbeziehungen zwischen den Konzentrationen der H^+ , OH^- , HCO_3^- und CO_3^{2-} -Ionen und dem CO_2 -Partialdruck der Gasphase in Abhängigkeit von der $NaClO_4$ -Konzentration untersucht. Die experimentellen Untersuchungsmethoden, die jeweils ausführlich beschrieben werden, basieren auf der potentiometrischen pH-Messung.

Zahlreiche geochemische Modellierprogramme und deren Rechencodes (z.B. EQ3/6) benutzen häufig das Pitzer-Modell [24] zur Beschreibung der Exzess Gibbs Energien in Multikomponenten-Elektrolytsystemen. Die Modellierung des Verhaltens von Aktinoidionen in geologischen Systemen im Rahmen von Sicherheitsanalysen zur nuklearen Entsorgung setzt daher eine umfangreiche und zuverlässige Datenbasis voraus, die es auch für komplexe Systeme ermöglicht, die Aktivitäten aller relevanten Spezies anhand des Pitzer-Modells zu berechnen. Die thermodynamische Beschreibung des im vorliegenden Bericht untersuchten Systems $Na^+/H^+/OH^-/HCO_3^-/CO_3^{2-}/ClO_4^-/H_2O$ erfolgt daher anhand des Pitzer-Modells, wobei eine Vervollständigung der Parameter in diesem System angestrebt wird. Das analoge System mit Cl^- anstelle von ClO_4^- besitzt für die Natur eine wesentlich größere Bedeutung und wurde anhand einer Vielzahl experimenteller Daten, in der Literatur bereits vollständig parametrisiert und ausführlich beschrieben [24-28].

2. Experimentelle Methoden und Ergebnisse

2.1. Zur Problematik der pH-Messung in NaClO₄-Lösung

In der heute üblichen, von der IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) empfohlenen Nomenklatur ist der pH-Wert definiert als der negative dekadische Logarithmus der Aktivität der H⁺-Ionen, die über den Aktivitätskoeffizienten γ_{H^+} mit der H⁺-Konzentration verknüpft ist [29-31]:

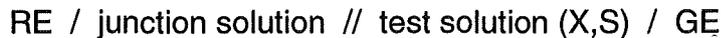
$$\text{pH} = -\log (a_{\text{H}^+}) = -\log [\text{H}^+] - \log \gamma_{\text{H}^+} \quad (2.1)$$

() = Aktivität, [] = Konzentration

In der Praxis ist die pH-Skala festgelegt durch Standardpufferlösungen der NBS (United States National Bureau of Standards) bzw. durch an dieser Skala orientierte Puffer-Standards [29,30]. Die Ionenstärken dieser Lösungen liegen im Gültigkeitsbereich der Debye-Hückel Theorie ($I < 0.1 \text{ mol/L}$). Für Lösungen höherer Elektrolytkonzentrationen birgt die Definition des pH-Wertes nach Gl.(2.1) jedoch eine gewisse Problematik [29-31], weil Einzelionen-Aktivitätskoeffizienten experimentell nicht zugänglich sind. In chloridhaltigen Lösungen läßt sich zwar das Produkt der Aktivitäten von Wasserstoff- und Chloridionen experimentell bestimmen, z.B. durch eine Meßkette ohne Überführung mit einer H⁺- und einer Cl⁻-sensitiven Elektrode [28,29,32,33], doch die Aktivitätskoeffizienten γ_{H^+} und γ_{Cl^-} (und damit der pH-Wert) lassen sich nur im Gültigkeitsbereich der Debye-Hückel Theorie ohne Einschränkung theoretisch berechnen. Bei höheren Elektrolytkonzentrationen hängen die Aktivitätskoeffizienten γ_{H^+} und γ_{Cl^-} stets ab von der zugrunde liegenden Konvention für Einzelionenwerte [28]. Eine z.B. im Rahmen des Pitzer-Modells [24] oder der Specific ion-interaction theory (S.I.T.) [34,35] häufig benutzte Konvention legt die Aktivitätskoeffizienten der Einzelionen dadurch fest, daß dem Kation und dem Anion eines 1:1 - Mediemelektrolyten gleiche Werte zugeschrieben werden. Eine andere mögliche Konvention besteht darin, die Aktivitätskoeffizienten von H⁺- und OH⁻-Ionen ihrem mittleren Wert $\gamma_{\pm}(\text{H}^+, \text{OH}^-)$ gleichzusetzen [4-6]. Prinzipiell spielt es keine Rolle, welche Einzelionen-Konvention benutzt wird, sie muß lediglich in sich konsistent sein.

Die einfachste und in der Praxis am häufigsten angewandte Methode der pH-Messung basiert auf einer elektrochemischen Zelle mit einer H⁺-sensitiven Glaselektrode (GE) und einer Referenzelektrode (RE), die über einen Zwischen-

elektrolyten (junction solution), in der Regel eine konzentrierte KCl-Lösung, miteinander in Verbindung stehen:



Da sich am Keramikdiaphragma zwischen der Probelösung und der Zwischen-elektrolytlösung ein Diffusionspotential E_j (liquid junction potential) ausbildet, ist das gemessene Potential E gegeben durch [29,31]:

$$E = E^\circ + E_j - (RT \ln 10 / F) \cdot \text{pH} \quad (2.2)$$

E° = Standardpotential

F = Faraday-Konstante

$(RT \ln 10 / F) = 59.16 \text{ mV}$ bei 25°C [29]

Zur Eichung des Elektrodensystems dienen Standardpuffer-Lösungen (S) oder daran orientierte handelsübliche Puffer-Eichlösungen. Der experimentell bestimmte pH-Wert einer Probelösung (X) ist damit gegeben durch [29,31]:

$$\text{pH}(X) = \text{pH}(S) + (E(S) - E(X) + E_j(X) - E_j(S)) F / RT \ln 10 \quad (2.3)$$

Aus Gl.(2.3) geht hervor, daß das gemessene Potential $E(X)$ nur dann exakt der H^+ -Aktivität der Probelösung (X) entspricht, wenn die Diffusionspotentiale $E_j(X)$ (zwischen Probelösung und Zwischenelektrolyt) und $E_j(S)$ (zwischen Puffer-Eichlösung und Zwischenelektrolyt) gleich groß sind. ($E_j(X)$ und $E_j(S)$ müssen gleich, aber nicht unbedingt null sein.) Anhand der Henderson-Gleichung [29,36], die unter stark vereinfachenden Annahmen abgeleitet wurde, lassen sich Diffusionspotentiale näherungsweise abschätzen:

$$E_j = \frac{RT}{F} \frac{\sum (z_i / |z_i|) \lambda_i^\circ (c_{i,1} - c_{i,2})}{\sum |z_i| \lambda_i^\circ (c_{i,1} - c_{i,2})} \ln \frac{\sum |z_i| \lambda_i^\circ c_{i,1}}{\sum |z_i| \lambda_i^\circ c_{i,2}} \quad (2.4)$$

Index "1": test solution, Index "2": junction solution

c_i = Konzentration des Ions i

z_i = Ladungszahl des Ions i , $+|z_i|$ für Kationen, $-|z_i|$ für Anionen

$|z_i|$ = Betrag der Ladungszahl des Ions i

λ_i° = Äquivalentleitfähigkeit des Ions i

Um möglichst kleine Diffusionspotentiale zu erreichen, müssen Kation und Anion des Zwischenelektrolyten ähnliche Beweglichkeiten bzw. Äquivalentleitfähigkeiten aufweisen. Bei den üblicherweise als Zwischenelektrolyt benutzten 3 M bzw. gesättigten KCl-Lösungen ist diese Voraussetzung erfüllt (vgl. Tab. 2.1), so daß bei der Messung verdünnter Probe- und Standardpuffer-Lösungen betragsmäßig kleine Diffusionspotentiale auftreten, und der Term $E_j(X) - E_j(S)$ in Gl. (2.3) vernachlässigbar wird. Bei höheren Salzkonzentrationen in der Probelösung, z.B. in Meerwasser, ist dies jedoch nicht mehr exakt der Fall [31].

Die Diffusionspotentiale $E_j(X)$ variieren besonders stark, wenn Kation und Anion des Zwischenelektrolyten unterschiedliche Äquivalentleitfähigkeiten besitzen. Dieses Problem tritt speziell bei der pH-Messung in NaClO_4 -Lösung auf, bei der häufig NaCl -Lösungen als Zwischenelektrolyt eingesetzt werden, um die Ausfällung von schwerlöslichem KClO_4 (Löslichkeit bei 25°C : 0.15 mol/L [37]) im und am Diaphragma der Elektrode zu vermeiden [3-6,9,10]. Da sich die Äquivalentleitfähigkeiten der Na^+ - und Cl^- -Ionen deutlich unterscheiden, hängt das Diffusionspotential $E_j(X)$ stark von der NaClO_4 -Konzentration der Probelösung ab (Tab. 2.1).

Tabelle 2.1. Äquivalentleitfähigkeiten λ° [$\Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$] einiger monovalenter Kationen und Anionen bei 25°C [38] sowie nach Gl. (2.4) berechnete Diffusionspotentiale $E_j(X)$ [mV]

λ° [$\Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$]	H^+	349.82	OH^-	198.0
	Li^+	38.69	Cl^-	76.34
	Na^+	50.11	Br^-	78.4
	K^+	73.52	NO_3^-	71.44
	NH_4^+	73.4	ClO_4^-	68.0
$E_j(X)$ [mV]	Probelösung	Zwischenelektrolyt		
			3.0 M KCl	3.0 M NaCl
	0.1 M NaClO_4	+ 1.4		+18.6
	1.0 M NaClO_4	- 1.0		+7.0
	3.0 M NaClO_4	- 2.9		+1.7
5.0 M NaClO_4	- 4.0		- 0.6	

Zusammen mit anderen, durch hohe Elektrolytkonzentrationen verursachte Störeffekte an der pH-sensitiven Glasmembran (Asymmetriepotential, Alkalifehler [39]) führt dies zu einer von der NaClO_4 -Konzentration abhängigen Verschiebung des gemessenen pH-Wertes [39,40]. Der durch Gl. (2.1) definierte pH-Wert unterscheidet sich vom experimentell gemessenen Wert pH_{exp} um einen durch die Meßanordnung bedingten Wert ΔpH :

$$\text{pH} = \text{pH}_{\text{exp}} + \Delta\text{pH} \quad (2.5)$$

Enthält die NaClO_4 -Lösung höhere Konzentrationen an H^+ - oder OH^- -Ionen, welche sehr hohe Äquivalentleitfähigkeiten besitzen, so wirkt sich dies gemäß Gl. (2.4) ebenfalls auf E_j und damit auf ΔpH aus. Ist die H^+ - bzw. die OH^- -Konzentration jedoch klein im Vergleich zur NaClO_4 -Konzentration, so kann die pH-Abhängigkeit von E_j und ΔpH vernachlässigt werden.

In der vorliegenden Arbeit wurden sämtliche pH-Messungen mit ROSS-Elektroden der Fa. Orion (Modelle 81-02 und 81-03) durchgeführt. Diese Einstabmeßketten bestehen aus einer Glaselektrode als pH-sensitive Halbzelle und einer I_3^-/I^- -Redoxpuffer-Referenzhalbzelle. Um die Ausfällung von KClO_4 zu vermeiden, wurde die handelsübliche Zwischenelektrolytlösung (3 M KCl) ausgetauscht gegen eine 3 M NaCl-Lösung. Die Eichung des pH-Meters (Fa. Metrohm, Modell 654) erfolgte im Bereich $\text{pH} = 1 - 13$ anhand von Standardpuffer-Lösungen der Fa. Merck. Die Parameter a und b der Eichgerade

$$E(\text{mV}) = b - a \cdot \text{pH} \quad (2.6)$$

wurden anhand linearer Regression ermittelt und in regelmäßigen Zeitabständen von ca. einer Woche überprüft bzw. neu bestimmt. In der Regel lag die Steilheit der verwendeten Elektroden im Bereich $a = 58.0 - 58.5 \text{ mV}$, d.h. etwas niedriger als die theoretische Nernst-Steigung von 59.16 mV pro pH-Einheit.

Wie bereits erwähnt, variieren die Diffusionspotentiale $E_j(\text{X})$ mit 3 M NaCl als Zwischenelektrolytlösung wesentlich stärker als mit einer 3 M KCl-Lösung als Zwischenelektrolyt. Daher muß überprüft werden, ob die Diffusionspotentiale $E_j(\text{S})$ zwischen 3 M NaCl und den verschiedenen Puffer-Eichlösungen hinreichend konstant bleiben, d.h. ob mit der Eichung der pH-Meßanordnung gemäß Gl. (2.6)

Ergebnisse von ausreichender Genauigkeit erhalten werden. Tabelle 2.2 zeigt die Eichung einer ROSS-Elektrode vor und nach dem Austausch des Zwischenelektrolyten. Neben der Potentialverschiebung um ca. 20 mV, die auf die Diffusionspotentiale zwischen 3 M NaCl und den verdünnten Puffer-Eichlösungen zurückzuführen ist (vgl. Tab. 2.1), läßt sich in der Tat eine Verschlechterung der Meßgenauigkeit feststellen. Die mittlere Abweichung zwischen den pH-Werten der Pufferstandards und den gemessenen Werten pH_{exp} , die sich anhand der Eichgerade aus dem gemessenen Potential $E(mV)$ berechnen lassen, steigt von ± 0.01 (mit 3 M KCl als Zwischenelektrolyt) auf ± 0.04 (mit 3 M NaCl als Zwischenelektrolyt). Die Ungenauigkeit von ± 0.04 pH-Einheiten kann zwar durchaus in Kauf genommen werden, sie darf jedoch nicht vernachlässigt werden bei der Angabe von Fehlergrenzen für experimentelle Daten, die auf pH-Messungen beruhen.

Tabelle 2.2. Eichung einer ROSS-Elektrode vor und nach dem Austausch des Zwischenelektrolyten

Puffer pH	Zwischenelektrolyt: 3.0 M KCl			Zwischenelektrolyt: 3.0 M NaCl			
	E(mV)	pH_{exp}	$pH_{exp} - pH$	E(mV)	pH_{exp}	$pH_{exp} - pH$	
1.00	+ 363.5	0.979	- 0.021	+ 345.7	0.904	- 0.096	
2.00	+ 304.1	1.998	- 0.002	+ 281.5	2.012	+ 0.012	
4.00	+ 186.7	4.011	+ 0.011	+ 164.4	4.032	+ 0.032	
5.00	+ 129.3	4.996	- 0.004	+ 108.1	5.004	+ 0.004	
6.00	+ 69.4	6.023	+ 0.023	+ 48.9	6.025	+ 0.025	
7.00	+ 12.0	7.007	+ 0.007	- 9.0	7.024	+ 0.024	
8.00	- 46.2	8.005	+ 0.005	- 68.8	8.056	+ 0.056	
9.00	- 104.2	8.999	- 0.001	- 123.7	9.003	+ 0.003	
10.00	- 162.4	9.998	- 0.002	- 183.8	10.040	+ 0.040	
12.00	- 278.4	11.987	- 0.013	- 296.0	11.975	- 0.025	
13.00	- 337.3	12.997	- 0.003	- 351.1	12.926	- 0.074	
		$\Delta = \pm 0.008$			$\Delta = \pm 0.036$		
	a = 58.31			a = 57.96			
	b = 420.61			b = 398.11			

2.2. Bestimmung der Konzentrationen von H⁺ und OH⁻ sowie der Ionenprodukte K'_w des Wassers in NaClO₄-Lösung

Wie bereits erwähnt, muß bei der pH-Messung in NaClO₄-Lösung mit einer systematischen Verschiebung des gemessenen pH-Wertes gerechnet werden gegenüber der Eichung mit Pufferlösungen niedriger Ionenstärke, d.h. mit einem von der NaClO₄-Konzentration abhängigen Potentialverschiebung. Sowohl diese Schwierigkeit als auch die Problematik, die sich aus der Definition des pH-Wertes nach Gl. (2.1) ergibt, läßt sich umgehen durch die Eichung der Elektrodenanordnung gegen die analytischen Konzentrationen der H⁺- und OH⁻-Ionen, die über das Dissoziationsgleichgewicht des Wassers miteinander verknüpft sind:



Die thermodynamische Gleichgewichtskonstante K_w ist gegeben durch die Aktivitäten der H⁺- und OH⁻-Ionen und der Aktivität des Wassers (a_w = 1 für reines Wasser):

$$K_w = (\text{H}^+) (\text{OH}^-) / a_w \quad (2.7)$$

Das Ionenprodukt K'_w ist definiert als das Produkt der Konzentrationen von H⁺- und OH⁻-Ionen und wird bestimmt durch deren Aktivitätskoeffizienten im jeweiligen Medium:

$$K'_w = [\text{H}^+] [\text{OH}^-] = K_w \cdot \frac{a_w}{\gamma_{\text{H}^+} \gamma_{\text{OH}^-}} \quad (2.8)$$

Die Beziehungen zwischen der H⁺- bzw. OH⁻-Konzentration und dem experimentell bestimmten Wert pH_{exp},

$$\log [\text{H}^+] = -\text{pH}_{\text{exp}} - \Delta\text{pH} - \log \gamma_{\text{H}^+} \quad (2.9)$$

bzw.

$$\log [\text{OH}^-] = \text{pH}_{\text{exp}} + \Delta\text{pH} + \log \gamma_{\text{H}^+} + \log K'_w \quad (2.10)$$

wurden bei den verschiedenen Ionenstärken experimentell ermittelt anhand von NaClO₄-Lösungen, die 0.001 - 0.1 mol/L HClO₄ bzw. NaOH enthielten. Die Herstellung dieser Maßlösungen erfolgte mit analysenreinem NaClO₄·H₂O (Fa. Merck),

entionisiertem Wasser, einer 70%igen HClO₄-Lösung, deren Verdünnungen titrimetrisch bestimmt wurden, sowie mit carbonatfreien NaOH-Standardlösungen (Fa. Baker). Die NaOH- und NaOH/NaClO₄-Lösungen wurden unter Argon aufbewahrt. Die pH-Messungen erfolgten ebenfalls unter Argon-Atmosphäre. Die Ergebnisse der einzelnen Meßreihen sind im Anhang (Appendix 1) zusammengefaßt.

In NaClO₄-Lösungen mit [H⁺] < 0.1 mol/L bzw. [OH⁻] < 0.1 mol/L wird sowohl ΔpH als auch der Spurenaktivitätskoeffizient γ_{H⁺} praktisch allein von der NaClO₄-Konzentration bestimmt. Der Einfluß der H⁺-Konzentration auf ΔpH und γ_{H⁺} liegt innerhalb der Meßgenauigkeit (± 0.04 logarithmische Einheiten). Innerhalb der Fehlergrenzen erhält man daher bei jeder Ionenstärke konstante Werte für (pH_{exp} + log [H⁺]) und (pH_{exp} - log [OH⁻]). Das jeweilige Ionenprodukt des Wassers läßt sich damit berechnen nach Gl. (2.11):

$$\log K'_w = (\text{pH}_{\text{exp}} + \log [\text{H}^+]) - (\text{pH}_{\text{exp}} - \log [\text{OH}^-]) \quad (2.11)$$

Tabelle 2.3 zeigt die in 0.1, 1.0, 3.0 und 5.0 M NaClO₄-Lösung ermittelten Ergebnisse.

Tabelle 2.3. Die experimentell bestimmten Beziehungen (pH_{exp} + log [H⁺]) und (pH_{exp} - log [OH⁻]) sowie die nach Gl. (2.11) ermittelten Ionenprodukte des Wassers in NaClO₄-Lösung (molare Skala, 25°C)

I (mol/L)	(pH _{exp} + log [H ⁺])	(pH _{exp} - log [OH ⁻])	log K' _w
0.1	+ 0.09 ± 0.01	+ 13.88 ± 0.02	- 13.79 ± 0.03
1.0	- 0.23 ± 0.02	+ 13.58 ± 0.03	- 13.81 ± 0.04
3.0	- 0.72 ± 0.02	+ 13.49 ± 0.07	- 14.21 ± 0.07
5.0	- 1.26 ± 0.04	+ 13.64 ± 0.04	- 14.90 ± 0.06

Die bei der pH-Messung in NaClO₄-Lösung auftretende Verschiebung ΔpH kann aus der Beziehung zwischen pH_{exp} und log [H⁺] ebenfalls berechnet werden:

$$\Delta\text{pH} = - (\text{pH}_{\text{exp}} + \log [\text{H}^+]) - \log \gamma_{\text{H}^+} \quad (2.12)$$

Allerdings hängt der berechnete Wert ΔpH davon ab, welche Einzelionen-Konvention

dem Aktivitätskoeffizienten γ_{H^+} zugrunde liegt. Tabelle 2.4 zeigt die Berechnung von ΔpH sowohl unter der Konvention $\gamma_{H^+} = \gamma_{\pm}(H^+, OH^-)$ als auch mit γ_{H^+} -Werten, die sich aus der Konvention $\gamma_{Na^+} = \gamma_{ClO_4^-} = \gamma_{\pm}(NaClO_4)$ ergeben. Die Aktivität des Wassers sowie Aktivitätskoeffizienten entsprechend der $NaClO_4$ -Konvention wurden anhand der bekannten Pitzer-Parameter berechnet und von der molalen auf die molare Konzentrationsskala umgerechnet (Kapitel 3, Appendices 5 - 8). Den mittleren Aktivitätskoeffizienten von H^+ - und OH^- -Ionen erhält man aus dem Ionenprodukt und der Aktivität des Wassers durch Umformung von Gl. (2.8):

$$\gamma_{\pm}(H^+, OH^-) = \left(a_w \frac{K_w}{K'_w} \right)^{1/2} \quad (2.13)$$

Während die in 0.1 M $NaClO_4$ -Lösung gemessenen Werte pH_{exp} innerhalb der Fehlergrenze dem tatsächlichen pH-Wert entsprechen, wird ΔpH mit zunehmender $NaClO_4$ -Konzentration immer größer, pH_{exp} wird mehr und mehr zu niedrigeren Werten hin verschoben. Bei hohen $NaClO_4$ -Konzentrationen beträgt diese Verschiebung mehr als 0.5 pH-Einheiten.

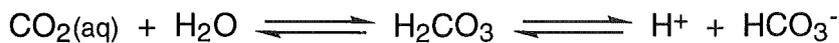
Tabelle 2.4. Berechnung von ΔpH für die benutzte pH-Meßanordnung mit 3M NaCl als Zwischenelektrolyt

[$NaClO_4$] (mol/L)	Konvention: $\gamma_{H^+} = \gamma_{OH^-} = \gamma_{\pm}(H^+, OH^-)$		Konvention: $\gamma_{Na^+} = \gamma_{ClO_4^-} = \gamma_{\pm}(NaClO_4)$		
	$\gamma_{\pm}(H^+, OH^-)$	ΔpH	γ_{H^+}	γ_{OH^-}	ΔpH
0.1	0.791	0.01 ± 0.02	0.806	0.777	0.004 ± 0.02
1.0	0.772	0.34 ± 0.02	0.914	0.652	0.27 ± 0.02
3.0	1.227	0.63 ± 0.02	2.00	0.753	0.42 ± 0.02
5.0	2.39	0.88 ± 0.01	5.19	1.102	0.54 ± 0.01

Über die Beziehungen zwischen pH_{exp} und $\log [H^+]$ bzw. $\log [OH^-]$ wird im Endeffekt eine Eichung des Elektrodenpotentials gegen die H^+ - bzw. OH^- -Konzentration erreicht. Die in regelmäßigen Abständen erfolgte Überprüfung der Elektrodeneichung wurde jedoch aus Gründen der einfacheren Handhabung nicht direkt mit $HClO_4/NaClO_4$ - und $NaOH/NaClO_4$ -Lösungen, sondern anhand der Merck-Pufferlösungen durchgeführt.

2.3. Bestimmung der zweiten Dissoziationskonstanten K'_2 von H_2CO_3 und des Produktes $K'_H K'_1 K'_2$ in $NaClO_4$ -Lösung

Der Carbonatgehalt einer wässrigen Lösung hängt direkt vom pH-Wert bzw. von der H^+ -Konzentration ab. Im Gleichgewicht mit dem CO_2 -Partialdruck der Gasphase werden die Konzentrationen von H^+ , HCO_3^- und CO_3^{2-} bestimmt durch folgende Gleichgewichtsreaktionen:



Die thermodynamischen Gleichgewichtskonstanten K_H , die Henry-Konstante für die Löslichkeit von CO_2 sowie K_1 und K_2 , die erste und zweite Dissoziationskonstante von H_2CO_3 , sind gegeben durch

$$K_H = \frac{(CO_2(aq))}{pCO_2} \quad * \quad () = \text{Aktivität} \quad (2.14)$$

$$K_1 = \frac{(H^+)(HCO_3^-)}{(CO_2(aq)) a_w} \quad (2.15)$$

$$K_2 = \frac{(H^+)(CO_3^{2-})}{(HCO_3^-)} \quad (2.16)$$

* Bei der Temperatur von $25^\circ C$ und einem Gesamtdruck von 1 atm kann in Gl. (2.14) der CO_2 -Partialdruck (pCO_2) anstelle der CO_2 -Fugazität eingesetzt werden.

Unter der Voraussetzung, daß die an den Gleichgewichten beteiligten Spezies als Spurenkomponenten vorliegen, d.h. daß ihre Aktivitätskoeffizienten allein von der Konzentration des Medium-Elektrolyten abhängen, sind die Konstanten K' in einem gegebenen Medium wie folgt definiert:

$$K'_H = \frac{[CO_2(aq)]}{pCO_2} \quad [] = \text{Konzentration} \quad (2.17)$$

$$K'_1 = \frac{[H^+][HCO_3^-]}{[CO_2(aq)]} \quad (2.18)$$

$$K'_2 = \frac{[H^+][CO_3^{2-}]}{[HCO_3^-]} \quad (2.19)$$

Im Gleichgewicht mit einem konstanten CO_2 -Partialdruck der Gasphase ist der Zusammenhang zwischen den Konzentrationen von H^+ , HCO_3^- und CO_3^{2-} demnach gegeben durch

$$\begin{aligned} \log [HCO_3^-] &= \log K'_H K'_1 + \log pCO_2 - \log [H^+] \\ &= \log K'_H K'_1 + \log pCO_2 + pH + \log \gamma_{H^+} \end{aligned} \quad (2.20)$$

bzw.

$$\begin{aligned} \log [CO_3^{2-}] &= \log K'_H K'_1 K'_2 + \log pCO_2 - 2 \log [H^+] \\ &= \log K'_H K'_1 K'_2 + \log pCO_2 + 2 pH + 2 \log \gamma_{H^+} \end{aligned} \quad (2.21)$$

< Einstellung des Gleichgewichtes zwischen Gasphase und Lösung >

In der vorliegenden Arbeit wurde das Gleichgewicht zwischen Gasphase (0.03 % CO_2 in Argon, $pCO_2 = 10^{-3.52}$ atm) und der bei $25^\circ C$ thermostatisierten Lösung dadurch eingestellt, daß das Gasgemisch so lange durch eine $NaHCO_3/NaClO_4$ -Lösung durchgeleitet wurde, bis kein überschüssiges CO_2 mehr ausgetrieben wurde, d.h. bis der pH-Wert über einen Zeitraum von mehreren Tagen hinweg konstant blieb. Um das Austreiben von Wasser und damit eine Variation der Ionenstärke in der Meßzelle zu verhindern, wurde das CO_2 /Argon-Gemisch zunächst mit dem entsprechenden Dampfdruck des Wassers gesättigt, indem es durch eine vorgeschaltene Zelle mit einer $NaClO_4$ -Lösung der gleichen Ionenstärke geleitet wurde. Die Abnahme des CO_2 -Partialdruckes durch die Wassersättigung der Gasphase kann vernachlässigt werden [21]. Abb. 2.1 zeigt zwei typische Beispiele für den zeitlichen Verlauf des pH-Wertes während der Gleichgewichtseinstellung zwischen Gasphase und Lösung.

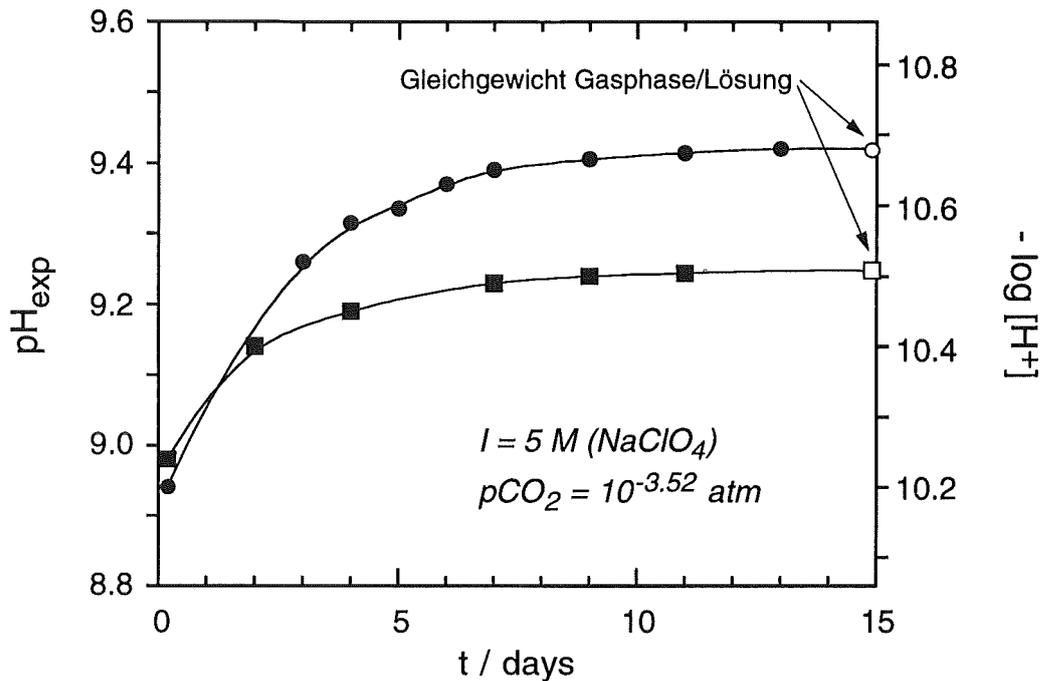
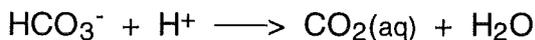
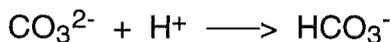


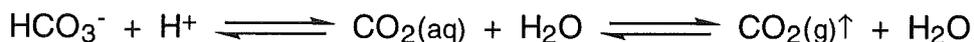
Abb. 2.1. Zwei typische Beispiele zur Gleichgewichtseinstellung zwischen Gasphase und Lösung als Funktion der Zeit

< Potentiometrische Titration von Gleichgewichtslösungen >

Aus den Gleichgewichtskonzentrationen von CO_3^{2-} und HCO_3^- , die sich aus den beiden Stufen einer potentiometrischen Titration



experimentell ermitteln lassen, erhält man nach Gl. (2.20) bzw. nach Gl. (2.21) die Produkte der Konstanten $K'_\text{H}K'_1$ bzw. $K'_\text{H}K'_1K'_2$. Im Verlauf einer offenen Titration entfernt sich jedoch die Lösung immer mehr vom Gleichgewicht mit dem CO_2 -Partialdruck von $10^{-3.52}$ atm. Speziell bei der zweiten Titrationsstufe zur Ermittlung der HCO_3^- -Konzentration besteht die Gefahr, daß aus der Lösung CO_2 entweicht:



Dies hat zur Folge, daß das Gleichgewicht zur rechten Seite hin verschoben wird, d.h. daß der pH-Wert zu alkalischeren Werten zurückdriftet und ein zu hoher Verbrauch an Titratorsäure vorgetäuscht wird. Da diese Fehlerquelle im Verlauf der

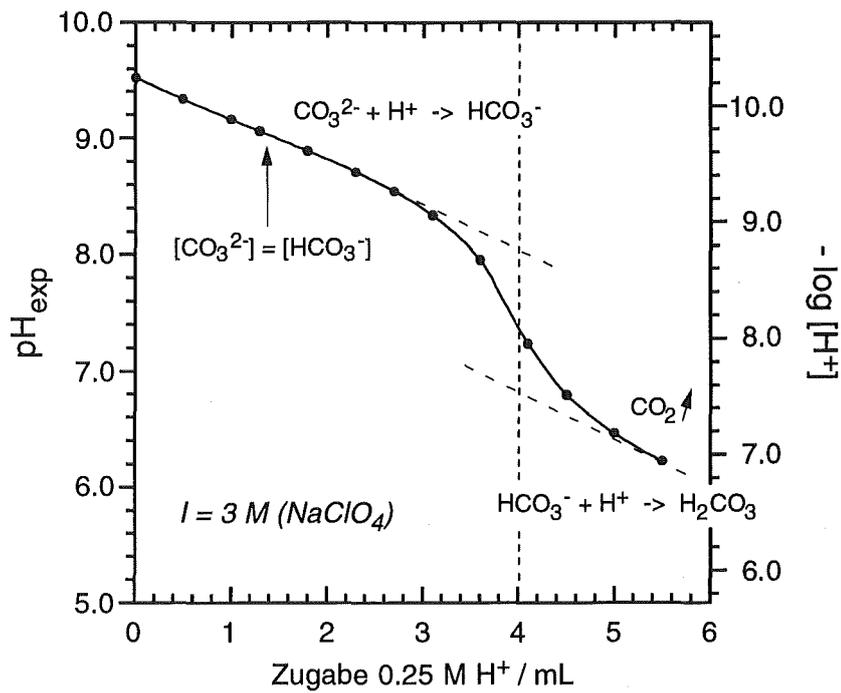


Abb. 2.2. Potentiometrische Titration von 10 mL einer Gleichgewichtslösung bei $I = 3 \text{ mol/L (NaClO}_4)$, $p\text{CO}_2 = 10^{-3.52} \text{ atm}$, $\log [\text{H}^+] = -10.24$ ($\text{pH}_{\text{exp}} = 9.52$) mit $0.25 \text{ M HClO}_4 / 3 \text{ M NaClO}_4$

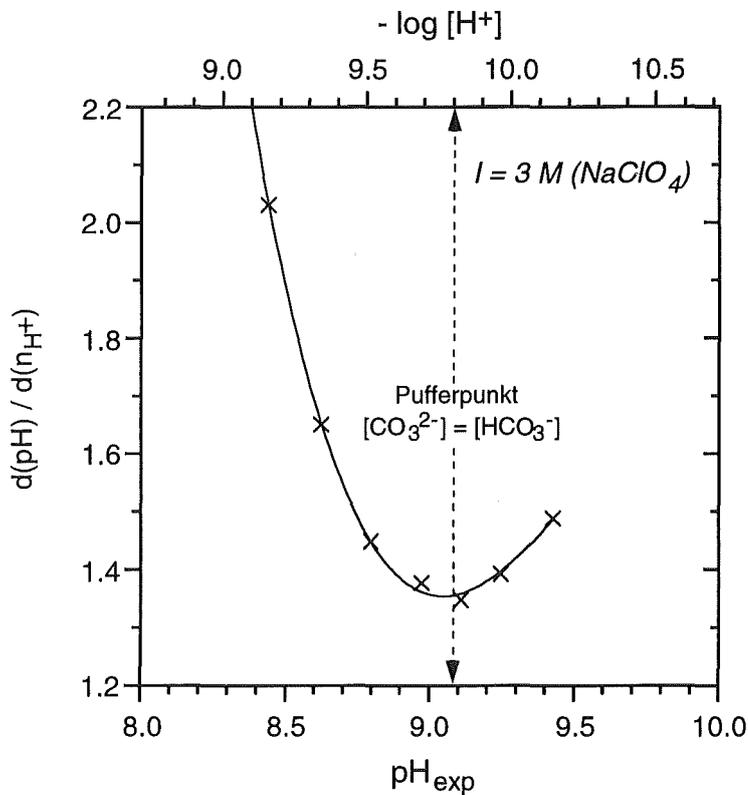


Abb. 2.3. Differenzierung der potentiometrischen Titrationskurve in Abb.2.2

durchgeführten Titrations nicht ausgeschlossen werden konnte, wurde lediglich die erste Titrationsstufe ausgewertet, d.h. nur die Gleichgewichtskonzentration von CO_3^{2-} experimentell bestimmt. Abb. 2.2 zeigt ein typisches Beispiel für die potentiometrischen Titration einer Gleichgewichtslösung bei $\log [\text{H}^+] = -10.24$ ($\text{pH}_{\text{exp}} = 9.52$) in 3 M NaClO_4 . Die Titrations wurden jeweils mit $\text{HClO}_4/\text{NaClO}_4$ -Maßlösungen der entsprechenden Ionenstärke durchgeführt, um die von der NaClO_4 -Konzentration abhängige Verschiebung ΔpH konstant zu halten (s. Anhang, Appendix 2).

Aus der Auftragung der differenzierten Titrationskurve $d(\text{pH}) / d(n_{\text{H}^+})$ (n_{H^+} = Säurezugabe in mmol) gegen pH_{exp} bzw. $\log [\text{H}^+]$ läßt sich ferner auch $\log K'_2$, die zweite Dissoziationskonstante von H_2CO_3 ermitteln. Am Pufferpunkt, der durch das Vorliegen äquimolarer Konzentrationen von HCO_3^- und CO_3^{2-} gekennzeichnet ist ($[\text{HCO}_3^-]_{\text{p}} = [\text{CO}_3^{2-}]_{\text{p}}$), bewirkt die Zugabe von Säure die geringste Änderung des pH-Wertes (Abb. 2.2), d.h. die differenzierte Kurve durchschreitet ein Minimum (Abb. 2.3). Die H^+ -Konzentration am Pufferpunkt entspricht nach Gl. (2.19) der zweiten Dissoziationskonstante von H_2CO_3 :

$$\log [\text{H}^+]_{\text{p}} = \log K'_2 + \log \frac{[\text{HCO}_3^-]_{\text{p}}}{[\text{CO}_3^{2-}]_{\text{p}}} = \log K'_2 \quad (2.22)$$

< Alternative Methode zur Bestimmung von $\log K'_2$ >

Die einfachste Methode zur Bestimmung von $\log K'_2$ ergibt sich direkt aus Gl. (2.19):

$$\log K'_2 = \log [\text{H}^+] + \log \frac{[\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]} \quad (2.23)$$

Durch die Einwaage definierter Mengen NaHCO_3 und Na_2CO_3 , die gleichzeitig in einer NaClO_4 -Lösung der gewünschten Ionenstärke aufgelöst wurden, und der Messung des sich einstellenden pH-Wertes (bzw. der entsprechenden H^+ -Konzentration) läßt sich $\log K'_2$ auf direktem Weg bestimmen. Die anhand dieser einfachen Methode ermittelten experimentellen Daten sind im Anhang (Appendix 3) aufgelistet. Die $\text{NaHCO}_3/\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{NaClO}_4$ -Maßlösungen befinden sich zwar nicht im Gleichgewicht mit dem CO_2 -Partialdruck der Luft, sie sind jedoch stark gepuffert, so daß ein eventuell stattfindender CO_2 -Austausch mit der Luft keine merkliche pH-Änderung bewirkt. Bei nach einigen Tagen durchgeführten Kontrollmessungen

wiesen die in verschlossenen Gefäßen aufbewahrten Lösungen noch den gleichen pH-Wert auf.

Tabelle 2.5 zeigt die in der vorliegenden Arbeit bestimmten $\log K'_2$ - Werte in 0.1, 1.0, 3.0 und 5.0 M NaClO_4 -Lösung. Beide Methoden, sowohl die Bestimmung von $\log K'_2$ nach Gl.(2.23) als auch die Bestimmung von $\log K'_2$ aus dem Pufferpunkt der potentiometrischen Titrationskurven, lieferten innerhalb der Fehlergrenzen übereinstimmende Ergebnisse.

Tabelle 2.5. Bestimmung der zweiten Dissoziationskonstanten von H_2CO_3 in NaClO_4 -Lösung (molare Skala, 25°C)

I (mol/L)	$\log K'_2$		Mittelwert
	Methode A *	Methode B *	
0.1	-9.90 ± 0.04	-9.92 ± 0.06	-9.91 ± 0.05
1.0	-9.69 ± 0.04	-9.63 ± 0.06	-9.66 ± 0.06
3.0	-9.82 ± 0.04	-9.80 ± 0.06	-9.81 ± 0.05
5.0	-10.19 ± 0.04	-	-10.19 ± 0.04

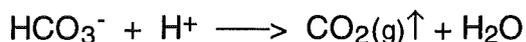
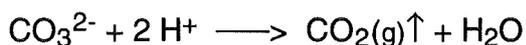
* A: Auflösung definierter Mengen NaHCO_3 und Na_2CO_3 in NaClO_4 -Lösung
 B: Pufferpunkt in potentiometrischer Titrationskurve

< Bestimmung von $\log [\text{CO}_3^{2-}]$ und $\log K'_1K'_2$ aus dem Gesamtcarbonatgehalt der Gleichgewichtslösungen >

Kennt man das Verhältnis der Konzentrationen von HCO_3^- und CO_3^{2-} bei gegebener H^+ -Konzentration bereits aus dem bekannten $\log K'_2$ -Wert,

$$R = \frac{[\text{HCO}_3^-]}{[\text{CO}_3^{2-}]} = 10^{(\log [\text{H}^+] - \log K'_2)} \quad (2.24)$$

so lassen sich die Carbonat- und Bicarbonatkonzentrationen auch aus dem Gesamtcarbonatgehalt der Gleichgewichtslösung ermitteln. Anstelle einer stufenweisen potentiometrischen Titration genügt die Gesamttitration mit einer starken Säure:



Die verbrauchte Säure (mmol H^+ pro mL titrierte Lösung) entspricht dabei der Konzentration H_{tot} , definiert durch

$$\text{H}_{\text{tot}} = 2 [\text{CO}_3^{2-}] + [\text{HCO}_3^-] \quad (2.25)$$

Durch kombinieren der Gln. (2.24) und (2.25) erhält man dann die Gleichgewichtskonzentrationen von HCO_3^- und CO_3^{2-} :

$$[\text{HCO}_3^-] = \text{H}_{\text{tot}} \frac{R}{(2 + R)} \quad (2.26)$$

$$[\text{CO}_3^{2-}] = \text{H}_{\text{tot}} \frac{1}{(2 + R)} \quad (2.27)$$

Die praktische Bestimmung der Konzentration H_{tot} erfolgte derart, daß die Gleichgewichtslösung zunächst mit einem Überschuß an HClO_4 versetzt wurde. Das entstehende $\text{CO}_2(\text{aq})$ wurde dann vollständig ausgetrieben, indem über Nacht Argon durch die Lösung geleitet wurde. Durch Rücktitration mit 0.1 M NaOH wurde der HClO_4 -Überschuß und damit auch die bei der Gesamttitration verbrauchte Säuremenge ermittelt. Die einzelnen Ergebnisse dieser Titrationsen sind im Anhang (Appendix 4) aufgeführt.

Da die untersuchten Gleichgewichtslösungen teilweise relativ hohe Carbonatkonzentrationen aufwiesen, wird deren Gesamtionenstärke

$$I = 1/2 \sum c_i z_i^2 \quad (2.28)$$

nicht mehr allein durch die NaClO_4 -Konzentration bestimmt. Die Gesamtionenstärke weist z.T. beträchtlich höhere Werte auf (s. Appendix 4). Dadurch kann sich auch das Diffusionspotential der pH-Meßanordnung ändern, d.h. die Beziehung zwischen pH_{exp} und $\log [\text{H}^+]$ kann möglicherweise abweichen von dem in Kap.2.2 (Tab.2.3) ermittelten Wert. Trotz dieser möglichen Fehlerquellen führten die Titrationsen der stark carbonathaltigen Lösungen zu $\log K'_1 K'_2$ - Werten, die übereinstimmen mit den Ergebnissen aus Gleichgewichtslösungen bei $[\text{CO}_3^{2-}] < 0.1 \text{ mol/L}$.

Tabelle 2.6 zeigt die bei relativ niedrigen CO_3^{2-} -Gleichgewichtskonzentrationen berechneten Werte $\log K'_\text{H}K'_1K'_2$. Die beiden Methoden zur Bestimmung der CO_3^{2-} -Gleichgewichtskonzentration, einerseits die Titration der Gesamtcarbonatkonzentration andererseits die stufenweise potentiometrische Titration, führen wiederum zu gut übereinstimmenden Ergebnissen.

Tabelle 2.6. Bestimmung von $\log K'_\text{H}K'_1K'_2$ aus den experimentell ermittelten Gleichgewichtskonzentrationen von H^+ und CO_3^{2-} in NaClO_4 -Lösung (molare Skala, 25°C)

I (mol/L)	log [H ⁺]	Methode A *		Methode B *	
		log [CO ₃ ²⁻]	log K' _H K' ₁ K' ₂	log [CO ₃ ²⁻]	log K' _H K' ₁ K' ₂
0.113	- 9.59	- 1.90	- 17.56		
1.12	-10.023	- 0.92	- 17.45	- 0.94	- 17.47
3.03	-10.024	- 1.48	- 18.01		
3.10	-10.244	- 1.02	- 17.99	- 1.00	- 17.97
5.04	-10.51	- 1.39	- 18.89		
5.09	-10.68	- 1.03	- 18.87		
[NaClO ₄] (mol/L)		0.1	1.0	3.0	5.0
log K' _H K' ₁ K' ₂ (Mittelwert)		-17.56 ± 0.09	-17.46 ± 0.10	-17.99 ± 0.12	-18.88 ± 0.08

* A: Bestimmung von [CO₃²⁻] mittels Titration der Gesamtcarbonatkonzentration
 B: Bestimmung von [CO₃²⁻] mittels potentiometrischer Titration

3. Diskussion der Ergebnisse

Da sowohl die eigenen Untersuchungen als auch ein Großteil der Literaturarbeiten auf der molaren (mol/L) Konzentrationskala basieren, erfolgt die Diskussion zunächst anhand dieser direkt ermittelten, molaren Werte. Ein Vergleich der Ergebnisse mit Literaturdaten, die teilweise auch auf der molalen (mol/kg) Konzentrationskala angegeben sind, erfordert die Gegenüberstellung der Daten auf derselben Skala.

Die Anwendung thermodynamischer Modelle wie der S.I.T. oder der Pitzer-Gleichungen, welche die Aktivitätskoeffizienten einzelner Spezies und damit auch die Ionenstärke-Abhängigkeit von Gleichgewichtskonstanten als Funktion molaler Konzentrationen beschreibt, erfordert jedoch die Umrechnung der Daten auf die molale Skala. Im Anhang sind deshalb auch jeweils die entsprechenden molalen Gleichgewichtskonstanten tabellarisch aufgeführt. Die Umrechnung zwischen molaren Konzentrationen, Gleichgewichtskonstanten und Aktivitätskoeffizienten und den entsprechenden molalen Werten ist ebenfalls im Anhang (Appendix 5) ausführlich beschrieben.

3.1. Vergleich der Ergebnisse mit Literaturdaten

3.1.1. Das Ionenprodukt des Wassers in NaClO₄-Lösung

Aus Tabelle 3.1 geht hervor, daß die in Kapitel 2.2 bestimmten $\log K'_w$ - Werte in 0.1, 1.0 und 3.0 M NaClO₄-Lösung sehr gut mit bekannten Literaturdaten übereinstimmen. In 5.0 M NaClO₄ stehen zwar keine Vergleichswerte zur Verfügung, doch die graphische Darstellung der bekannten $\log K'_w$ - Werte als Funktion der NaClO₄-Konzentration (Abb. 3.1) bestätigt deutlich die beobachtete Tendenz einer starken Abnahme des Ionenproduktes von Wasser bei hohen NaClO₄-Konzentrationen.

Tabelle 3.1. Vergleich der ermittelten Dissoziationskonstanten $\log K'_w$ von H_2O mit Literaturdaten in $NaClO_4$ -Lösung (molare Skala *, 25°C)

I (mol/L)	diese Arbeit	$\log K'_w$	Literaturdaten
0		- 13.997	Harned et al.[41]
0.1	- 13.79 ± 0.03	- 13.78 ± 0.01	Fischer, Byé [42]
0.49		- 13.75	Lagerström[43]
0.5		- 13.74 ± 0.01	Fischer, Byé [42]
1.0	- 13.81 ± 0.04	- 13.80 ± 0.01	Fischer, Byé [42]
2.0		- 13.97 ± 0.01	Fischer, Byé [42]
2.6		- 14.14	Lagerström [43]
3.0	- 14.21 ± 0.07	- 14.20 ± 0.01	Fischer, Byé [42]
3.8		- 14.42 ± 0.02	Fischer, Byé [42]
5.0	- 14.90 ± 0.06		

* molale Werte im Anhang (Appendix 6)

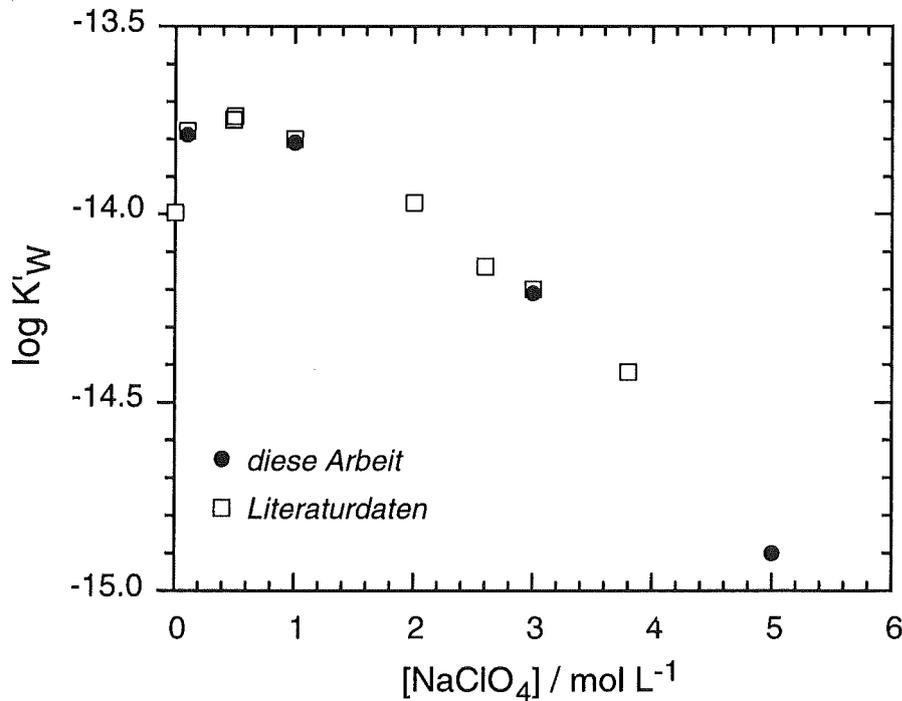


Abb. 3.1. Ionenprodukt des Wassers als Funktion der $NaClO_4$ -Konzentration; Vergleich eigener Werte mit Literaturdaten [41-43] (molare Skala, 25°C)

3.1.2. Die Dissoziationskonstanten von H_2CO_3 in NaClO_4 -Lösung

Die Dissoziationskonstanten von H_2CO_3 und die Henry-Konstante für die Löslichkeit von CO_2 (s. Kap. 2.3, Gln. (2.14) - (2.19)) wurden von einer Reihe von Autoren bis zu NaClO_4 -Konzentrationen von 3 mol/L bestimmt. Die experimentellen Daten sind in Tabelle 3.2 zusammengefaßt. Die Literaturwerte bei $I = 0$ wurden bestimmt durch Extrapolation von Messungen bei $I < 0.1$ mol/L, im Gültigkeitsbereich der Debye-Hückel Theorie.

Die in der vorliegenden Arbeit ermittelten Konstanten in 0.1 M NaClO_4 stimmen gut überein mit den Ergebnissen von Mac Innes et al. [44] und Harned et al. [45-47] in Chloridlösung. Maya [7] bzw. Meinrath, Runde und Kim [19,20] ermittelten um ca. 0.1 logarithmische Einheiten niedrigere bzw. höhere Werte für $\log K'_\text{H}K'_1K'_2$. Die Abbildungen 3.2 und 3.3, in denen $\log K'_2$ bzw. $\log K'_\text{H}K'_1K'_2$ als Funktion der NaClO_4 -Konzentration dargestellt sind, offenbaren bei höherer Ionenstärke eine deutliche Diskrepanz zwischen den eigenen Ergebnissen und den Literaturdaten. In 3 M NaClO_4 wurden beispielsweise mit $\log K'_2 = -9.81$ und $\log K'_\text{H}K'_1K'_2 = -17.99$ um ca. 0.2 bzw. 0.4 logarithmische Einheiten niedrigere Werte ermittelt als von Frydman, Sillén et al. [50] oder von Grenthe, Vitorge et al. [11-15]. Lediglich der von Brücher et al. [17] angegebene Wert von $\log K'_2 = -9.90$ (in 3 M NaClO_4) zeigt eine ähnliche Abweichung vom allgemeinen Trend der publizierten Daten.

Die experimentell ermittelten Dissoziationskonstanten basieren generell auf der potentiometrischen Messung der H^+ -Konzentration bei gleichzeitiger titrimetrischer Bestimmung der Konzentrationen von HCO_3^- oder CO_3^{2-} . Aus diesem Grund ist die Erklärung für die beschriebenen Diskrepanzen in erster Linie in den unterschiedlichen Methoden zur Bestimmung der H^+ -Konzentration zu suchen. In den älteren Arbeiten von Harned et al. [45-47], die in Chloridlösungen niedriger Ionenstärke durchgeführt wurden, wurde der pH-Wert mit Hilfe von Meßzellen ohne Überführung (mit einer Pt/ H_2 -Elektrode und einer Ag/AgCl-Referenzelektrode) ermittelt. Die anderen Autoren benutzten Glaselektroden, die über eine Zwischenelektrolytlösung mit der Referenzelektrode in Verbindung stehen. Zum Teil wurden wie in der vorliegenden Arbeit ROSS-Elektroden benutzt mit 3 M NaCl als Zwischenelektrolyt (Meinrath, Runde, Kim [19,20], Byrne et al. [53,54]), meistens jedoch Meßketten, bei denen Eich-, Probe- und Zwischenelektrolyt-Lösung die gleiche NaClO_4 -Konzentration enthalten (Maya [7,8], Grenthe, Vitorge et al. [11-15], Sillén et al. [49,50], Riesen et al. [51], Bilinski et al. [52]).

Tabelle 3.2. Vergleich der ermittelten Dissoziationskonstanten von H₂CO₃ mit Literaturdaten in NaClO₄-Lösung (molare Skala *, 25°C)

I(mol/L)	log K' _H	log K' ₁	log K' _H K' ₁	log K' ₂	log K' _H K' ₁ K' ₂	Ref.
0	-1.464	-6.352	-7.815	-10.329	-18.144	Harned et al. [45-47]
		-6.358		-10.334		Nakayama [48]
0.1				-9.91 ± 0.05	-17.56 ± 0.09	diese Arbeit
		-6.13		-9.93 **	-17.53 **	Mac Innes et al. [44]
	-1.47	-6.12			(in NaCl)	Harned et al. [45-47]
			-7.73	-9.95 ± 0.03	-17.68 ± 0.03	Maya [7]
					-17.42 ± 0.10 **	Meinrath, Kim [19]
					-17.45 ± 0.09 **	Runde, Kim [20]
0.3			-7.53	-9.76	-17.29	Bilinski, Schindler [52]
0.66			-7.59 ± 0.01	-9.54 ± 0.01	-17.13 ± 0.02	Cantrell, Byrne [53]
0.7				-9.55		Byrne, Miller [54]
0.95	-1.53	-6.06	-7.59 ± 0.01	-9.59 ± 0.02	-17.18 ± 0.02	Sillén et al. [49,50]
1.0				-9.66 ± 0.06	-17.46 ± 0.10	diese Arbeit
		-6.03		-9.55 ± 0.02		Maya [8]
				-9.50		Byrne, Miller [54]
				-9.55 ± 0.05		Brücher et al. [17]
2.6			-7.91	-9.63	-17.54	Riesen [51]
3.0				-9.81 ± 0.05	-17.99 ± 0.12	diese Arbeit
	-1.62	-6.40	-8.02 ± 0.01	-9.63 ± 0.02	-17.65 ± 0.02	Sillén et al. [49,50]
			-7.99	-9.62	-17.61 ± 0.03	Grenthe, Vitorge et al. [11-15]
				-9.90 ± 0.03		Brücher et al. [17]
5.0				-10.19 ± 0.04	-18.88 ± 0.08	diese Arbeit

* molale Werte im Anhang (Appendix 7)

** aus Originaldaten umgerechnet mit $\log \gamma_{H^+} = -0.10$

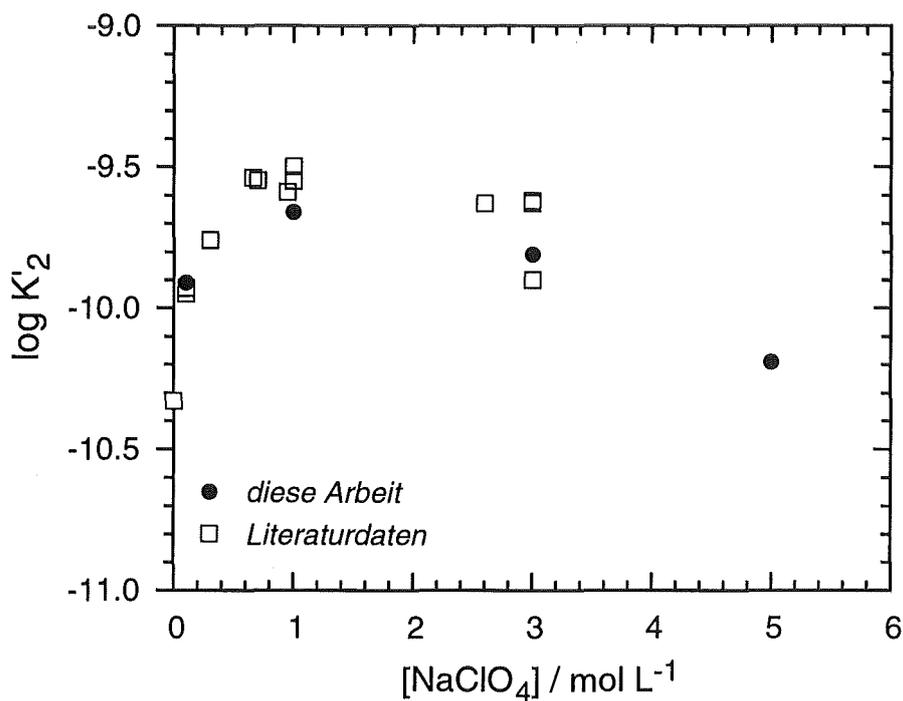


Abb. 3.2. Zweite Dissoziationskonstante von H_2CO_3 als Funktion der NaClO_4 -Konz.; Vergleich eigener Werte mit Literaturdaten aus Tab. 3.2 (molare Skala, 25°C)

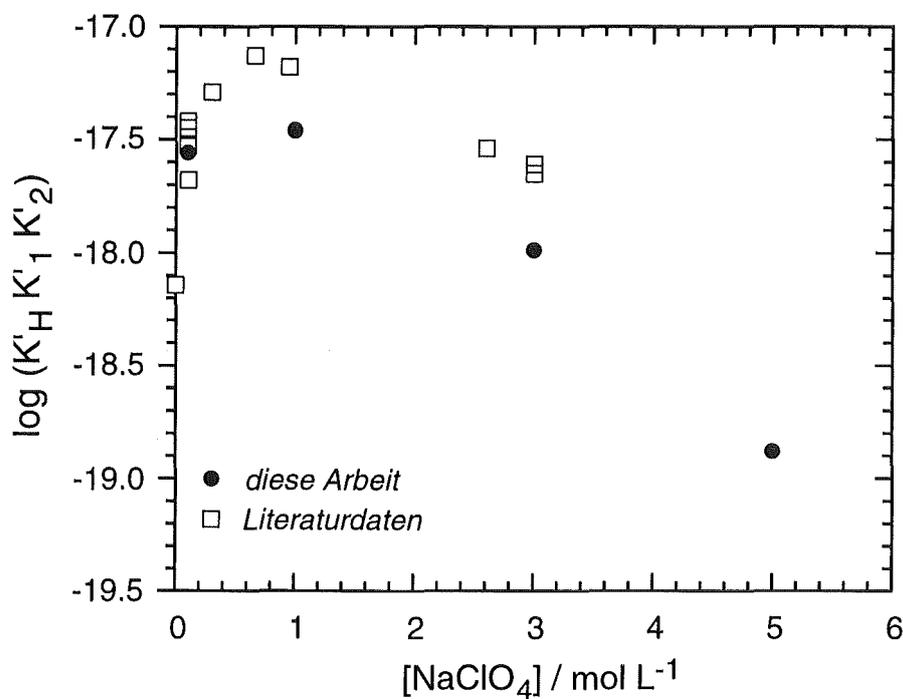


Abb. 3.3. Die Konstante $\log K'_H K'_1 K'_2$ als Funktion der NaClO_4 -Konzentration; Vergleich eigener Werte mit Literaturdaten aus Tab. 3.2 (molare Skala, 25°C)

Bei Verwendung von Meßketten der Form

RE // test solution (x M NaClO₄) / GE

mit RE = Ag / 0.01 M AgClO₄ + (x-0.01) M NaClO₄ // x M NaClO₄

oder RE = Ag,AgCl / 0.01 M NaCl + (x-0.01) M NaClO₄ // x M NaClO₄

wird das Diffusionspotential E_j bei [H⁺] < 0.01 mol/L vernachlässigbar klein.

Die unterschiedlichen Ergebnisse beruhen jedoch weniger auf der Verschiedenheit der verwendeten Elektroden, sondern vielmehr auf der verschiedenen Art und Weise der Kalibrierung. Die meisten Autoren (Maya [7,8], Grenthe, Vitorge et. al. [11-15], Sillén et al. [49,50], Riesen et al. [51], Bilinski et al. [52], Byrne et al. [53,54]) eichen die Meßanordnung gegen H⁺-Konzentrationen von 0.001 - 0.1 mol/L in NaClO₄-Lösungen der jeweiligen Ionenstärke und extrapolieren die Eichgerade bis in den alkalischen Bereich unter Annahme der idealen Nernst-Steigung von 59.16 mV pro pH-Einheit:

$$E = E^{\circ} + E_j + 59.16 \log [H^+] \quad (3.1)$$

Byrne und Miller [54] geben an, daß die von ihnen verwendete ROSS-Elektrode die theoretische Nernst-Steigung aufwies. Die in der vorliegenden Arbeit benutzten ROSS-Elektroden zeigten jedoch stets etwas niedrigere Steigungen (58.0 - 58.5 mV pro pH-Einheit). Die Eichung erfolgte daher, wie bereits in Kapitel 2 ausführlich beschrieben, sowohl im sauren als auch im alkalischen Bereich:

$$E = B + A \cdot \log [H^+] \quad (3.2)$$

Meinrath und Runde [19,20] führten ebenfalls eine Kalibrierung über den gesamten Bereich durch, allerdings nicht gegen log [H⁺], sondern mit Pufferlösungen gegen pH. Brücher et al. [17], deren log K'₂ - Wert in 3 M NaClO₄ vergleichbar ist mit dem Ergebnis der vorliegenden Arbeit, beziehen sich bei ihrer Bestimmung von log [H⁺] auf die Methode von Irving et al. [40], allerdings ohne genauere Angaben mitzuteilen. Diese Methode ähnelt der in Kapitel 2 beschriebenen Vorgehensweise: es wird empfohlen, die pH-Elektrode zunächst gegen Standardpuffer zu eichen und anschließend die Beziehung zwischen dem experimentell gemessenen pH-Wert und der H⁺-Konzentration zu bestimmen anhand mehrerer Punkte im Verlauf der Titration einer starken Säure mit einer starken Base.

Die Auswirkung der unterschiedlichen Elektrodeneichung wird deutlich in Abb. 3.4, in welcher die Kalibrierung gegen die H^+ -Konzentration in 3.0 M $NaClO_4$ -Lösung dargestellt ist. Die durchgezogene Linie zeigt die Eichgerade nach Gl. (3.2), d.h. bei Verwendung sowohl saurer als auch alkalischer Eichlösungen. Die gestrichelte Eichgerade erhält man, wenn nur die Eichpunkte im sauren Bereich verwendet werden und dann gemäß Gl. (3.1) bis in den alkalischen Bereich extrapoliert wird. Im sauren Bereich stimmen die beiden Methoden gut miteinander überein. Mit zunehmendem pH-Wert treten jedoch immer größer werdende Abweichungen auf.

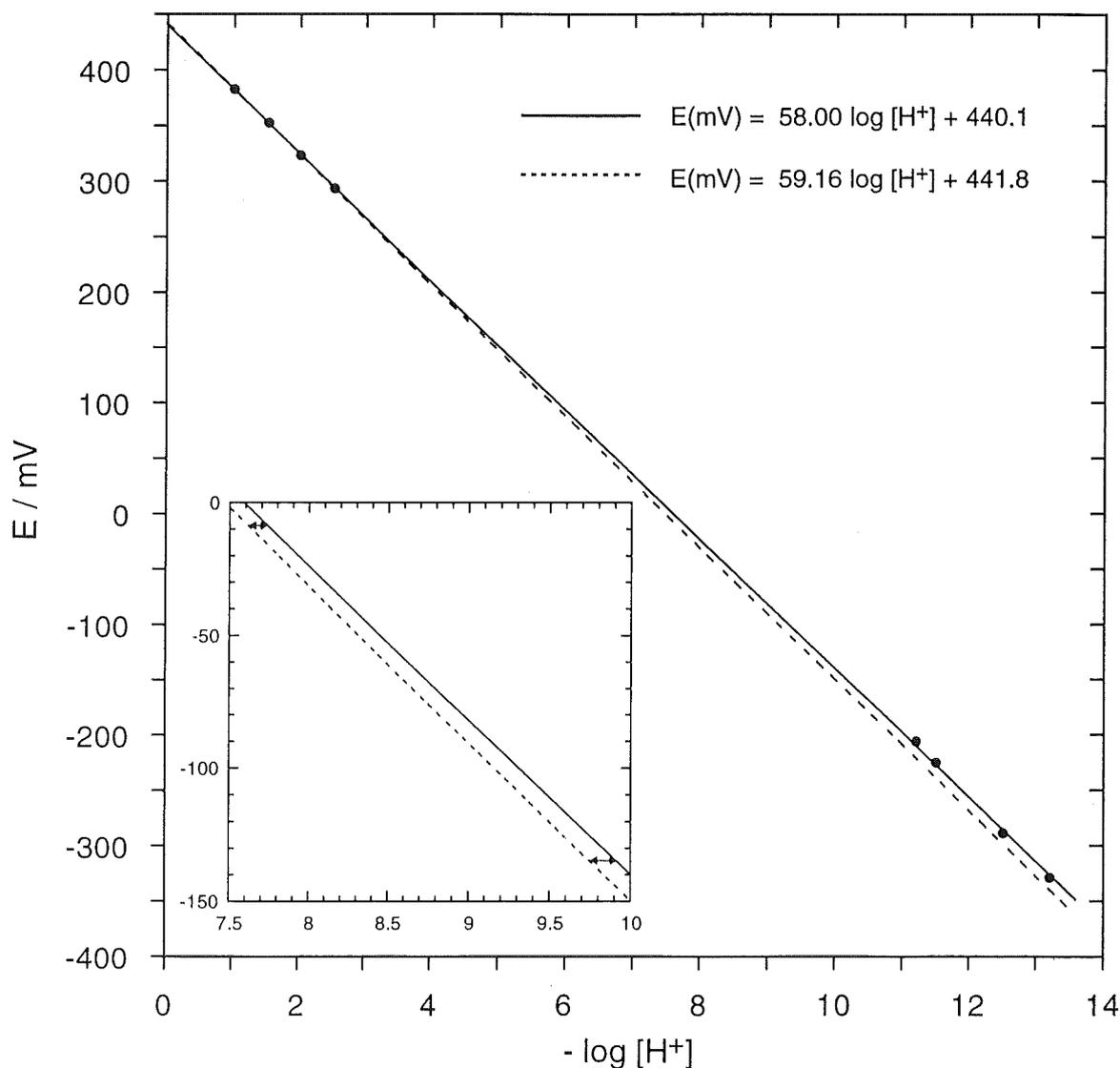


Abb. 3.4. Eichung einer ROSS-Elektrode gegen die H^+ -Konzentration in 3 M $NaClO_4$;
— mit $HClO_4/NaClO_4$ - und $NaOH/NaClO_4$ -Lösungen (gemäß Gl.(3.2))
- - - nur mit $HClO_4/NaClO_4$ -Lösungen (gemäß Gl.(3.1))

Im Bereich $\log [H^+] = - 8$ bis $- 10$, in dem üblicherweise die Titrations zur Bestimmung der Dissoziationskonstanten von H_2CO_3 durchgeführt werden, weichen die nach Gl. (3.1) und Gl. (3.2) ermittelten $\log [H^+]$ - Werte um 0.1 bis 0.2 Einheiten von einander ab (Abb. 3.4, kleines Diagramm). Die Differenz steigt mit zunehmendem pH-Wert.

Eine Abweichung bei der Bestimmung von $\log [H^+]$ bewirkt natürlich auch eine Verschiebung der ermittelten Werte für $\log K'_2$ und $\log K'_HK'_1K'_2$ um denselben bzw. den doppelten Betrag. Mit der Eichung über den gesamten pH-Bereich (— in Abb. 3.3) wurden z.B. anhand der in Kapitel 2.3 beschriebenen Experimente in 3 M $NaClO_4$ die Konstanten $\log K'_2 = - 9.81$ und $\log K'_HK'_1K'_2 = - 17.99$ ermittelt. Die Verwendung der nur im sauren Bereich ermittelten Eichgerade (- - - in Abb. 3.3) würde zu stark abweichenden Ergebnissen führen ($\log K'_2 = - 9.64$, $\log K'_HK'_1K'_2 = - 17.63$), vergleichbar mit den Werten von Sillén et al. [49,50] und Grenthe et al. [11-13] (s. Tab. 3.2). Den Daten dieser Autoren liegt eine Elektrodeneichung nach Gl. (3.1) zugrunde. Die Vermutung liegt deshalb nahe, daß die Abweichung dieser Literaturdaten gegenüber den Ergebnissen der vorliegenden Arbeit darauf basiert, daß erstens die genannten Autoren ihre Elektroden nur im sauren Bereich eichten und zweitens die Annahme einer exakt idealen Elektrodensteigung nicht gerechtfertigt ist. Je stärker die Steigung der Glaselektrode vom idealen Wert abweicht umso wichtiger wird die Eichung über den gesamten pH-Bereich.

< Anmerkung >

Ein Großteil der Literaturdaten für $\log K'_2$ und $\log K'_HK'_1K'_2$ in $NaClO_4$ -Lösung wurde im Rahmen von Untersuchungen zur Carbonatkomplexierung von Metallionen bestimmt. Die Ermittlung der Komplexbildungskonstanten für die jeweiligen Carbonatkomplexe impliziert die Berechnung der CO_3^{2-} -Konzentration aus $\log [H^+]$. Unabhängig von der pH-Meter-Eichung werden korrekte Werte für $\log [CO_3^{2-}]$ erhalten, wenn die Berechnungen intern konsistent sind, d.h. falls die entsprechenden, auf der gleichen pH-Meter-Eichung basierenden $\log K'_2$ - und $\log K'_HK'_1K'_2$ - Werte benutzt werden zur Berechnung der Konzentrationen von HCO_3^- und CO_3^{2-} . Aus diesem Grund stimmen z.B. unsere Untersuchungen zur Löslichkeit und Komplexierung von Neptunium(V) als Funktion der Carbonat- und $NaClO_4$ -Konzentration [5,6] gut überein mit Ergebnissen von Maya [8], Grenthe et al. [14] oder Riglet [16], obwohl diese Autoren erheblich abweichende $\log K'_HK'_1K'_2$ - Werte benutzen.

3.2. Interpretation des Ionenstärke-Effekts anhand des Pitzer-Modells

In den vorhergehenden Kapiteln zeigte sich eine starke Abhängigkeit der Konstanten K'_w , K'_2 und $K'_H K'_1 K'_2$ von der Ionenstärke der NaClO_4 -Lösung. Dieser Ionenstärke-Effekt wird hervorgerufen durch den Einfluß des Mediums auf die Aktivitätskoeffizienten der in den Gleichgewichten involvierten Ionen und auf die Aktivität des Wassers. Der Zusammenhang zwischen den thermodynamischen Konstanten bei $I = 0$ und den Konstanten K' in einem gegebenen Medium ist mit der Definition der Konstanten gemäß den Gln. (2.8) bzw. (2.14) - (2.19) gegeben durch:

$$\log K'_w = \log K_w - \log \gamma_{\text{H}^+} - \log \gamma_{\text{OH}^-} + \log a_w \quad (3.3)$$

$$\log K'_2 = \log K_2 - \log \gamma_{\text{H}^+} - \log \gamma_{\text{CO}_3^{2-}} + \log \gamma_{\text{HCO}_3^-} \quad (3.4)$$

$$\log K'_H K'_1 K'_2 = \log K_H K_1 K_2 - 2 \log \gamma_{\text{H}^+} - \log \gamma_{\text{CO}_3^{2-}} + \log a_w \quad (3.5)$$

Für die thermodynamischen Konstanten werden, entsprechend den von der NBS (National Bureau of Standards, Washington) empfohlenen chemischen Potentialen [55], im weiteren Verlauf des Berichtes folgende Werte benutzt:

$$\begin{aligned} \log K_w &= -13.996 & \log K_H &= -1.468 \\ \log K_H K_1 K_2 &= -18.164 & \log K_1 &= -6.366 \\ & & \log K_2 &= -10.330 \end{aligned}$$

Die thermodynamische Beschreibung der Gleichgewichtskonstanten als Funktion der NaClO_4 -Konzentration, bzw. als Funktion der Zusammensetzung der Lösung, erfordert die Berechnung der Aktivitätskoeffizienten der als Spurenkomponenten betrachteten Ionen H^+ , OH^- , HCO_3^- und CO_3^{2-} sowie der Aktivität des Wassers. Zu diesem Zweck wird das von Pitzer et al. [24-26] entwickelte Ion-Wechselwirkungsmodell herangezogen, dessen Anwendungsbereich sich von sehr verdünnten Lösungen bis hin zu hochkonzentrierten komplexen Multikomponenten-Elektrolytlösungen erstreckt. Dieses semi-empirische Modell besteht aus einem Debye-Hückel Term und einer Virialgleichung. Die kurzreichenden Wechselwirkungen bzw. Solvatationseffekte in einer Elektrolytlösung werden durch die Virialkoeffizienten empirisch beschrieben, während die Form der Gleichung und der Debye-Hückel Term theoretisch durch die statistische Mechanik fundiert sind. Für die Exzess Gibbs Energie ergibt sich folgende Gleichung:

$$G^{ex} / n_w RT = f(I) + \sum_i \sum_j m_i m_j \lambda_{ij}(I) + \sum_i \sum_j \sum_k m_i m_j \mu_{ijk} + \dots \quad (3.6)$$

wobei n_w die Anzahl der kg Wasser, m_i, m_j, \dots die Molalitäten der gelösten Spezies, I die Ionenstärke, λ_{ij} und μ_{ijk} die zweiten bzw. dritten Virialkoeffizienten sind.

Für Mischungen mit den Kationen M, c und c' sowie den Anionen X, a und a' erhält man durch entsprechende partielle Differenzation und Umformungen folgende Beziehungen für den osmotischen Koeffizienten ϕ und die Aktivitätskoeffizienten γ_M bzw. γ_X (unter Vernachlässigung der Terme für die Wechselwirkung mit neutralen Spezies) [24]:

$$(\phi - 1) = (2 / \sum_i m_i) [- A^\phi I^{3/2} (1 + b I^{1/2}) + \sum_c \sum_a m_c m_a (B_{ca}^\phi + Z C_{ca}) + \sum_{c < c'} \sum_c m_c m_{c'} (\Phi_{cc'}^\phi + \sum_a m_a \Psi_{cc'a}) + \sum_{a < a'} \sum_a m_a m_{a'} (\Phi_{aa'}^\phi + \sum_c m_c \Psi_{caa'})] \quad (3.7)$$

$$\ln \gamma_M = z_M^2 F + \sum_a m_a (2 B_{Ma} + Z C_{Ma}) + \sum_c m_c (2 \Phi_{Mc} + \sum_a m_a \Psi_{Mca}) + \sum_{a < a'} \sum_a m_a m_{a'} \Psi_{Maa'} + z_M \sum_c \sum_a m_c m_a C_{ca} \quad (3.8)$$

$$\ln \gamma_X = z_X^2 F + \sum_c m_c (2 B_{cX} + Z C_{cX}) + \sum_a m_a (2 \Phi_{Xa} + \sum_c m_c \Psi_{cXa}) + \sum_{c < c'} \sum_c m_c m_{c'} \Psi_{cc'X} + |z_X| \sum_c \sum_a m_c m_a C_{ca} \quad (3.9)$$

wobei
$$F = - A^\phi \left[\frac{I^{1/2}}{1 + b I^{1/2}} + \frac{2}{b} \ln (1 + b I^{1/2}) \right] + \sum_c \sum_a m_c m_a B'_{ca} + \sum_{c < c'} \sum_c m_c m_{c'} \Phi'_{cc'} + \sum_{a < a'} \sum_a m_a m_{a'} \Phi'_{aa'} \quad (3.10)$$

$$I = \frac{1}{2} \sum_i m_i z_i^2 \quad (3.11) \quad Z = \sum_i m_i |z_i| \quad z_i = \text{Ladungszahl} \quad (3.12)$$

$$B_{MX}^\phi = \beta_{MX}^{(0)} + \beta_{MX}^{(1)} \exp(-\alpha_1 I^{1/2}) + \beta_{MX}^{(2)} \exp(-\alpha_2 I^{1/2}) \quad (3.13)$$

$$B_{MX} = \beta_{MX}^{(0)} + \beta_{MX}^{(1)} f(\alpha_1 I^{1/2}) + \beta_{MX}^{(2)} f(\alpha_2 I^{1/2}) \quad (3.14)$$

$$B'_{MX} = [\beta_{MX}^{(1)} f'(\alpha_1 I^{1/2}) + \beta_{MX}^{(2)} f'(\alpha_2 I^{1/2})] / I \quad (3.15)$$

mit
$$f(\chi) = 2 [1 - (1 + \chi) \exp(-\chi)] / \chi^2 \quad (3.16)$$

$$f'(\chi) = -2 [1 - (1 + \chi + \chi^2/2) \exp(-\chi)] / \chi^2 \quad (3.17)$$

und
$$C_{MX} = C_{MX}^\phi / 2 |z_M z_X|^{1/2} \quad (3.18)$$

A^ϕ ist die Debye - Hückel Konstante für osmotische Koeffizienten; α_1 , α_2 und b sind allgemein gültige empirische Konstanten. Die binären Parameter $\beta^{(0)}$, $\beta^{(1)}$, $\beta^{(2)}$ und C^ϕ sind aus experimentellen Daten (osmotische Koeffizienten ϕ , Aktivitätskoeffizienten γ in binären Systemen) zugänglich, wobei $\beta^{(2)}$ nur für Salze von höherem Valenztyp (z.B. 2:2 - Elektrolyte) Bedeutung besitzt. Für 1:1 -, 2:1 - und 1:2 - Elektrolyte gilt $\beta^{(2)} = 0$. Die zweiten Virialkoeffizienten Φ_{ij} der gemischten Lösungen sind definiert durch

$$\Phi_{ij}^\phi = \theta_{ij} + {}^E\theta_{ij}(I) + I {}^E\theta'_{ij}(I) \quad (3.19)$$

$$\Phi_{ij} = \theta_{ij} + {}^E\theta_{ij}(I) \quad (3.20)$$

$$\Phi'_{ij} = {}^E\theta'_{ij}(I) \quad (3.21)$$

θ_{ij} ist ein adjustierbarer Parameter für jedes Anionen/Anionen - und Kationen/Kationen - Paar. Die dritten Virialkoeffizienten ψ_{ijk} werden als Ionenstärke-unabhängig angenommen. Die elektrostatischen Terme höherer Ordnung, ${}^E\theta_{ij}(I)$ und ${}^E\theta'_{ij}(I)$, ergeben sich für gleichnamig geladene Ionen M und N wie folgt:

$${}^E\theta_{MN}(I) = \frac{z_M z_N}{4 I} \left[J_0(x_{MN}) - \frac{1}{2} J_0(x_{MM}) - \frac{1}{2} J_0(x_{NN}) \right] \quad (3.22)$$

$${}^E\theta'_{MN}(I) = \frac{z_M z_N}{8 I^2} \left[J_1(x_{MN}) - \frac{1}{2} J_1(x_{MM}) - \frac{1}{2} J_1(x_{NN}) \right] - \frac{{}^E\theta_{MN}}{I} \quad (3.23)$$

Für $z_M = z_N$ folgt ${}^E\theta_{MN}(I) = {}^E\theta'_{MN}(I) = 0$. Die Terme $J_0(x)$ und $J_1(x)$ können empirisch mit den von Pitzer [24] angegebenen Beziehungen berechnet werden. Die Mischungsparameter θ_{ij} und ψ_{ijk} sind aus experimentellen Daten (osmotische Koeffizienten ϕ , Aktivitätskoeffizienten γ in ternären Mischungen) zugänglich.

In den Systemen $\text{Na}^+/\text{H}^+/\text{OH}^-/\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}/\text{ClO}_4^-/\text{H}_2\text{O}$ bzw. $\text{Na}^+/\text{H}^+/\text{OH}^-/\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}/\text{Cl}^-/\text{H}_2\text{O}$ sind die binären Pitzer-Parameter $\beta^{(0)}$, $\beta^{(1)}$ und C^ϕ , welche die Wechselwirkungen der Ionen Na^+ , H^+ , OH^- , HCO_3^- , CO_3^{2-} , ClO_4^- und Cl^- mit einem entgegengesetzt geladenen Ion beschreiben, aus der Literatur [24,25,27] gut bekannt (Tab. 3.3). Für das NaCl-System sind zudem auch die ternären Parameter θ_{ij} und ψ_{ijk} bekannt [24,26,28], welche die Wechselwirkung mit einem gleichnamig geladenen Ion bzw. die Tripletwechselwirkung mit einem gleichnamig und einem entgegengesetzt geladenen Ion beschreiben. Im NaClO_4 -System existieren zwar

bekannte θ_{ij} - und ψ_{ijk} - Werte für das H^+ -, nicht jedoch für das OH^- -Ion, und die Werte für HCO_3^- und CO_3^{2-} [56] basieren auf nicht hinreichend abgesicherten experimentell Daten (s. Kap. 3.2.2).

Tabelle 3.3. Bekannte Pitzer-Parameter in den Systemen $Na^+/H^+/OH^-/HCO_3^-/CO_3^{2-}/ClO_4^-/H_2O$ und $Na^+/H^+/OH^-/HCO_3^-/CO_3^{2-}/Cl^-/H_2O$

binäre Wechselwirkungsparameter				
	$\beta^{(0)}$	$\beta^{(1)}$	C^ϕ	Ref.
Na^+/Cl^-	0.0765	0.2664	0.00127	[24,25]
Na^+/ClO_4^-	0.0554	0.2755	- 0.00118	[24,25]
Na^+/OH^-	0.0864	0.253	0.0044	[24,25]
H^+/Cl^-	0.1775	0.2945	0.00080	[24,25]
H^+/ClO_4^-	0.1747	0.2931	0.00819	[24,25]
Na^+/CO_3^{2-}	0.0362 (0.0399)	1.51 1.389	0.0052 0.0044) *	[24,27] [28]
Na^+/HCO_3^-	0.028 (0.0277)	0.044 0.0411	0 0) *	[24,27] [28]
ternäre Wechselwirkungsparameter				
i / j / k	θ_{ij}	ψ_{ijk}	Ref.	
$H^+/Na^+/Cl^-$	0.036	- 0.004	[24,26]	
$OH^-/Cl^-/Na^+$	- 0.050	- 0.006	[24,26]	
$CO_3^{2-}/Cl^-/Na^+$	- 0.02	0.0085	[24,28]	
$HCO_3^-/Cl^-/Na^+$	0.03	- 0.015	[24,28]	
$H^+/Na^+/ClO_4^-$	0.036	- 0.016	[24,26]	
$OH^-/ClO_4^-/Na^+$				
$CO_3^{2-}/ClO_4^-/Na^+$	0.071	- 0.006	[56] **	
$HCO_3^-/ClO_4^-/Na^+$	0.081	- 0.019	[56] **	
$OH^-/CO_3^{2-}/Na^+$	0.10	- 0.017	[24,28]	
$HCO_3^-/CO_3^{2-}/Na^+$	- 0.04	0.002	[24,28]	

* dieser von Harvie et al. [28] vorgeschlagene Parametersatz führt gegenüber dem in der vorliegenden Arbeit benutzten Parametersatz von Pitzer et al. [24,27] zu lediglich geringfügig abweichenden Werten für $\log \gamma_{CO_3^{2-}}$ und $\log \gamma_{HCO_3^-}$.

** auf nur wenigen experimentellen Daten basierend

3.2.1. Ermittlung der ternären Wechselwirkungsparameter $\theta_{\text{OH}^-/\text{ClO}_4^-}$ und $\psi_{\text{OH}^-/\text{ClO}_4^-/\text{Na}^+}$ aus den Ionenprodukten des Wassers

Da die binären Pitzer-Parameter für die Paare $\text{Na}^+/\text{ClO}_4^-$, Na^+/OH^- und $\text{H}^+/\text{ClO}_4^-$ sowie die ternären Pitzer-Parameter für die Wechselwirkungen von H^+ mit Na^+ und ClO_4^- bekannt sind, lassen sich die Aktivität des Wassers, die Aktivitätskoeffizienten $\gamma_{\text{Na}^+} = \gamma_{\text{ClO}_4^-}$ und der Spurenaktivitätskoeffizient γ_{H^+} anhand der Pitzer-Gleichungen vollständig beschreiben. Der Spurenaktivitätskoeffizient des OH^- -Ions ist daher aus den Ionenprodukten des Wassers zugänglich:

$$\log \gamma_{\text{OH}^-} = \log K_w - \log K'_w - \log \gamma_{\text{H}^+} + \log a_w \quad (3.24)$$

Aus den experimentellen Daten für $\log K'_w$ in 0 - 6.5 m NaClO_4 (Appendix 6) können somit die ternären Wechselwirkungsparameter $\theta_{\text{OH}^-/\text{ClO}_4^-}$ und $\psi_{\text{OH}^-/\text{ClO}_4^-/\text{Na}^+}$ berechnet werden. Zu diesem Zweck wurden über ein Fitprogramm mit Simplex-Algorithmus die Differenzen zwischen experimentellen und berechneten $\log K'_w$ - Werten minimiert. Sämtliche experimentelle Daten wurden gleichermaßen gewichtet. Der Parameter $\psi_{\text{OH}^-/\text{ClO}_4^-/\text{Na}^+}$ erwies sich als nicht signifikant und wurde daher gleich Null gesetzt. Die berechneten ternären Wechselwirkungsparameter für das OH^- -Ion lauten:

$$\theta_{\text{OH}^-/\text{ClO}_4^-} = -0.032 \pm 0.003$$

$$\psi_{\text{OH}^-/\text{ClO}_4^-/\text{Na}^+} = 0 \pm 0.003$$

Abbildung 3.5 zeigt einen Vergleich zwischen den experimentellen und den anhand der Pitzer-Gleichungen berechneten $\log K'_w$ - Werte als Funktion der NaClO_4 -Molalität. Die durchgezogene Kurve, die unter Berücksichtigung der ternären Parameter für OH^- berechnet wurde, beschreibt die experimentellen Daten auch bei hoher Ionenstärke innerhalb der Fehlergrenze von etwa ± 0.05 logarithmischen Einheiten. Vernachlässigt man hingegen die Parameter $\theta_{\text{OH}^-/\text{ClO}_4^-}$ und $\psi_{\text{OH}^-/\text{ClO}_4^-/\text{Na}^+}$ (gestrichelte Kurve), so weichen die berechneten Werte mit zunehmender Ionenstärke immer stärker von den experimentellen Daten ab. In 6.5 m NaClO_4 beträgt diese Abweichung 0.2 logarithmische Einheiten.

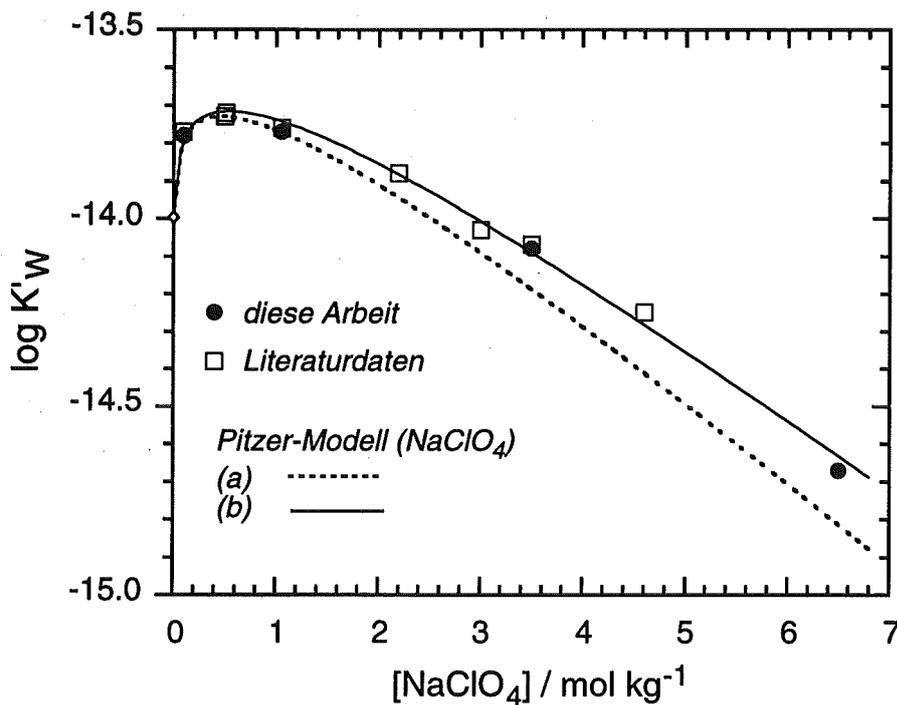


Abb. 3.5. Ionenprodukt des Wassers als Funktion der NaClO₄-Konzentration; experimentelle Daten (Appendix 6) und anhand des Pitzer-Modells berechnete Kurven (molale Skala, 25°C)

- (a) $\theta_{\text{OH}^-/\text{ClO}_4^-} = 0, \psi_{\text{OH}^-/\text{ClO}_4^-/\text{Na}^+} = 0$
 (b) — $\theta_{\text{OH}^-/\text{ClO}_4^-} = -0.032, \psi_{\text{OH}^-/\text{ClO}_4^-/\text{Na}^+} = 0$

3.2.2. Ermittlung der ternären Wechselwirkungsparameter

$\theta_{\text{HCO}_3^-/\text{ClO}_4^-}, \theta_{\text{CO}_3^{2-}/\text{ClO}_4^-}, \psi_{\text{HCO}_3^-/\text{ClO}_4^-/\text{Na}^+}$ und $\psi_{\text{CO}_3^{2-}/\text{ClO}_4^-/\text{Na}^+}$
 aus den Dissoziationskonstanten von H₂CO₃

Aus den Dissoziationskonstanten von H₂CO₃ lassen sich auf analoge Weise die Spurenaktivitätskoeffizienten von HCO₃⁻ und CO₃²⁻ berechnen:

$$\log \gamma_{\text{HCO}_3^-} = -\log K_2 + \log K'_2 + \log \gamma_{\text{H}^+} + \log \gamma_{\text{CO}_3^{2-}} \quad (3.25)$$

$$\log \gamma_{\text{CO}_3^{2-}} = \log K_{\text{H}}K_1K_2 - \log K'_{\text{H}}K'_1K'_2 - 2 \log \gamma_{\text{H}^+} + \log a_w \quad (3.26)$$

und damit die ternären Pitzer-Parameter $\theta_{\text{HCO}_3^-/\text{ClO}_4^-}, \theta_{\text{CO}_3^{2-}/\text{ClO}_4^-}, \psi_{\text{HCO}_3^-/\text{ClO}_4^-/\text{Na}^+}$ und $\psi_{\text{CO}_3^{2-}/\text{ClO}_4^-/\text{Na}^+}$ ermitteln. Die benutzten binären Wechselwirkungsparameter für die

Paare $\text{Na}^+/\text{HCO}_3^-$ und $\text{Na}^+/\text{CO}_3^{2-}$ sowie alle anderen binären und ternären Parameter zur Berechnung von $\gamma_{\text{Na}^+} = \gamma_{\text{ClO}_4^-}$, γ_{H^+} und a_w sind ebenso wie die verwendeten Konstanten bei $I = 0$ im Anhang (Appendix 8) zusammengefaßt.

Mit Hilfe des Simplex-Fitprogrammes wurden die ternären Parameter für HCO_3^- und CO_3^{2-} simultan gefittet, indem die Differenzen zwischen den experimentellen und berechneten Werten für $\log K'_2$ und $\log K'_\text{H}K'_1K'_2$ gleichzeitig minimiert wurden. Da die Literaturdaten, wie in Kapitel 3.1.2 bereits ausführlich beschrieben, bei höheren NaClO_4 -Konzentrationen z.T. erheblich abweichen, wurden nur die in der vorliegenden Arbeit ermittelten experimentellen Daten berücksichtigt. Folgende Parameter wurden ermittelt:

$$\begin{array}{ll} \theta_{\text{HCO}_3^-/\text{ClO}_4^-} = 0.095 \pm 0.008 & \Psi_{\text{HCO}_3^-/\text{ClO}_4^-/\text{Na}^+} = -0.010 \pm 0.005 \\ \theta_{\text{CO}_3^{2-}/\text{ClO}_4^-} = 0.21 \pm 0.02 & \Psi_{\text{CO}_3^{2-}/\text{ClO}_4^-/\text{Na}^+} = -0.024 \pm 0.006 \end{array}$$

Mit diesem Parametersatz werden die experimentellen Werte von $\log K'_2$ und $\log K'_\text{H}K'_1K'_2$ innerhalb der Fehlergrenzen gut beschrieben (Abb. 3.6). Lediglich der $\log K'_\text{H}K'_1K'_2$ - Wert bei $I = 1.05$ mol/kg weicht um 0.15 logarithmische Einheiten vom berechneten Wert ab. Die Ursache liegt vermutlich darin, daß die experimentelle Bestimmung dieses Wertes bei relativ hohen Carbonatkonzentrationen erfolgte, was zu Fehlern bei der pH-Messung führen kann (vgl. Kap. 2). Darüber hinaus ist die Behandlung von CO_3^{2-} als Spurenkomponente, d.h. die Annahme $\gamma_{\text{CO}_3^{2-}} \neq f(m_{\text{CO}_3^{2-}})$, unter diesen Bedingungen eine recht grobe Vereinfachung. Der $\log K'_\text{H}K'_1K'_2$ - Wert bei $I = 1.05$ mol/kg wurde deshalb beim Fit nur halb so stark gewichtet wie die anderen experimentellen Daten.

Königsberger, Schmidt und Gamsjäger [56] benutzten die experimentellen Daten von Frydman, Sillén et al. [50] bei 1.0 und 3.5 mol/kg sowie die Daten von Riesen [51] bei $I = 3.0$ mol/kg zur Ermittlung der ternären Pitzer-Parameter für HCO_3^- und CO_3^{2-} . Unter Verwendung des ansonsten gleichen Satzes von Pitzer-Parametern berechneten sie folgende Werte [56]:

$$\begin{array}{ll} \theta_{\text{HCO}_3^-/\text{ClO}_4^-} = 0.081 & \Psi_{\text{HCO}_3^-/\text{ClO}_4^-/\text{Na}^+} = -0.019 \\ \theta_{\text{CO}_3^{2-}/\text{ClO}_4^-} = 0.071 & \Psi_{\text{CO}_3^{2-}/\text{ClO}_4^-/\text{Na}^+} = -0.006 \end{array}$$

Aus Abb. 3.6 wird deutlich, wie stark die Berechnung von $\log K'_2$ und $\log K'_\text{H}K'_1K'_2$ von den ternären Wechselwirkungsparametern für HCO_3^- und CO_3^{2-} abhängt.

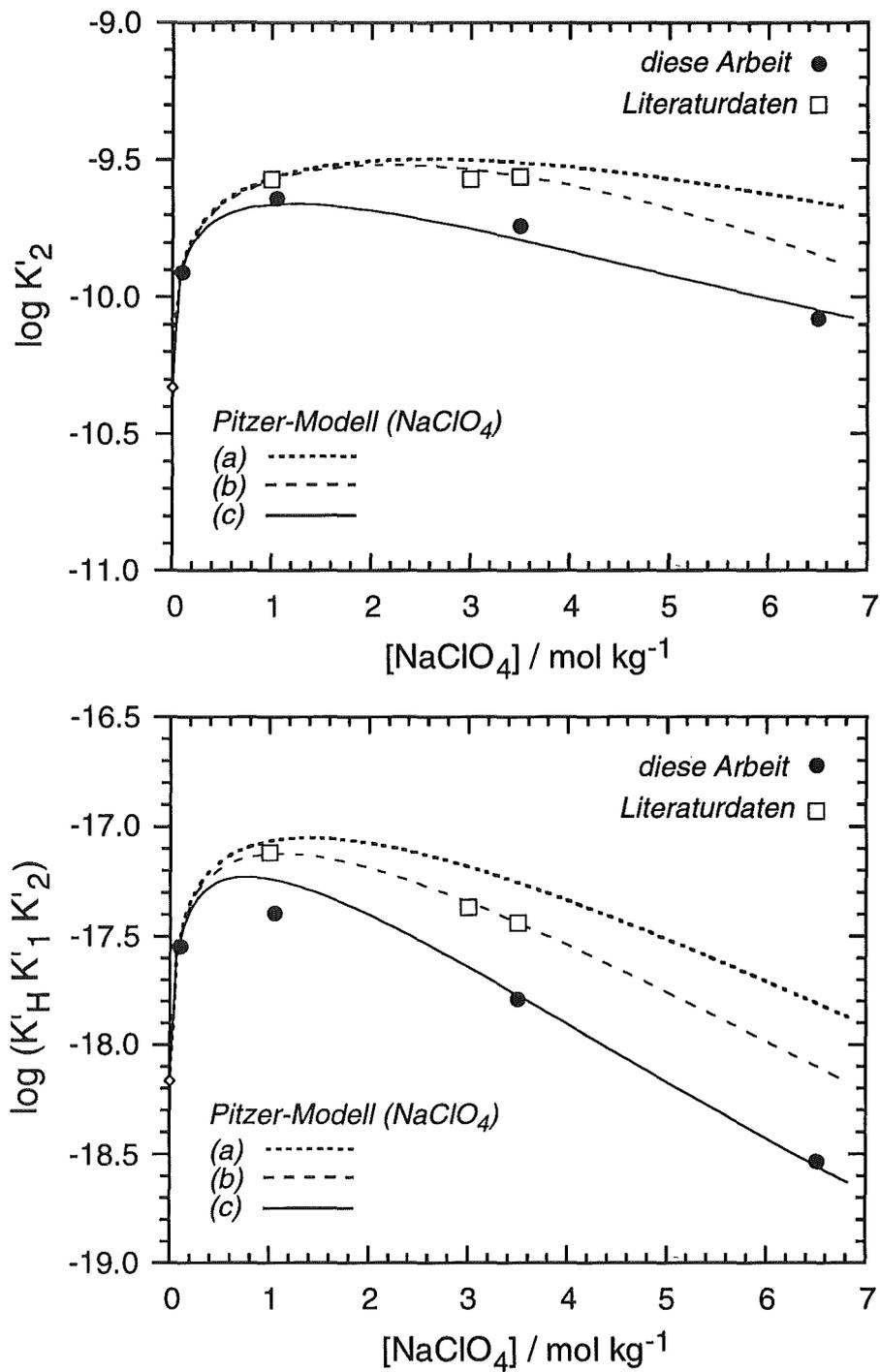


Abb. 3.6. Dissoziationskonstanten von H_2CO_3 , $\log K'_2$ und $\log K'_H K'_1 K'_2$ als Funktion der NaClO_4 -Konzentration (molale Skala, 25°C); experimentelle Daten und anhand des Pitzer-Modells berechnete Kurven:

- (a) $\theta_{\text{HCO}_3^-/\text{ClO}_4^-} = \psi_{\text{HCO}_3^-/\text{ClO}_4^-/\text{Na}^+} = \theta_{\text{CO}_3^{2-}/\text{ClO}_4^-} = \psi_{\text{CO}_3^{2-}/\text{ClO}_4^-/\text{Na}^+} = 0$
- (b) - - - Königsberger, Schmidt und Gamsjäger [56]
- (c) — diese Arbeit

Unter Vernachlässigung dieser Parameter ($\theta_{\text{HCO}_3^-/\text{ClO}_4^-} = \psi_{\text{HCO}_3^-/\text{ClO}_4^-/\text{Na}^+} = \theta_{\text{CO}_3^{2-}/\text{ClO}_4^-} = \psi_{\text{CO}_3^{2-}/\text{ClO}_4^-/\text{Na}^+} = 0$) erhält man einen Kurvenverlauf, der bei hohen NaClO_4 -Konzentrationen enorm von den experimentellen Daten abweicht. Die Diskrepanz zwischen den Kurven, die sich mit den ternären Parametern der vorliegenden Arbeit bzw. den Werten von Königsberger et al. [56] ergeben, basiert natürlich auf den unterschiedlichen experimentellen Daten, die zur Ermittlung dieser Parameter benutzt wurden.

Abbildung 3.7 zeigt die Spurenaktivitätskoeffizienten $\gamma_{\text{CO}_3^{2-}}$ und $\gamma_{\text{HCO}_3^-}$, die entsprechend der Konvention $\gamma_{\pm}(\text{NaClO}_4) = \gamma_{\text{Na}^+} = \gamma_{\text{ClO}_4^-}$ mit den verschiedenen Parametersätzen berechnet wurden. Während $\gamma_{\text{CO}_3^{2-}}$ jeweils schon bei $I < 0.5$ mol/kg auf niedrige Werte absinkt und dann bei $I > 2$ mol/kg nahezu konstant bleibt, ergeben

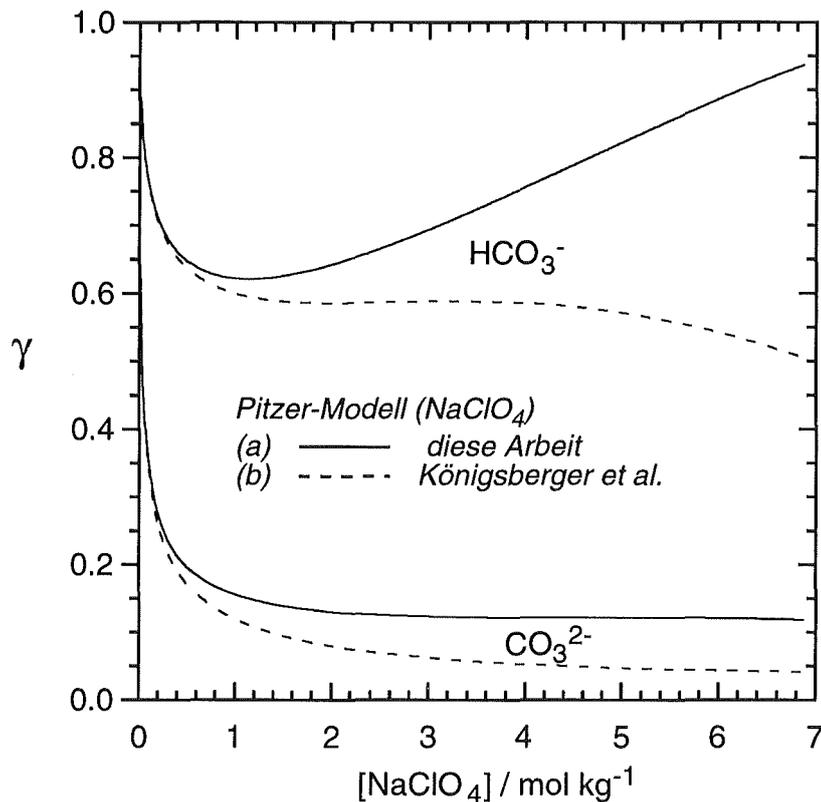


Abb. 3.7. Verlauf der Spurenaktivitätskoeffizienten von HCO_3^- und CO_3^{2-} als Funktion der NaClO_4 -Molalität bei 25°C

- (a) — diese Arbeit: $\theta_{\text{HCO}_3^-/\text{ClO}_4^-} = 0.095$; $\psi_{\text{HCO}_3^-/\text{ClO}_4^-/\text{Na}^+} = -0.010$
 $\theta_{\text{CO}_3^{2-}/\text{ClO}_4^-} = 0.21$; $\psi_{\text{CO}_3^{2-}/\text{ClO}_4^-/\text{Na}^+} = -0.024$
- (b) - - - Königsberger, Schmidt und Gamsjäger [56]:
 $\theta_{\text{HCO}_3^-/\text{ClO}_4^-} = 0.081$; $\psi_{\text{HCO}_3^-/\text{ClO}_4^-/\text{Na}^+} = -0.019$
 $\theta_{\text{CO}_3^{2-}/\text{ClO}_4^-} = 0.071$; $\psi_{\text{CO}_3^{2-}/\text{ClO}_4^-/\text{Na}^+} = -0.006$

sich mit den beiden unterschiedlichen Sätzen von ternären Parametern stark unterschiedliche Kurvenverläufe für $\gamma_{\text{HCO}_3^-}$. Mit den Parametern der vorliegenden Arbeit erhält man einen für 1:1 - Elektrolyten typischen Kurvenverlauf mit einem Minimum bei $I \approx 1$ mol/kg. Die Parameter von Königsberger et al. [56] bewirken hingegen bei $I > 4$ mol/kg eine erneute Abnahme von $\gamma_{\text{HCO}_3^-}$ und damit einen S-förmigen Kurvenverlauf. Die Ursache dafür liegt im betragsmäßig relativ großen Wert für $\psi_{\text{HCO}_3^-/\text{ClO}_4^-/\text{Na}^+}$ und den entgegen gesetzten Vorzeichen der Parameter $\theta_{\text{CO}_3^{2-}/\text{ClO}_4^-}$ und $\psi_{\text{HCO}_3^-/\text{ClO}_4^-/\text{Na}^+}$. Für den vorliegenden Fall, daß die Gesamtionstärke allein durch die NaClO_4 -Konzentration gegeben ist und alle anderen Ionen als Spurenkomponenten betrachtet werden, hängt $\ln \gamma$ von einem linearen Term $\theta \cdot I_m$ und einem quadratischen Term $\psi \cdot I_m^2$ ab. Die unterschiedlichen Vorzeichen von θ und ψ beeinflussen daher auf entgegengesetzte Weise den berechneten Spurenaktivitätskoeffizienten, wobei sich der θ -Parameter mehr im Bereich mittlerer Ionenstärken und der ψ -Parameter mehr im Bereich hoher Ionenstärken auswirkt. Die geringe Anzahl experimenteller Daten erlaubt jedoch im Grunde genommen keine Separierung dieser beiden Einflüsse.

Ähnliche Beobachtungen zeigten sich auch bei der Anpassung der Parameter in der vorliegenden Arbeit. Die experimentellen Werte von $\log K'_2$ und $\log K'_H K'_1 K'_2$ werden durch das Pitzer-Modell am genauesten beschrieben anhand betragsmäßig großer θ - und ψ -Werte mit entgegengesetztem Vorzeichen, sowohl für HCO_3^- als auch für CO_3^{2-} . Für den Fit mit der niedrigsten Standardabweichung müssen jedoch unrealistische, S-förmige Kurvenverläufe von $\gamma_{\text{HCO}_3^-}$ und sogar von $\gamma_{\text{CO}_3^{2-}}$ in Kauf genommen werden (Abb. 3.8). Um dies zu vermeiden wurde der Wert $\psi_{\text{HCO}_3^-/\text{ClO}_4^-/\text{Na}^+}$ stufenweise bei kleineren Zahlenwerten fixiert. Als Konsequenz ergaben sich dann auch für alle anderen θ - und ψ -Parameter betragsmäßig kleinere Werte. Die Ergebnisse der verschiedenen Fitvarianten sind im Anhang (Appendix 9) zusammengefaßt.

Die Standardabweichung zwischen experimentellen und berechneten $\log K'_2$ - und $\log K'_H K'_1 K'_2$ -Werten wird durch das Fixieren des Parameters $\psi_{\text{HCO}_3^-/\text{ClO}_4^-/\text{Na}^+}$ bei einem Wert von -0.010 nur relativ wenig beeinflußt und liegt weiterhin im Rahmen des jeweiligen experimentellen Fehlers. Da auf diese Weise jedoch wesentlich realistischere Kurvenverläufe für $\gamma_{\text{HCO}_3^-}$ und $\gamma_{\text{CO}_3^{2-}}$ resultieren (Abb. 3.7 und 3.8), werden diese Ergebnisse bevorzugt.

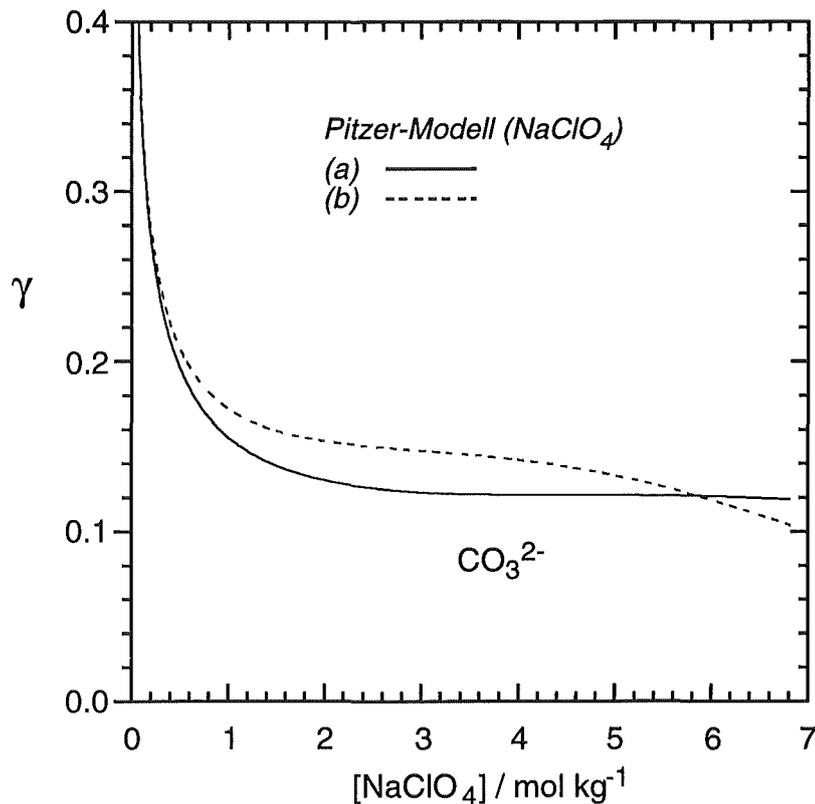


Abb. 3.8. Verlauf des Spurenaktivitätskoeffizienten von CO_3^{2-} als Funktion der NaClO_4 -Molalität bei 25°C , berechnet mit folgenden ternären Parametern:

- (a) — $\theta_{\text{CO}_3^{2-}/\text{ClO}_4^-} = 0.21$; $\psi_{\text{CO}_3^{2-}/\text{ClO}_4^-/\text{Na}^+} = -0.024$
 (b) - - - $\theta_{\text{CO}_3^{2-}/\text{ClO}_4^-} = 0.275$; $\psi_{\text{CO}_3^{2-}/\text{ClO}_4^-/\text{Na}^+} = -0.046$

3.2.3. Analoge Untersuchungen in NaCl-Lösung

Parallel zu den Untersuchungen in 0.1 - 5 M NaClO_4 wurden die Dissoziationskonstanten von H_2O und H_2CO_3 , d.h. $\log K'_w$, $\log K'_2$ und $\log K'_H K'_1 K'_2$, auf analoge Weise auch in 5.0 M NaCl bestimmt. Die Ergebnisse der jeweiligen Meßreihen sind im Anhang an der entsprechenden Stelle mitaufgeführt (Appendix 1 - 4). Für das System $\text{Na}^+/\text{H}^+/\text{OH}^-/\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}/\text{Cl}^-/\text{H}_2\text{O}$ liegt bereits ein kompletter Satz von Pitzer-Parametern vor [24-28] (Appendix 8), der sich auf zahlreiche unterschiedliche experimentelle Daten stützt. Mit diesem Datensatz lassen sich zuverlässige Werte für die Dissoziationskonstanten von H_2O und H_2CO_3 in NaCl -Lösung berechnen.

Tabelle 3.4 zeigt die in 5 M NaCl experimentell bestimmten Daten im Vergleich zu den anhand der bekannten Pitzer-Parameter berechneten Werten. Die kürzlich bei verschiedenen NaCl-Konzentrationen ermittelten Werte von Runde [21] beruhen ebenfalls auf der in Kapitel 2 beschriebenen Meßmethode für $\log [H^+]$. Die Gleichgewichtskonzentrationen von HCO_3^- und CO_3^{2-} wurden durch potentiometrische Titration bestimmt. Aufgrund der analogen experimentellen Bestimmungsmethoden werden die Ergebnisse von Runde [21] ebenfalls miteinbezogen in den Vergleich zwischen den experimentellen und berechneten Gleichgewichtskonstanten $\log K'_w$, $\log K'_2$ und $\log K'_H K'_1 K'_2$, in den Abbildungen 3.9 - 3.11 graphisch dargestellt als Funktion der NaCl-Molalität.

Tabelle 3.4. Dissoziationskonstanten von H_2O und H_2CO_3 in NaCl-Lösung bei 25°C; experimentell bestimmte und anhand bekannter Pitzer-Parameter berechnete Werte für $\log K'_w$, $\log K'_2$ und $\log K'_H K'_1 K'_2$

molare Skala		molale Skala		
I (mol/L)	$\log K'_w$ (exp)	I (mol/kg)	$\log K'_w$ (exp)	$\log K'_w$ (calc)
		0.1	- 13.80	- 13.79
		1.0	- 13.79	- 13.73
		3.0	- 14.02	- 13.98
		3.2	- 14.07	- 14.01
5.0	- 14.60 ± 0.04 - 14.58 ± 0.04 *	5.6	- 14.50 ± 0.04 - 14.48 ± 0.04 *	- 14.43
I (mol/L)	$\log K'_2$ (exp)	I (mol/kg)	$\log K'_2$ (exp)	$\log K'_2$ (calc)
0.1	- 9.73 ± 0.15	0.10	- 9.73 ± 0.15	- 9.88
1.0	- 9.49 ± 0.16	1.02	- 9.48 ± 0.16	- 9.54
3.0	- 9.55 ± 0.15	3.2	- 9.52 ± 0.15	- 9.51
5.0	- 9.84 ± 0.16 - 9.86 ± 0.05 *	5.6	- 9.79 ± 0.16 - 9.81 ± 0.05 *	- 9.80
I (mol/L)	$\log K'_H K'_1 K'_2$ (exp)	I (mol/kg)	$\log K'_H K'_1 K'_2$ (exp)	$\log K'_H K'_1 K'_2$ (calc)
0.1	- 17.43 ± 0.13	0.10	- 17.43 ± 0.13	- 17.50
1.0	- 17.13 ± 0.14	1.02	- 17.10 ± 0.14	- 17.07
3.0	- 17.40 ± 0.13	3.2	- 17.31 ± 0.13	- 17.29
5.0	- 18.14 ± 0.11 - 18.24 ± 0.09 *	5.6	- 17.99 ± 0.11 - 18.09 ± 0.09 *	- 17.90

* diese Arbeit; alle anderen Daten: Runde [21]

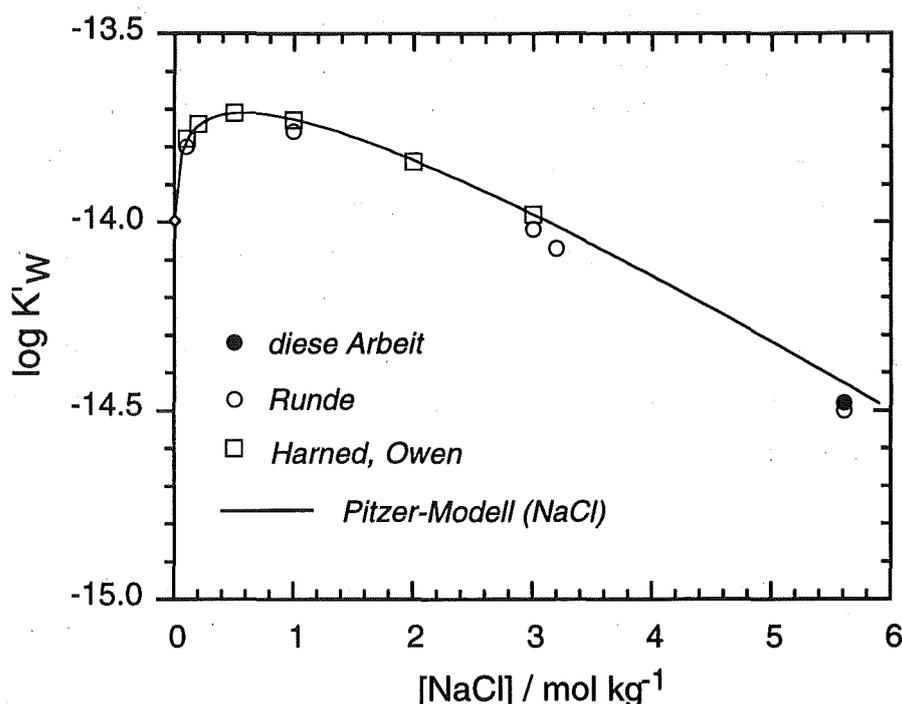


Abb. 3.9. Ionenprodukt des Wassers als Funktion der NaCl-Konzentration; Vergleich zwischen experimentellen Daten (diese Arbeit, Runde [21], Harned und Owen [41]) und der anhand des Pitzer-Modells berechneten Kurve (molale Skala, 25°C)

Die experimentell bestimmten Ionenprodukte des Wassers stimmen gut überein mit den berechneten Werten (Abb. 3.9). Die zugrunde liegenden ternären Pitzer-Parameter basieren auf älteren experimentelle Daten von Harned und Owen [41] ($\log K'_w$ - Werte und Aktivitätskoeffizienten von HCl in bis zu 3 M NaCl-Lösung).

Im Gegensatz zu den Ergebnissen in NaClO_4 -Lösung, stimmen in NaCl-Lösung die experimentell bestimmten Dissoziationskonstanten von H_2CO_3 , $\log K'_2$ (Abb. 3.10) und $\log K'_H K'_1 K'_2$ (Abb. 3.11), gut überein mit den Werten, die sich anhand des vollständigen Satzes von Pitzer-Parametern berechnen lassen. Lediglich der in 5.6 m NaCl bestimmte Wert für $\log K'_H K'_1 K'_2$ weicht etwas stärker ab vom berechneten Wert. Selbst diese Abweichung ($\Delta = 0.09$ bzw. 0.19) ist jedoch vergleichsweise niedrig gegenüber den Diskrepanzen von bis zu 0.5 logarithmischen Einheiten, die bei hohen NaClO_4 -Konzentrationen beobachtet wurden.

Die Übereinstimmung zwischen den experimentellen und den berechneten Werten für $\log K'_w$, $\log K'_2$ und $\log K'_H K'_1 K'_2$ in NaCl-Lösung kann als Beleg dafür gewertet

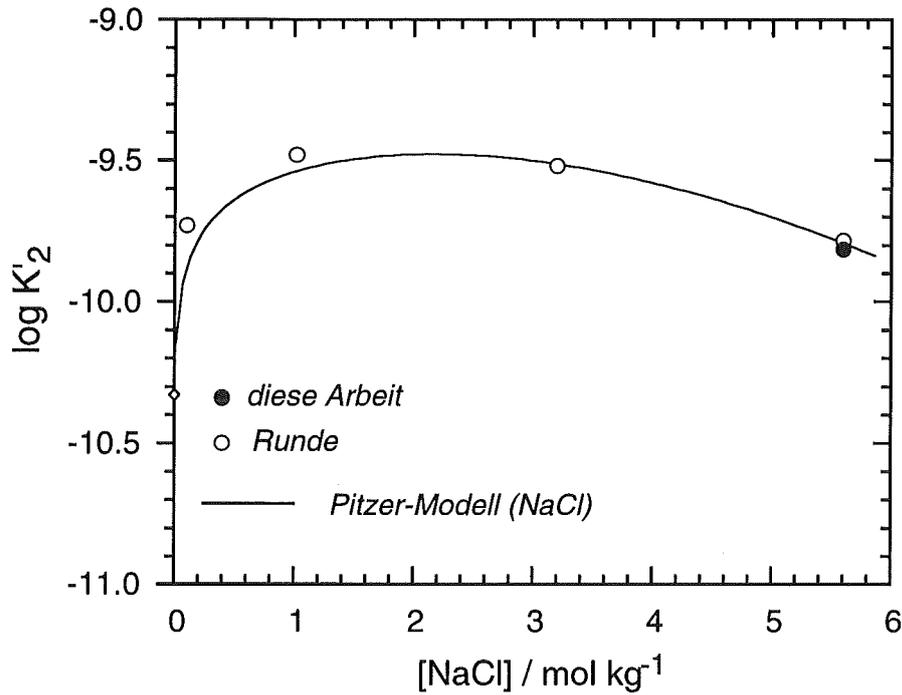


Abb. 3.10. Zweite Dissoziationskonstante von H_2CO_3 als Funktion der NaCl-Konz.; Vergleich zwischen experimentellen Daten (diese Arbeit, Runde [21]) und der anhand des Pitzer-Modells berechneten Kurve (molale Skala, 25°C)

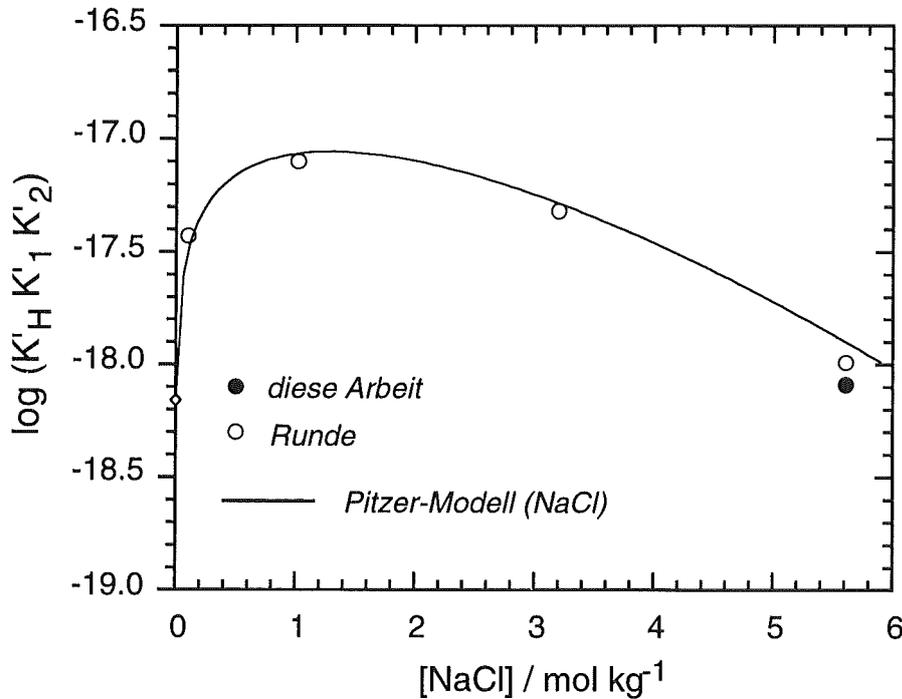


Abb. 3.11. Die Konstante $\log K'_H K'_1 K'_2$ als Funktion der NaCl-Konzentration; Vergleich zwischen experimentellen Daten (diese Arbeit, Runde [21]) und der anhand des Pitzer-Modells berechneten Kurve (molale Skala, 25°C)

werden, daß die in der vorliegenden Arbeit benutzte Meßanordnung und pH-Meter-Eichung sowie die angewandten Methoden zur Bestimmung der Gleichgewichtskonzentrationen von H^+ , OH^- , HCO_3^- und CO_3^{2-} zuverlässige Ergebnisse liefern.

4. Literaturverzeichnis

- [1] Kim, J.I.:
Chemical Behavior of Transuranium Elements in Natural Aquatic Systems, in:
Handbook on the Physics and Chemistry of the Actinides (Ed.: A.J. Freeman,
C. Keller), Vol. 4, Chap. 8, Elsevier Science Publ., Amsterdam, 1986
- [2] Fuger, J.:
Thermodynamic Properties of Actinide Aqueous Species Relevant to
Geochemical Problems,
Radiochim. Acta 58/59 (1992), 81
- [3] Lierse, Ch., Treiber, W., Kim, J.I.:
Hydrolysis Reactions of Neptunium(V),
Radiochim. Acta 38 (1985), 27
- [4] Neck, V., Kim, J.I., Kanellakopoulos, B.:
Solubility and Hydrolysis Behaviour of Neptunium(V),
Radiochim. Acta 56 (1992), 25
- [5] Neck, V., Runde, W., Kim, J.I., Kanellakopoulos, B.:
Solid-Liquid Equilibrium Reactions of Neptunium(V) in Carbonate Solution at
Different Ionic Strength,
Radiochimica Acta 65 (1994), 29
- [6] Neck, V., Runde, W., Kim, J.I.:
Solid-Liquid Equilibria of Neptunium(V) in Carbonate Solutions of Different
Ionic Strength (Part II),
Proceedings of the 2nd Int. Conf. on f-Elements, Helsinki, Aug. 1994
J. Alloys and Compounds (1995)
- [7] Maya, L.:
Hydrolysis and Carbonate Complexation of Dioxouranium(VI) in the Neutral
pH-Range at 25°C,
Inorg. Chem. 21 (1982), 2895
- [8] Maya, L.:
Hydrolysis and Carbonate Complexation of Dioxoneptunium(V) in 1.0 M
NaClO₄ at 25°C,
Inorg. Chem. 22 (1983), 2093
- [9] Bidoglio, G., Tanet, G., Chatt, A.:
Studies on Neptunium(V) Carbonate Complexes under Geologic Respository
Conditions,
Radiochim. Acta 38 (1985), 21

- [10] Nitsche, H., Standifer, E.M., Silva, R.J.:
Neptunium(V) Complexation with Carbonate
Lanth. and Act. Res. 3 (1990), 203
- [11] Ciavatta, L., Ferri, D., Grenthe, I., Salvatore, F.:
The First Acidification Step of the Tris(carbonato)dioxouranate(VI) Ion,
 $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$
Inorg. Chem. 20 (1981), 463
- [12] Ferri, D., Grenthe, I., Hietanen, S., Salvatore, F.:
Studies on Metal Carbonate Equilibria. 5. The Cerium(III) Carbonate
Complexes in Aqueous Perchlorate Media,
Acta Chem. Scand. A37 (1983), 359
- [13] Grenthe, I., Ferri, D., Salvatore, F., Riccio, G.:
Studies on Metal Carbonate Equilibria. Part 10. A Study of the Complex
Formation in the Uranium(VI) - Water - Carbon Dioxide(g) System at 25°C
J. Chem. Soc. Dalton Trans. (1984), 2439
- [14] Grenthe, I., Robouch, P., Vitorge, P.:
Chemical Equilibria in Actinide Carbonate Systems,
J. Less-Common Met. 122 (1986), 225
- [15] Robouch, P., Vitorge, P.:
Solubility of PuO_2CO_3
Inorg. Chim. Acta 140 (1987), 239
- [16] Riglet, C.:
Chimie du Neptunium et autres Actinides en milieu carbonate,
Rapport CEA-R-5535, CEN Fontenay aux Roses, France, 1990
- [17] Brücher, E., Glaser, J., Toth, I.:
Carbonate Exchange for the Complex $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$ in Aqueous Solution As
Studied by ^{13}C NMR Spectroscopy,
Inorg Chem. 30 (1991), 2239
- [18] Lundqvist, R.:
Hydrophilic Complexes of the Actinides. I. Carbonates of Trivalent Americium
and Europium,
Acta Chem. Scand. A36 (1982), 741
- [19] Meinrath, G., Kim, J.I.:
The Carbonate Complexation of the Am(III) Ion,
Radiochim. Acta 52/53 (1991), 29

- [20] Runde, W., Meinrath, G., Kim, J.I.:
A Study of Solid-Liquid Phase Equilibria of Trivalent Lanthanide and Actinide Ions in Carbonate Systems,
Radiochim. Acta 58/59 (1992), 93
- [21] Runde, W.:
Chemisches Verhalten von drei- und fünfwertigem Americium in salinen NaCl-Lösungen,
Dissertation, Technische Universität München, 1993
- [22] Neck, V., Kim, J.I., Kanellakopulos, B.:
Thermodynamisches Verhalten von Neptunium(V) in konzentrierten NaCl- und NaClO₄-Lösungen
Report KfK 5301 (1994)
- [23] Fanghänel, Th., Kim, J.I.:
Thermodynamics of Actinides in Concentrated Electrolyte Solutions: Formation of Cm(III) Chloro Complexes in CaCl₂ Solutions,
Proceedings of the 2nd Int. Conf. on f-Elements, Helsinki, Aug. 1994
J. Alloys and Compounds (1995)
- [24] Pitzer, K.S.:
Activity Coefficients in Electrolyte Solutions
CRC Press, Boca Raton, Florida, 1991
- [25] Pitzer, K.S., Mayorga, G.:
Thermodynamics of Electrolytes. II. Activity and Osmotic Coefficients for Strong Electrolytes with One or Both Ions Univalent,
J. Phys. Chem. 77 (1973), 2300
- [26] Pitzer, K.S., Kim, J.J.:
Thermodynamics of Electrolytes. IV. Activity and Osmotic Coefficients for Mixed Electrolytes,
J. Am. Chem. Soc. 96 (1974), 5701
- [27] Peiper, J.C., Pitzer, K.S.:
Thermodynamics of aqueous carbonate solutions including mixtures of sodium carbonate, bicarbonate, and chloride,
J. Chem. Thermodyn. 14 (1982), 613
- [28] Harvie, C.F., Møller, N., Weare, J.H.:
The Prediction of Mineral Solubilities in Natural Waters: The Na-K-Mg-Ca-H-Cl-SO₄-OH-HCO₃-CO₂-H₂O System to High Ionic Strengths at 25°C,
Geochim. Cosmochim. Acta 48 (1984), 723
- [29] Bates, R.G.:
The Modern Meaning of pH,
CRC Crit. Rev. Anal. Chem. 10 (1981), 247

- [30] Covington, A.K., Bates, R.G., Durst, R.A.:
Definition of pH Scales, Standard Reference Values, Measurement of pH and
Related Terminology,
Pure Appl. Chem. 55 (1983), 1467
- [31] Marcus, Y.:
Determination of pH in Highly Saline Waters,
Pure Appl. Chem. 61 (1989), 1133
- [32] Knauss, K.G., Wolery, Th.J., Jackson, K.J.:
A new approach to measuring pH in brines and other concentrated electrolytes,
Geochim. Cosmochim. Acta 54 (1990), 1519
- [33] Fanghänel, Th., Kim, J.I., Paviet, P., Klenze, R., Hauser, W.:
Thermodynamics of Radioactive Trace Elements in Concentrated Electrolyte
Solutions: Hydrolysis of Cm³⁺ in NaCl-Solutions,
Radiochim. Acta 66/67 (1994), 81
- [34] Ciavatta, L.:
The Specific Interaction Theory in Evaluating Ionic Equilibria,
Ann. Chim. (Rome) (1980), 551
- [35] Grenthe, I., Wanner, H.:
Guidelines for the Extrapolation to Zero Ionic Strength,
Report NEA-TDB-2, OECD, NEA Data Bank, Gif-sur-Yvette, France, 1989
- [36] Baes, C.F.Jr., Mesmer, R.E.:
The Hydrolysis of the Cations,
Wiley and Sons, New York, 1976
- [37] Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie,
Bd. Chlor, 8. Aufl., S.397, Verlag Chemie, Berlin, 1927
- [38] Moore, W.J., Hummel, D.O.:
Physikalische Chemie, 4. Aufl., S.495
De Gruyter Verlag, Berlin, 1973
- [39] Schwabe, K.:
pH-Messung;
Akademie-Verlag, Berlin, 1980
- [40] Irving, H.M., Miles, M.G., Pettit, L.D.:
A Study of Some Problems in Determining the Stoichiometric Proton
Dissociation Constants of Complexes by Potentiometric Titrations Using
a Glass Electrode,
Anal. Chim. Acta 38 (1967), 475

- [41] Harned, H.S., Owen, B.B.:
The Physical Chemistry of Electrolytic Solutions,
Reinhold Publ. Corp., New York, 1958
- [42] Fischer, R., Byé, J.:
Étude de l'influence des sels de fond sur le produit ionique apparent de l'eau
et la constante apparente de la deuxième alcalinité de l'éthylène diamine,
Soc. Chim. France (1964), 2920
- [43] Lagerström, G.:
Equilibrium Study of Polyanions III. Silicate Ions in NaClO₄ Medium,
Acta Chem. Scand. 13 (1959), 722
- [44] Mac Innes, D.,A., Belcher, D.:
The Thermodynamic Ionization Constants of Carbonic Acid,
J. Am. Chem. Soc. 55 (1933), 2630
- [45] Harned, H.S., Scholes, S.R.:
The Ionization Constant of HCO₃⁻ from 0 to 50°,
J. Am. Chem. Soc. 63 (1941), 1706
- [46] Harned, H.S., Davis, R.:
The Ionization Constant of Carbonic Acid in Water and the Solubility of
Carbon Dioxide in Water and Aqueous Salt Solutions from 0 - 50°,
J. Am. Chem. Soc. 65 (1943), 2030
- [47] Harned, H.S., Bonner, F.T.:
The First Ionization Constant of Carbonic Acid in Aqueous Solutions of
Sodium Chloride,
J. Am. Chem. Soc. 67 (1945), 1026
- [48] Nakayama, F.S.:
Thermodynamic Functions for the Dissociation of NaHCO₃^o, NaCO₃⁻, H₂CO₃
and HCO₃⁻,
J. Inorg. Nucl. Chem. 33 (1971), 1287
- [49] Nilsson, G., Rengemo, T., Sillén, L.G.:
Some Solution Equilibria Involving Calcium Sulfite and Carbonate
I. Simple Solubility Equilibria of CO₂, SO₂, CaCO₃, and CaSO₄,
Acta Chem. Scand. 12 (1958), 878
- [50] Frydman, M., Nilsson, G., Rengemo, T., Sillén, L.G.:
Some Solution Equilibria Involving Calcium Sulfite and Carbonate
III. The Acidity Constants of H₂CO₃ and H₂SO₃, and CaCO₃ + CaSO₃
Equilibria in NaClO₄ Medium at 25°C,
Acta Chem. Scand. 12 (1958), 878

- [51] Riesen, W., Gamsjäger, H., Schindler, P.W:
Complex formation in the ternary system Mg(II) - CO₂ - H₂O
Geochim. Cosmochim. Acta 41 (1977), 1193
und
Riesen, W.:
Thermodynamische Untersuchungen am quaternären System
Ca²⁺ - Mg²⁺ - CO₂ - H₂O,
Dissertation, Universität Bern, 1969
- [52] Bilinski, H., Schindler, P.:
Solubility and equilibrium constants of lead in carbonate solutions (25°C,
I = 0.3 mol dm⁻³),
Geochim. Cosmochim. Acta 46 (1982), 921
- [53] Cantrell, K.J., Byrne, R.H.:
Temperature Dependence of Europium Carbonate Complexation,
J. Solution Chem. 16 (1987), 555
- [54] Byrne, R.H., Miller, W.L.:
Copper(II) carbonate complexation in seawater,
Geochim. Cosmochim. Acta 49 (1985), 1837
- [55] Wagman, D.D., Evans, W.H., Parker, V.B., Schumm, R.H., Halow, I.,
Bailey, S.M., Churney, K.L., Nuttall, R.L.:
The NBS tables of chemical thermodynamic properties,
J. Phys. Chem. Ref. Data 11 (1982), Suppl. No. 2
- [56] Königsberger, E., Schmidt, P., Gamsjäger, H.:
Solid-Solute Phase Equilibria in Aqueous Solution.
VI. Solubilities, Complex Formation, and Ion-Interaction Parameters for the
System Na⁺ - Mg²⁺ - ClO₄⁻ - CO₂ - H₂O at 25°C,
J. Solution Chem. 21 (1992), 1195

5. Anhang

Appendix 1

Bestimmung der Beziehungen zwischen dem gemessenen Wert pH_{exp} und der analytischen H^+ - bzw. OH^- -Konzentration

a) die Beziehung zwischen pH_{exp} und $\log [\text{H}^+]$

I (mol/L)	Lösung	$\log [\text{H}^+]$	pH_{exp}	$(\text{pH}_{\text{exp}} + \log [\text{H}^+])$
NaClO₄				
0.1	0.10 M HClO ₄	- 1.00	1.09	0.09
	0.01 M HClO ₄ / 0.09 M NaClO ₄	- 2.00	2.08	0.08
	0.005 M HClO ₄ / 0.095 M NaClO ₄	- 2.30	2.40	0.10
1.0	0.1 M HClO ₄ / 0.90 M NaClO ₄	- 1.00	0.76	- 0.24
	0.05 M HClO ₄ / 0.95 M NaClO ₄	- 1.30	1.06	- 0.24
	0.01 M HClO ₄ / 0.99 M NaClO ₄	- 2.00	1.78	- 0.22
	0.002 M HClO ₄ / 0.998 M NaClO ₄	- 2.70	2.50	- 0.20
3.0	0.10 M HClO ₄ / 2.90 M NaClO ₄	- 1.00	0.27	- 0.73
	0.03 M HClO ₄ / 2.97 M NaClO ₄	- 1.52	0.79	- 0.73
	0.01 M HClO ₄ / 2.99 M NaClO ₄	- 2.00	1.30	- 0.70
	0.003 M HClO ₄ / 3.00 M NaClO ₄	- 2.52	1.81	- 0.71
5.0	0.10 M HClO ₄ / 5.00 M NaClO ₄	- 1.00	- 0.26	- 1.26
	0.03 M HClO ₄ / 5.00 M NaClO ₄	- 1.52	0.25	- 1.27
	0.01 M HClO ₄ / 5.00 M NaClO ₄	- 2.00	0.75	- 1.25
	0.005 M HClO ₄ / 5.00 M NaClO ₄	- 2.30	1.06	- 1.24
NaCl				
5.0	0.10 M HCl / 5.00 M NaCl	- 1.00	- 0.17	- 1.17
	0.05 M HCl / 5.00 M NaCl	- 1.30	0.11	- 1.19
	0.02 M HCl / 5.00 M NaCl	- 1.70	0.52	- 1.18
	0.01 M HCl / 5.00 M NaCl	- 2.00	0.82	- 1.18
	0.005 M HCl / 5.00 M NaCl	- 2.30	1.14	- 1.16

b) die Beziehung zwischen pH_{exp} und $\log [\text{OH}^-]$

I (mol/L)	Lösung	$\log [\text{OH}^-]$	pH_{exp}	$(\text{pH}_{\text{exp}} - \log [\text{OH}^-])$
NaClO₄				
0.1	0.10 M NaOH	- 1.00	12.89	13.89
	0.05 M NaOH / 0.05 M NaClO ₄	- 1.30	12.60	13.90
	0.01 M NaOH / 0.09 M NaClO ₄	- 2.00	11.86	13.86
1.0	0.10 M NaOH / 0.90 M NaClO ₄	- 1.00	12.61	13.61
	0.01 M NaOH / 0.99 M NaClO ₄	- 2.00	11.58	13.58
	0.001 M NaOH / 0.999 M NaClO ₄	- 3.00	10.55	13.55
3.0	0.333 M NaOH / 2.667 M NaClO ₄	- 0.48	13.02	13.50
	0.10 M NaOH / 2.90 M NaClO ₄	- 1.00	12.54	13.54
	0.02 M NaOH / 2.98 M NaClO ₄	- 1.70	11.86	13.56
	0.002 M NaOH / 2.998 M NaClO ₄	- 2.70	10.75	13.45
	0.001 M NaOH / 2.999 M NaClO ₄	- 3.00	10.42	13.42
5.0	0.10 M NaOH / 4.90 M NaClO ₄	- 1.00	12.61	13.61
	0.03 M NaOH / 4.97 M NaClO ₄	- 1.52	12.13	13.65
	0.01 M NaOH / 4.99 M NaClO ₄	- 2.00	11.67	13.67
	0.005 M NaOH / 4.995 M NaClO ₄	- 2.30	11.35	13.65
NaCl				
5.0	0.10 M NaOH / 4.90 M NaCl	- 1.00	12.38	13.38
	0.05 M NaOH / 4.95 M NaCl	- 1.30	12.10	13.40
	0.02 M NaOH / 4.98 M NaCl	- 1.70	11.72	13.42
	0.01 M NaOH / 4.99 M NaCl	- 2.00	11.42	13.42
	0.005 M NaOH / 4.995 M NaCl	- 2.30	11.10	13.40

Appendix 2

Potentiometrische Titrations zur Bestimmung von $\log K'_H K'_1 K'_2$ aus der CO_3^{2-} -Konzentration und $\log K'_2$ aus dem Pufferpunkt der Titrationskurve

$I = 0.1 \text{ mol/L (NaClO}_4\text{)}$

titrierte Lösung: 6 mL 0.05 M Na_2CO_3 + 0.75 mL 0.1 M NaHCO_3 + 5.25 mL 0.1 M NaClO_4
(keine Gleichgewichtslösung; Der Pufferpunkt wird nur dann durchschritten, wenn zu Beginn der Titration mehr CO_3^{2-} als HCO_3^- vorliegt. In Lösungen, die bei $I = 0.1 \text{ mol/L}$ im Gleichgewicht mit $p\text{CO}_2 = 10^{-3.52} \text{ atm}$ stehen, gilt jedoch stets $[\text{HCO}_3^-] > [\text{CO}_3^{2-}]$.)

titriert mit 0.1 M HClO_4

Pufferpunkt: $pH_{\text{exp}} = 10.03 \Rightarrow \log K'_2 = -9.92$

$I = 1.0 \text{ mol/L (NaClO}_4\text{)}$

titrierte Lösung: Gleichgewichtslösung (15 mL);
 $p\text{CO}_2 = 10^{-3.52} \text{ atm}$, $pH_{\text{exp}} = 9.80$, $\log [\text{H}^+] = -10.023$

titriert mit 0.30 M HClO_4 / 1.0 M NaClO_4

Äquivalentpunkt der 1. Stufe: $n_{\text{H}^+} = 0.30 \text{ mmol/mL} \cdot 5.7 \text{ mL} = 1.71 \text{ mmol}$
 $\Rightarrow \log [\text{CO}_3^{2-}] = -0.94 \Rightarrow \log K'_H K'_1 K'_2 = -17.47$

Pufferpunkt: $pH_{\text{exp}} = 9.41 \Rightarrow \log K'_2 = -9.63$

$I = 3.0 \text{ mol/L (NaClO}_4\text{)}$

titrierte Lösung: Gleichgewichtslösung (10 mL);
 $p\text{CO}_2 = 10^{-3.52} \text{ atm}$, $pH_{\text{exp}} = 9.52$, $\log [\text{H}^+] = -10.244$

titriert mit 0.25 M HClO_4 / 3.0 M NaClO_4

Äquivalentpunkt der 1. Stufe: $n_{\text{H}^+} = 0.25 \text{ mmol/mL} \cdot 4.0 \text{ mL} = 1.00 \text{ mmol}$
 $\Rightarrow \log [\text{CO}_3^{2-}] = -1.00 \Rightarrow \log K'_H K'_1 K'_2 = -17.97$

Pufferpunkt: $pH_{\text{exp}} = 9.08 \Rightarrow \log K'_2 = -9.80$

$I = 5.0 \text{ mol/L (NaCl)}$

titrierte Lösung: Gleichgewichtslösung (10 mL);
 $p\text{CO}_2 = 10^{-3.52} \text{ atm}$, $pH_{\text{exp}} = 9.26$, $\log [\text{H}^+] = -10.44$

titriert mit 0.207 M HCl / 5.0 M NaCl

Äquivalentpunkt der 1. Stufe: $n_{\text{H}^+} = 0.207 \text{ mmol/mL} \cdot 6.9 \text{ mL} = 1.43 \text{ mmol}$
 $\Rightarrow \log [\text{CO}_3^{2-}] = -0.85 \Rightarrow \log K'_H K'_1 K'_2 = -18.21$

Pufferpunkt: $pH_{\text{exp}} = 8.70 \Rightarrow \log K'_2 = -9.88$

Appendix 3

Experimentelle Bestimmung von $\log K'_2$ nach Gl. (2.23) aus der H^+ -Konzentration in $NaHCO_3 / Na_2CO_3 / NaClO_4$ - Maßlösungen

I (mol/L)	Lösung	$\log [H^+]$	$\log K'_2$
NaClO₄			
0.1	0.010 M NaHCO ₃ / 0.010 M Na ₂ CO ₃ / 0.070 M NaClO ₄	- 9.90	- 9.90
1.0	0.050 M NaHCO ₃ / 0.050 M Na ₂ CO ₃ / 0.850 M NaClO ₄	- 9.69	- 9.69
3.0	0.050 M NaHCO ₃ / 0.050 M Na ₂ CO ₃ / 2.85 M NaClO ₄	- 9.82	- 9.82
5.0	0.100 M NaHCO ₃ / 0.100 M Na ₂ CO ₃ / 4.70 M NaClO ₄	- 10.20	- 10.20
	0.030 M NaHCO ₃ / 0.030 M Na ₂ CO ₃ / 4.91 M NaClO ₄	- 10.19	- 10.19
	0.1081 M NaHCO ₃ / 0.0564 M Na ₂ CO ₃ / 4.75 M NaClO ₄	- 9.92	- 10.20
	0.1045 M NaHCO ₃ / 0.0777 M Na ₂ CO ₃ / 4.75 M NaClO ₄	- 10.05	- 10.18
NaCl			
5.0	0.100 M NaHCO ₃ / 0.100 M Na ₂ CO ₃ / 4.70 M NaCl	- 9.86	- 9.86
	0.030 M NaHCO ₃ / 0.030 M Na ₂ CO ₃ / 4.91 M NaCl	- 9.84	- 9.84

Appendix 4

Experimentelle Bestimmung der Gleichgewichtskonzentrationen von H^+ und CO_3^{2-} und die daraus ermittelten Werte $\log K'_H K'_1 K'_2$ (molare Skala, 25°C)

I(mol/L)	pH _{exp}	log [H ⁺]	(2 [CO ₃ ²⁻] + [HCO ₃ ⁻])	log [HCO ₃ ⁻]	log [CO ₃ ²⁻]	log K' _H K' ₁ K' ₂
0.1 M NaClO ₄						
(0.113)	9.70	- 9.59	0.051	-1.58	-1.90	-17.56
1 M NaClO ₄						
(1.12)	9.80	-10.023	0.292	-1.28	- 0.92 - 0.94 *	-17.45 -17.47
(1.17)	9.88	-10.103	0.401	-1.21	- 0.77	-17.46
(1.45)	10.11	-10.333	1.00	-1.01	- 0.35	-17.50
3 M NaClO ₄						
(3.03)	9.30	-10.024	0.086	-1.70	-1.48	-18.01
(3.10)	9.52	-10.244	0.227	-1.46	-1.02 -1.00 *	-17.99 -17.97
(3.21)	9.68	-10.404	0.486	-1.27	- 0.67	-17.96
(3.32)	9.78	-10.504	0.718	-1.19	- 0.49	-17.98
5 M NaClO ₄						
(5.04)	9.25	-10.51	0.100	-1.71	-1.39	-18.89
(5.09)	9.42	-10.68	0.216	-1.52	-1.03	-18.87
5 M NaCl						
(5.04)	9.00	-10.18	0.095	-1.74	-1.42	-18.26
(5.14)	9.27	-10.45	0.301	-1.47	- 0.87 - 0.85 *	-18.25 -18.21
	9.26	-10.44				

* bestimmt durch potentiometrische Titration;
alle anderen: [CO₃²⁻] bestimmt durch Gesamtcarbonattitration

Appendix 5

Zur Umrechnung von Konzentrationen, Gleichgewichtskonstanten und Aktivitätskoeffizienten von der molaren auf die molale Konzentrationskala

< Konzentrationen >

molare Konzentration c_i = Mol der gelösten Substanz i pro Liter Lösung

molale Konzentration m_i = Mol der gelösten Substanz i pro Kilogramm Lösungsmittel

Die Beziehungen zwischen der molaren und der molalen Konzentration sind gegeben durch

$$m_i = \frac{c_i}{d - (c_i M_i / 1000)} \quad (A1)$$

bzw.

$$c_i = \frac{1000 d m_i}{m_i M_i + 1000} \quad (A2)$$

M_i = Molmasse der gelösten Substanz i (NaClO_4 : $M_i = 122.44 \text{ g mol}^{-1}$)

d = Dichte der Lösung (g cm^{-3})

Umrechnungstabelle (aus Ref.[36], S. 439):

c (mol L ⁻¹)	m/c (L kg ⁻¹)		
	NaClO ₄	NaCl	
0.1	1.0073	1.0046	
0.2	1.0118	1.0064	
0.5	1.0256	1.0120	
1.0	1.0499	1.0218	* exp. bestimmt anhand Dichtemessung mit einem bei 25°C thermostatisierten Dichtemessgerät DMA 601 (Fa. Paar) 5.0 M NaClO ₄ ·H ₂ O (p.a., Fa. Merck): d = 1.380 g cm ⁻³
1.5	1.0759	1.0323	
2.0	1.1037	1.0434	
3.0	1.1652	1.0672	
4.0	1.2364	1.0933	
5.0	1.302 *	1.1218	

NaClO₄:

$$m_i \approx \frac{c_i}{1 - 0.0473 c_i}$$

NaCl:

$$m_i \approx \frac{c_i}{1 - 0.0212 c_i}$$

< Gleichgewichtskonstanten >

Liegen die am Gleichgewicht beteiligten Spezies j in Spurenkonzentrationen vor, so ist das Verhältnis m_j/c_j gegeben durch das Verhältnis m/c des Hauptelektrolyten (NaClO_4). Daraus folgt:

$$\log K'_{(m)}(\text{mol}^n \text{kg}^{-n}) = \log K'_{(c)}(\text{mol}^n \text{L}^{-n}) + n \log (m/c) \quad (\text{A3})$$

$\log K$	$\log K'_w$	$\log K'_H$	$\log K'_1$	$\log K'_2$	$\log K'_H K'_1 K'_2$
n	$n = 2$	$n = 1$	$n = 1$	$n = 1$	$n = 3$

< Aktivitätskoeffizienten >

Die partielle molare freie Enthalpie (chemisches Potential μ_i) einer gelösten Substanz i ist gegeben durch die Konzentration und den Aktivitätskoeffizienten auf der jeweiligen Konzentrationskala [24,41]:

$$\mu_i = \mu^\circ_{i(x)} + RT \ln x_i \cdot \gamma_i(x) = \mu^\circ_{i(m)} + RT \ln m_i \cdot \gamma_i(m) = \mu^\circ_{i(c)} + RT \ln c_i \cdot \gamma_i(c) \quad (\text{A4})$$

Index (x): Molenbruchskala, Index (m): molale Skala, Index (c): molare Skala

Die Standardzustände μ°_i sind üblicherweise so definiert, daß die Aktivitätskoeffizienten $\gamma_i(x)$, $\gamma_i(m)$ und $\gamma_i(c)$ in unendlich verdünnter Lösung gleich 1 werden [41]:

$$\mu^\circ_{i(x)} = \mu^\circ_{i(m)} + RT \ln \frac{1000}{M_s} = \mu^\circ_{i(c)} + RT \ln \frac{1000 \text{ d}^\circ}{M_s} \quad (\text{A5})$$

d.h..

$$x_i \cdot \gamma_i(x) = m_i \cdot \gamma_i(m) \cdot \frac{M_s}{1000} = c_i \cdot \gamma_i(c) \cdot \frac{M_s}{1000 \text{ d}^\circ} \quad (\text{A6})$$

M_s = Molmasse des Lösungsmittels (H_2O : $M_s = 18.0152 \text{ g Mol}^{-1}$)

d° = Dichte des reinen Lösungsmittels (H_2O : $M_s = 0.9971 \text{ g cm}^{-3}$ at 25°C)

Für die Umrechnung zwischen molaren und molalen Aktivitätskoeffizienten gilt somit [24]:

$$\gamma_i(m) = \gamma_i(c) \frac{c_i}{m_i \text{ d}^\circ} \quad (\text{A7})$$

bzw.

$$\gamma_i(c) = \gamma_i(m) \frac{m_i}{c_i} \text{ d}^\circ \quad (\text{A8})$$

Appendix 6

Experimentell bestimmte Dissoziationskonstanten von H₂O in NaClO₄-Lösung
(molale Skala, 25°C)

I (mol/kg)	log K' _w		Literaturdaten
	diese Arbeit		
0		- 13.997	Harned et al.[41]
0.1007	- 13.78 ± 0.03	- 13.77 ± 0.01	Fischer, Byé [42]
0.50		- 13.73	Lagerström[43]
0.51		- 13.72 ± 0.01	Fischer, Byé [42]
1.05	- 13.77 ± 0.04	- 13.76 ± 0.01	Fischer, Byé [42]
2.2		- 13.88 ± 0.01	Fischer, Byé [42]
3.0		- 14.03	Lagerström [43]
3.5	- 14.08 ± 0.07	- 14.07 ± 0.01	Fischer, Byé [42]
4.6		- 14.24 ± 0.02	Fischer, Byé [42]
6.5	- 14.67 ± 0.06		

Appendix 7

Experimentell bestimmte Dissoziationskonstanten von H₂CO₃ in NaClO₄-Lösung
(molale Skala, 25°C)

I(mol/kg)	log K' _H	log K' ₁	log K' _H K' ₁	log K' ₂	log K' _H K' ₁ K' ₂	Ref.
0	-1.464	-6.352	-7.815	-10.329	-18.144	Harned et al. [45-47]
		-6.358		-10.334		Nakayama [48]
0.1007				-9.91 ± 0.05	-17.55 ± 0.09	diese Arbeit
	-1.47	-6.13		-9.93 *	-17.52 *	Mac Innes et al. [44]
		-6.12			(in NaCl)	Harned et al. [45-47]
			-7.72	-9.95 ± 0.03	-17.67 ± 0.03	Maya [7]
					-17.41 ± 0.10 *	Meinrath, Kim [19]
					-17.44 ± 0.09 *	Runde, Kim [20]
0.304			-7.52	-9.75	-17.27	Bilinski, Schindler [52]
0.68			-7.56 ± 0.01	-9.53 ± 0.01	-17.09 ± 0.02	Cantrell, Byrne [53]
0.72				-9.54		Byrne, Miller [54]
1.0	-1.51	-6.04	-7.55 ± 0.01	-9.57 ± 0.02	-17.12 ± 0.02	Sillén et al. [49,50]
1.05				-9.64 ± 0.06	-17.40 ± 0.10	diese Arbeit
		-6.01		-9.53 ± 0.02		Maya [8]
				-9.48		Byrne, Miller [54]
				-9.53 ± 0.05		Brücher et al. [17]
3.0			-7.80	-9.57	-17.37	Riesen [51]
3.5				-9.74 ± 0.05	-17.79 ± 0.12	diese Arbeit
	-1.55	-6.33	-7.88 ± 0.01	-9.56 ± 0.02	-17.45 ± 0.02	Sillén et al. [49,50]
			-7.86	-9.55	-17.41 ± 0.03	Grenthe, Vitorge et al. [11-15]
				-9.83 ± 0.03		Brücher et al. [17]
6.5				-10.08 ± 0.04	-18.54 ± 0.08	diese Arbeit

* aus Originaldaten umgerechnet mit log γ_{H⁺} = - 0.10

Appendix 8

Für die Berechnungen in Kapitel 3 benutzte Pitzer-Parameter und Gleichgewichtskonstanten

binäre Wechselwirkungsparameter				
	$\beta^{(0)}$	$\beta^{(1)}$	C^ϕ	Ref.
Na ⁺ /Cl ⁻	0.0765	0.2664	0.00127	[24,25]
Na ⁺ /ClO ₄ ⁻	0.0554	0.2755	- 0.00118	[24,25]
Na ⁺ /OH ⁻	0.0864	0.253	0.0044	[24,25]
H ⁺ /Cl ⁻	0.1775	0.2945	0.00080	[24,25]
H ⁺ /ClO ₄ ⁻	0.1747	0.2931	0.00819	[24,25]
Na ⁺ /CO ₃ ²⁻	0.0362	1.51	0.0052	[24,27]
Na ⁺ /HCO ₃ ⁻	0.028	0.044	0	[24,27]

ternäre Wechselwirkungsparameter			
i / j / k	θ_{ij}	ψ_{ijk}	Ref.
H ⁺ /Na ⁺ /Cl ⁻	0.036	- 0.004	[24,26]
OH ⁻ /Cl ⁻ /Na ⁺	- 0.050	- 0.006	[24,26]
CO ₃ ²⁻ /Cl ⁻ /Na ⁺	- 0.02	0.0085	[24,28]
HCO ₃ ⁻ /Cl ⁻ /Na ⁺	0.03	- 0.015	[24,28]
H ⁺ /Na ⁺ /ClO ₄ ⁻	0.036	- 0.016	[24,26]
OH ⁻ /ClO ₄ ⁻ /Na ⁺	- 0.032	0	diese Arbeit
CO ₃ ²⁻ /ClO ₄ ⁻ /Na ⁺	0.21	- 0.024	diese Arbeit
HCO ₃ ⁻ /ClO ₄ ⁻ /Na ⁺	0.095	- 0.010	diese Arbeit
OH ⁻ /CO ₃ ²⁻ /Na ⁺	0.10	- 0.017	[24,28]
HCO ₃ ⁻ /CO ₃ ²⁻ /Na ⁺	- 0.04	0.002	[24,28]

thermodynamische Gleichgewichtskonstanten [55]

log K_w = - 13.996

log K₂ = - 10.330

log K_HK₁K₂ = - 18.164

In dieser Tabelle nicht aufgeführte Pitzer-Parameter wurden gleich Null gesetzt.

Appendix 9

Least squares Fits zur Bestimmung der ternären Wechselwirkungsparameter für HCO_3^- und CO_3^{2-} in NaClO_4 -Lösung

benutzte exp. Daten *	$\theta_{\text{CO}_3^{2-}/\text{ClO}_4^-}$	$\Psi_{\text{CO}_3^{2-}/\text{ClO}_4^-/\text{Na}^+}$	$\theta_{\text{HCO}_3^-/\text{ClO}_4^-}$	$\Psi_{\text{HCO}_3^-/\text{ClO}_4^-/\text{Na}^+}$	Standard- abweichung
A1,A2,A3,A4	0.274	- 0.045			0.089
A1,A3,A4	0.230	- 0.031			0.034
	0.140	(0)**			0.092
A1,A2,A3,A4 B1,B2,B3,B4	0.275	- 0.046	0.195	- 0.044	0.064
A1,A3,A4 B1,B2,B3,B4	0.231	- 0.031	0.151	- 0.030	0.023
	0.215	- 0.026	0.122	(- 0.020)**	0.025
	0.206	- 0.023	0.108	(- 0.015)**	0.030
	0.198	- 0.020	0.094	(- 0.010)**	0.035
	0.190	- 0.017	0.079	(- 0.005)**	0.043
	0.182	- 0.014	0.065	(0)**	0.049
A1,A2,A3,A4 B1,B2,B3,B4	0.226	- 0.028	0.097	(- 0.010)**	0.075
A1,A3,A4 B1,B2,B3,B4	0.198	- 0.020	0.094	(- 0.010)**	0.035
A1,(A2),A3,A4 B1,B2,B3,B4 (A2: halbe Gewichtung)	0.213	- 0.024	0.095	(- 0.010)**	0.054

* A1: $\log K'_H K'_1 K'_2$ (0.1 m NaClO_4)
 A2: $\log K'_H K'_1 K'_2$ (1.05 m NaClO_4)
 A3: $\log K'_H K'_1 K'_2$ (3.5 m NaClO_4)
 A4: $\log K'_H K'_1 K'_2$ (6.5 m NaClO_4)
 B1: $\log K'_2$ (0.1 m NaClO_4)
 B2: $\log K'_2$ (1.05 m NaClO_4)
 B3: $\log K'_2$ (3.5 m NaClO_4)
 B4: $\log K'_2$ (6.5 m NaClO_4)

** fixierter Wert