
EIN TEMPERATURABHÄNGIGES
THERMODYNAMISCHES MODELL
FÜR DAS SYSTEM
 $\text{H}^+ - \text{NH}_4^+ - \text{NA}^+ - \text{SO}_4^{2-} - \text{NO}_3^- - \text{CL}^- - \text{H}_2\text{O}$

I N A U G U R A L - D I S S E R T A T I O N
ZUR
ERLANGUNG DES DOKTORGRADES
DER MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHEN FAKULTÄT
DER UNIVERSITÄT ZU KÖLN

vorgelegt von

Elmar Friese

aus Köln

KÖLN, 2008

Berichterstatter: Prof. Dr. A. Ebel
Prof. Dr. A. Wahner

Tag der mündlichen Prüfung: 16.10.2008

Zusammenfassung

Atmosphärische Aerosolpartikel spielen eine bedeutende Rolle in verschiedenen Fragestellungen der Luftreinhaltung. Einen wesentlichen Bestandteil ihrer Masse bilden anorganische Komponenten wie Sulfat, Ammonium und Nitrat, die in der maritimen planetaren Grenzschicht u.a. durch Natrium und Chlorid ergänzt werden. Die Wirkung eines Aerosols ist vom Phasen- zustand der Partikel, ihrem Wassergehalt und der Partitionierung flüchtiger Komponenten zwischen Gas- und Partikelphase abhängig. Zur Bestimmung dieser Eigenschaften wird ein thermodynamisches Modell für das System $\text{H}^+ - \text{NH}_4^+ - \text{Na}^+ - \text{SO}_4^{2-} - \text{NO}_3^- - \text{Cl}^- - \text{H}_2\text{O}$ temperaturabhängig parametrisiert und verwendet um Aktivitätskoeffizienten, den Gleichgewichtsdampfdruck von H_2O , HNO_3 , HCl , H_2SO_4 und NH_3 sowie die Sättigung bezüglich 26 im System auftretender Festkörper ($\text{NaCl}(\text{cr})$, $\text{NaCl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}(\text{cr})$, $\text{Na}_2\text{SO}_4(\text{cr})$, $\text{Na}_2\text{SO}_4\cdot 10\text{H}_2\text{O}(\text{cr})$, $\text{NaNO}_3\cdot \text{Na}_2\text{SO}_4\cdot \text{H}_2\text{O}(\text{cr})$, $\text{Na}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2(\text{cr})$, $\text{NaHSO}_4(\text{cr})$, $\text{NaHSO}_4\cdot \text{H}_2\text{O}(\text{cr})$, $\text{NaNH}_4\text{SO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}(\text{cr})$, $\text{NaNO}_3(\text{cr})$, $\text{NH}_4\text{Cl}(\text{cr})$, $\text{NH}_4\text{NO}_3(\text{cr})$, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4(\text{cr})$, $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SO}_4)_2(\text{cr})$, $\text{NH}_4\text{HSO}_4(\text{cr})$, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4\cdot 2\text{NH}_4\text{NO}_3(\text{cr})$, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4\cdot 3\text{NH}_4\text{NO}_3(\text{cr})$, $\text{H}_2\text{SO}_4\cdot \text{H}_2\text{O}(\text{cr})$, $\text{H}_2\text{SO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}(\text{cr})$, $\text{H}_2\text{SO}_4\cdot 3\text{H}_2\text{O}(\text{cr})$, $\text{H}_2\text{SO}_4\cdot 4\text{H}_2\text{O}(\text{cr})$, $\text{H}_2\text{SO}_4\cdot 6,5\text{H}_2\text{O}(\text{cr})$, $\text{HNO}_3\cdot \text{H}_2\text{O}(\text{cr})$, $\text{HNO}_3\cdot 2\text{H}_2\text{O}(\text{cr})$, $\text{HNO}_3\cdot 3\text{H}_2\text{O}(\text{cr})$ und $\text{HCl}\cdot 3\text{H}_2\text{O}(\text{cr})$) zu bestimmen. Die Bildungsenthalpien der komplexen Salze $\text{NaNH}_4\text{SO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}(\text{cr})$ und $\text{Na}_2\text{SO}_4\cdot \text{NaNO}_3\cdot \text{H}_2\text{O}(\text{cr})$ werden berechnet. Das Modell des Gesamtsystems ist bei Temperaturen $\approx 263,15$ bis 330 K für Konzentrationen bis zur Sättigung bezüglich der auftretenden Festkörper gültig. In den Teilsystemen $\text{H}^+ - \text{NH}_4^+ - \text{NO}_3^- - \text{SO}_4^{2-} - \text{H}_2\text{O}$ (System I) und $\text{H}^+ - \text{NO}_3^- - \text{SO}_4^{2-} - \text{Cl}^- - \text{H}_2\text{O}$ (System II) erweitert sich der Gültigkeitsbereich auf Temperaturen bis unterhalb 200 K und für System I auf Konzentrationen, die stark übersättigten Lösungen entsprechen. In $\text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ Lösungen wird die Wiedergabe des HSO_4^- -Dissoziationsgrads durch das Modell über weite Temperatur- und Konzentrationsbereiche nahe der experimentellen Genauigkeit erreicht. Zur Parametrisierung des Modells werden Labormessungen des Dampfdrucks, des osmotischen Koeffizienten, EMK Messungen, Messungen des Dissoziationsgrads des Hydrogensulfat-Ions, der Dissoziationskonstante von NH_3 , sowie experimentell bestimmte kalorimetrische Eigenschaften wässriger Lösungen wie Verdünnungs-, Lösungs- oder Mischungsenthalpie und Wärmekapazität verwendet. Vergleiche mit experimentell bestimmten mittleren Aktivitätskoeffizienten von HCl in $\text{HCl} - \text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ Lösungen, Festkörperlöslichkeiten in den quarternären Systemen $\text{H}^+ - \text{Na}^+ - \text{Cl}^- - \text{SO}_4^{2-} - \text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}^+ - \text{NH}_4^+ - \text{Cl}^- - \text{SO}_4^{2-} - \text{H}_2\text{O}$ und $\text{Na}^+ - \text{NH}_4^+ - \text{NO}_3^- - \text{SO}_4^{2-} - \text{H}_2\text{O}$ sowie Dampfdruckmessungen von HNO_3 , HCl , H_2SO_4 und NH_3 zeigen die große Genauigkeit des Modells.

Abstract

Atmospheric aerosol particles are important in many air pollution problems. A significant portion of their mass is composed of anorganic components like sulfate, ammonium, and nitrate supplemented by sodium and chloride within the maritime planetary boundary layer. The effects of aerosols are dependent on the phase state of the particles, their water content, and the partitioning of volatile components between the aerosol and vapor phases. For the determination of this properties a thermodynamic model of the system $\text{H}^+ - \text{NH}_4^+ - \text{Na}^+ - \text{SO}_4^{2-} - \text{NO}_3^- - \text{Cl}^- - \text{H}_2\text{O}$ is parameterized and used to represent activity coefficients, equilibrium partial pressures of H_2O , HNO_3 , HCl , H_2SO_4 , and NH_3 as well as saturation with respect to 26 solid phases ($\text{NaCl}(\text{cr})$, $\text{NaCl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}(\text{cr})$, $\text{Na}_2\text{SO}_4(\text{cr})$, $\text{Na}_2\text{SO}_4\cdot 10\text{H}_2\text{O}(\text{cr})$, $\text{NaNO}_3\cdot \text{Na}_2\text{SO}_4\cdot \text{H}_2\text{O}(\text{cr})$, $\text{Na}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2(\text{cr})$, $\text{NaHSO}_4(\text{cr})$, $\text{NaHSO}_4\cdot \text{H}_2\text{O}(\text{cr})$, $\text{NaNH}_4\text{SO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}(\text{cr})$, $\text{NaNO}_3(\text{cr})$, $\text{NH}_4\text{Cl}(\text{cr})$, $\text{NH}_4\text{NO}_3(\text{cr})$, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4(\text{cr})$, $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SO}_4)_2(\text{cr})$, $\text{NH}_4\text{HSO}_4(\text{cr})$, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4\cdot 2\text{NH}_4\text{NO}_3(\text{cr})$, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4\cdot 3\text{NH}_4\text{NO}_3(\text{cr})$, $\text{H}_2\text{SO}_4\cdot \text{H}_2\text{O}(\text{cr})$, $\text{H}_2\text{SO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}(\text{cr})$, $\text{H}_2\text{SO}_4\cdot 3\text{H}_2\text{O}(\text{cr})$, $\text{H}_2\text{SO}_4\cdot 4\text{H}_2\text{O}(\text{cr})$, $\text{H}_2\text{SO}_4\cdot 6.5\text{H}_2\text{O}(\text{cr})$, $\text{HNO}_3\cdot \text{H}_2\text{O}(\text{cr})$, $\text{HNO}_3\cdot 2\text{H}_2\text{O}(\text{cr})$, $\text{HNO}_3\cdot 3\text{H}_2\text{O}(\text{cr})$ und $\text{HCl}\cdot 3\text{H}_2\text{O}(\text{cr})$). Enthalpies of formation of the complex salts $\text{NaNH}_4\text{SO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}(\text{cr})$ and $\text{Na}_2\text{SO}_4\cdot \text{NaNO}_3\cdot \text{H}_2\text{O}(\text{cr})$ are calculated. The model is valid for temperatures $\lesssim 263,15$ to 330 K and concentrations from infinite dilution to saturation with respect to the solid phases. For the sub-systems $\text{H}^+ - \text{NH}_4^+ - \text{NO}_3^- - \text{SO}_4^{2-} - \text{H}_2\text{O}$ (system I) and $\text{H}^+ - \text{NO}_3^- - \text{SO}_4^{2-} - \text{Cl}^- - \text{H}_2\text{O}$ (system II) the area of validity is expanded to temperatures below 200 K and for system I to supersaturated solutions. For $\text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ solutions the degree of dissociation of bisulfate is represented near the experimental uncertainty over wide temperature and concentration ranges. Values for the model parameters are determined from literature data for vapour pressures, osmotic coefficients, electromotive forces, degrees of dissociation of bisulfate, dissociation constants of NH_3 as well as experimental determined calorimetric properties of aqueous solutions like enthalpy of dilution, enthalpy of solution, enthalpy of mixing and heat capacity. The high accuracy of the model is demonstrated by comparisons with experimental determined mean activity coefficients of HCl in $\text{HCl} - \text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ solutions, solubility measurements for the quaternary systems $\text{H}^+ - \text{Na}^+ - \text{Cl}^- - \text{SO}_4^{2-} - \text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}^+ - \text{NH}_4^+ - \text{Cl}^- - \text{SO}_4^{2-} - \text{H}_2\text{O}$, and $\text{Na}^+ - \text{NH}_4^+ - \text{NO}_3^- - \text{SO}_4^{2-} - \text{H}_2\text{O}$, as well as vapour pressure measurements of HNO_3 , HCl , H_2SO_4 , and NH_3 .

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Thermodynamisches Modell	7
2.1	Nahbereich	8
2.2	Fernbereich	13
2.3	Enthalpien und Wärmekapazität	16
2.4	Debye–Hückel Koeffizienten	19
2.5	Temperaturabhängigkeit der Modellparameter	21
3	Phasengleichgewichte	23
3.1	Gleichgewicht zwischen Flüssigphase und Festkörper	24
3.2	Gleichgewicht zwischen Gas- und Flüssigphase	27
4	Allgemeine Datenbehandlung	31
4.1	Auswertung von Labormessungen	31
4.2	Regressionsverfahren	36
5	Parametrisierung des PSC–Modells	39
5.1	H ₂ SO ₄ – H ₂ O	41
5.1.1	Dissoziationskonstante von HSO ₄ [−]	41

5.1.2	Modifikation der Modellgleichungen	43
5.1.3	Anwendung des Regressionsverfahrens	44
5.1.4	Ergebnisse	58
5.2	HCl – H ₂ O und HNO ₃ – H ₂ O	67
5.3	(NH ₄) ₂ SO ₄ – H ₂ O	69
5.4	NH ₄ NO ₃ – H ₂ O	69
5.5	NH ₄ Cl – H ₂ O	73
5.6	Na ₂ SO ₄ – H ₂ O	78
5.7	NaNO ₃ – H ₂ O	88
5.8	NaCl – H ₂ O	101
5.9	HNO ₃ – H ₂ SO ₄ – H ₂ O	107
5.10	HCl – H ₂ SO ₄ – H ₂ O	113
5.11	HCl – HNO ₃ – H ₂ O	116
5.12	H ₂ SO ₄ – (NH ₄) ₂ SO ₄ – H ₂ O	116
5.13	HNO ₃ – NH ₄ NO ₃ – H ₂ O und NH ₄ NO ₃ – (NH ₄) ₂ SO ₄ – H ₂ O .	124
5.14	H ₂ SO ₄ – Na ₂ SO ₄ – H ₂ O	128
5.15	HNO ₃ – NaNO ₃ – H ₂ O	135
5.16	HCl – NH ₄ Cl – H ₂ O	138
5.17	HCl – NaCl – H ₂ O	142
5.18	NH ₄ Cl – (NH ₄) ₂ SO ₄ – H ₂ O	146
5.19	NH ₄ Cl – NH ₄ NO ₃ – H ₂ O	151
5.20	Na ₂ SO ₄ – (NH ₄) ₂ SO ₄ – H ₂ O	155
5.21	NaNO ₃ – NH ₄ NO ₃ – H ₂ O	158
5.22	NaCl – NH ₄ Cl – H ₂ O	163
5.23	NaNO ₃ – Na ₂ SO ₄ – H ₂ O	168
5.24	NaCl – Na ₂ SO ₄ – H ₂ O	171
5.25	NaCl – NaNO ₃ – H ₂ O	179
5.26	Zusammenfassung der Parametrisierung	184
6	Diskussion und Anwendung des Modells	191
6.1	Mittlerer Aktivitätskoeffizient von HCl in wässriger HCl – Na ₂ SO ₄ Lösung	191
6.2	Dampfdruck über wässrigen Lösungen	196

6.2.1	Dampfdruck von HCl und HNO ₃ über HCl – HNO ₃ – H ₂ SO ₄ – H ₂ O Lösungen bei tiefen Temperaturen . . .	196
6.2.2	NH ₃ -Dampfdruck bei 298,15 K	199
6.2.3	Dampfdruck von H ₂ SO ₄ über wässrigen H ₂ SO ₄ – (NH ₄) ₂ SO ₄ Lösungen bei 303,15 K	200
6.3	Festkörperlöslichkeiten	200
6.3.1	H ⁺ – Na ⁺ – Cl [–] – SO ₄ ^{2–} – H ₂ O	201
6.3.2	Na ⁺ – NH ₄ ⁺ – Cl [–] – SO ₄ ^{2–} – H ₂ O	201
6.3.3	Na ⁺ – NH ₄ ⁺ – NO ₃ [–] – SO ₄ ^{2–} – H ₂ O	202
6.3.4	Gibb'sche Bildungsenergien und –Enthalpien	202
7	Zusammenfassung und Ausblick	217
	Literaturverzeichnis	221
	Danksagung	259

Abbildungsverzeichnis

2.1	Debye–Hückel Koeffizienten	20
3.1	Molare Wärmekapazität von Wasser und Eis	26
3.2	Wasseraktivität in Abhängigkeit von der Gefrierpunktser- niedrigung	27
5.1	Residuen des stöchiometrischen osmotischen Koeffizienten von wässrigem H_2SO_4	49
5.2	Residuen von Elektrodenpotentialen im System $\text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$	51
5.3	HSO_4^- -Dissoziationsgrad in $\text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ Lösungen	52
5.4	Residuen des HSO_4^- -Dissoziationsgrads	53
5.5	Verdünnungsenthalpie von $\text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ Lösungen	54
5.6	Scheinbare molare Wärmekapazität von $\text{H}_2\text{SO}_4(\text{aq})$ bei höchstgradiger Verdünnung	56
5.7	Residuen der scheinbaren molaren Wärmekapazität von $\text{H}_2\text{SO}_4(\text{aq})$	57
5.8	Residuen der Aktivitätsproduktendifferenz von $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}(\text{cr})$	58
5.9	Sättigung wässriger Schwefelsäure bezüglich Eis und $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}(\text{cr})$	60
5.10	Dissoziationsgrad von HSO_4^- in wässrigem H_2SO_4 . I	61
5.11	Dissoziationsgrad von HSO_4^- in wässrigem H_2SO_4 . II	62

5.12	H ₂ O–Dampfdruck über H ₂ SO ₄ – H ₂ O Lösungen. I	63
5.13	H ₂ O–Dampfdruck über H ₂ SO ₄ – H ₂ O Lösungen. II	64
5.14	H ₂ O–Dampfdruck über H ₂ SO ₄ – H ₂ O Lösungen. III	65
5.15	H ₂ O–Dampfdruck über H ₂ SO ₄ – H ₂ O Lösungen. IV	66
5.16	Phasendiagramm des Systems H ₂ SO ₄ – H ₂ O	67
5.17	Festkörperlöslichkeiten und osmotische Koeffizienten bei Sättigung im System NH ₄ NO ₃ – H ₂ O	72
5.18	Osmotische Koeffizienten von NH ₄ Cl – H ₂ O Lösungen	75
5.19	Scheinbare relative molare Enthalpie und Wärmekapazität von NH ₄ Cl(aq)	76
5.20	Festkörperlöslichkeiten und osmotische Koeffizienten bei Sättigung im System NH ₄ Cl – H ₂ O	77
5.21	Residuen des osmotischen Koeffizienten von Na ₂ SO ₄ – H ₂ O Lösungen	81
5.22	Residuen von Elektrodenpotentialen im System Na ₂ SO ₄ – H ₂ O	83
5.23	Integrale Lösungswärme von Na ₂ SO ₄ (cr) in Wasser	84
5.24	Scheinbare relative molare Enthalpie von Na ₂ SO ₄ (aq)	85
5.25	Scheinbare molare Wärmekapazität von Na ₂ SO ₄ (aq)	86
5.26	Phasendiagramm des Systems Na ₂ SO ₄ – H ₂ O	88
5.27	Osmotischer Koeffizient von NaNO ₃ – H ₂ O Lösungen	92
5.28	Residuen des osmotischen Koeffizienten von NaNO ₃ – H ₂ O Lösungen	93
5.29	Residuen der Verdünnungswärme von NaNO ₃ – H ₂ O Lösungen	94
5.30	Lösungsenthalpie im System NaNO ₃ – H ₂ O	95
5.31	Wärmekapazität von NaNO ₃ (aq)	96
5.32	Residuen der Wärmekapazität von NaNO ₃ (aq)	97
5.33	Festkörperlöslichkeiten im System NaNO ₃ – H ₂ O	98
5.34	Osmotischer Koeffizient von NaNO ₃ – H ₂ O Lösungen bei Sättigung bezüglich NaNO ₃ (cr)	99
5.35	Osmotischer Koeffizient von NaCl – H ₂ O Lösungen	102
5.36	Mittlerer Aktivitätskoeffizient von NaCl in NaCl – H ₂ O Lösungen	103
5.37	Scheinbare relative molare Enthalpie von NaCl(aq)	104
5.38	Scheinbare molare Wärmekapazität von NaCl(aq)	105

5.39	Festkörperlöslichkeiten im System $\text{NaCl} - \text{H}_2\text{O}$	106
5.40	Sättigungskurven von Eis und $\text{HNO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}(\text{cr})$ in wässrigen Salpeterschwefelsäuregemischen	109
5.41	Aktivitätsprodukte im System $\text{HNO}_3 - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ bei Sättigung bezüglich verschiedener Festkörper	110
5.42	Residuen des HNO_3 -Dampfdrucks im System $\text{HNO}_3 - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$	111
5.43	HNO_3 -Dampfdruck über wässrigen Salpeterschwefelsäuregemischen	111
5.44	H_2O -Dampfdruck über wässrigen Salpeterschwefelsäuregemischen	112
5.45	Effektive Henry-Konstante von HCl für $\text{H}_2\text{SO}_4(\text{aq})$	114
5.46	Löslichkeiten von HCl in $\text{H}_2\text{SO}_4(\text{aq})$	115
5.47	Residuen des stöchiometrischen osmotischen Koeffizienten von $\text{H}_2\text{SO}_4 - (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ Lösungen	118
5.48	Stöchiometrischer Aktivitätskoeffizient von H_2SO_4 in $\text{H}_2\text{SO}_4 - (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ Lösungen	119
5.49	Wasseraktivität in $\text{H}_2\text{SO}_4 - (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ Lösungen	120
5.50	Residuen des H_2O -Dampfdrucks über $\text{H}_2\text{NH}_4\text{SO}_4(\text{aq})$	121
5.51	Phasendiagramm des Systems $\text{H}_2\text{SO}_4 - (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$	122
5.52	Festkörperlöslichkeiten im System $\text{H}_2\text{SO}_4 - (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$	123
5.53	Löslichkeiten von $\text{NH}_4\text{NO}_3(\text{cr})$ in wässrigen $\text{HNO}_3 - \text{NH}_4\text{NO}_3$ Mischungen	125
5.54	Stöchiometrischer osmotischer Koeffizient von $\{(1-y)\text{H}_2\text{SO}_4 + y\text{Na}_2\text{SO}_4\}(\text{aq})$	130
5.55	Stöchiometrischer mittlerer Aktivitätskoeffizient von H_2SO_4 in wässrigen $\text{H}_2\text{SO}_4 - \text{Na}_2\text{SO}_4$ Mischungen	131
5.56	Dissoziationsgrad von HSO_4^- in $\text{H}_2\text{SO}_4 - \text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ Lösungen	132
5.57	Residuen des stöchiometrischen osmotischen Koeffizienten von $\text{H}_2\text{SO}_4 - \text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ Lösungen	133
5.58	Phasendiagramme des Systems $\text{H}_2\text{SO}_4 - \text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$	135
5.59	Wasseraktivität und mittlerer Aktivitätskoeffizient von HNO_3 in wässrigen $\text{HNO}_3 - \text{NaNO}_3$ Lösungen	136
5.60	Festkörperlöslichkeiten im System $\text{HNO}_3 - \text{NaNO}_3 - \text{H}_2\text{O}$	137

5.61 Mittlerer Aktivitätskoeffizient von HCl in HCl – NH ₄ Cl – H ₂ O Lösungen	140
5.62 Residuen des mittleren Aktivitätskoeffizienten von HCl in wässrigen HCl – NH ₄ Cl Lösungen	141
5.63 Löslichkeiten von NH ₄ Cl(cr) in HCl(aq)	141
5.64 $\gamma_{\text{NH}_4^+}/\gamma_{\text{H}^+}$ in NH ₄ Cl(aq)	142
5.65 Residuen des osmotischen Koeffizienten bei der Gefrierpunkttemperatur in HCl – NaCl – H ₂ O Lösungen	143
5.66 Mittlerer Aktivitätskoeffizient von HCl in wässrigen HCl – NaCl Mischungen	145
5.67 Residuen des mittleren Aktivitätskoeffizienten von HCl in wässrigen HCl – NaCl Mischungen	146
5.68 Phasendiagramme des Systems HCl – NaCl – H ₂ O	146
5.69 Gleichzeitige Sättigung bezüglich NH ₄ Cl(cr) und (NH ₄) ₂ SO ₄ (cr) in NH ₄ Cl – (NH ₄) ₂ SO ₄ – H ₂ O Lösungen	148
5.70 Phasendiagramme des Systems NH ₄ Cl – (NH ₄) ₂ SO ₄ – H ₂ O	150
5.71 Osmotischer Koeffizient von NH ₄ Cl – (NH ₄) ₂ SO ₄ – H ₂ O Lösungen	150
5.72 Residuen des osmotischen Koeffizienten in wässrigen NH ₄ Cl – NH ₄ NO ₃ Mischungen	152
5.73 Osmotischer Koeffizient von NH ₄ Cl – NH ₄ NO ₃ – H ₂ O Lösungen	153
5.74 Phasendiagramme des Systems NH ₄ Cl – NH ₄ NO ₃ – H ₂ O	155
5.75 Residuen des osmotischen Koeffizienten von Na ₂ SO ₄ – (NH ₄) ₂ SO ₄ – H ₂ O Lösungen	156
5.76 Phasendiagramme des Systems Na ₂ SO ₄ – (NH ₄) ₂ SO ₄ – H ₂ O	157
5.77 Gleichzeitige Sättigung bezüglich Na ₂ SO ₄ ·10H ₂ O(cr) und Eis in Na ₂ SO ₄ – (NH ₄) ₂ SO ₄ – H ₂ O Lösungen	158
5.78 Osmotischer Koeffizient von wässrigen NaNO ₃ – NH ₄ NO ₃ Mischungen	160
5.79 Phasendiagramme des Systems NaNO ₃ – NH ₄ NO ₃ – H ₂ O	162
5.80 Festkörperlöslichkeiten im System NaNO ₃ – NH ₄ NO ₃ – H ₂ O	162
5.81 H ₂ O–Dampfdruck über gesättigten NaNO ₃ – NH ₄ NO ₃ Lösungen	163
5.82 Osmotische Koeffizienten von wässrigen NaCl – NH ₄ Cl Lösungen	165

5.83 Mittlerer Aktivitätskoeffizient von NaCl in NaCl – NH ₄ Cl – H ₂ O Lösungen	166
5.84 Phasendiagramme des Systems NaCl – NH ₄ Cl – H ₂ O	168
5.85 Phasendiagramme des Systems NaNO ₃ – Na ₂ SO ₄ – H ₂ O	169
5.86 Residuen der Wasseraktivität in NaCl – Na ₂ SO ₄ – H ₂ O Lösungen	171
5.87 Integrale Lösungsenthalpie im System NaCl – Na ₂ SO ₄ – H ₂ O	172
5.88 Residuen des osmotischen Koeffizienten wässriger NaCl – Na ₂ SO ₄ Mischungen	174
5.89 Mittlerer Aktivitätskoeffizient von NaCl in NaCl – Na ₂ SO ₄ – H ₂ O Lösungen	176
5.90 Mischungsenthalpie von wässrigen NaCl – Na ₂ SO ₄ Lösungen	177
5.91 Phasendiagramme des Systems NaCl – Na ₂ SO ₄ – H ₂ O	179
5.92 Löslichkeit von NaCl·2H ₂ O(cr) in NaCl – NaNO ₃ – H ₂ O Mischungen	179
5.93 Phasendiagramme des Systems NaCl – NaNO ₃ – H ₂ O	182
5.94 Mittlerer Aktivitätskoeffizient von NaCl in NaCl – NaNO ₃ – H ₂ O Lösungen	182
5.95 Residuen des osmotischen Koeffizienten von wässrigen NaCl – NaNO ₃ Mischungen	183
5.96 Wasseraktivität in NaCl – NaNO ₃ – H ₂ O Lösungen	184
6.1 Stöchiometrischer mittlerer Aktivitätskoeffizient von HCl in HCl – Na ₂ SO ₄ – H ₂ O Lösungen. I	192
6.2 Residuen des stöchiometrischen mittleren Aktivitätskoeffizienten von HCl in HCl – Na ₂ SO ₄ – H ₂ O Lösungen. I	193
6.3 Stöchiometrischer mittlerer Aktivitätskoeffizient von HCl in HCl – Na ₂ SO ₄ – H ₂ O Lösungen. II	194
6.4 Residuen des stöchiometrischen mittleren Aktivitätskoeffizienten von HCl in HCl – Na ₂ SO ₄ – H ₂ O Lösungen. II	195
6.5 Effektive Henry-Konstante von HCl für HCl – HNO ₃ – H ₂ SO ₄ – H ₂ O Lösungen	197
6.6 Dissoziationskonstante von NH ₃ in wässrigem (NH ₄) ₂ SO ₄	200
6.7 Reziprokes Salzdiagramm des Systems H ⁺ – Na ⁺ – Cl [–] – SO ₄ ^{2–} – H ₂ O bei 263,15 K	203

6.8	Reziprokes Salzdiagramm des Systems $\text{H}^+ - \text{Na}^+ - \text{Cl}^- - \text{SO}_4^{2-} - \text{H}_2\text{O}$ bei 273,15 K	204
6.9	Reziprokes Salzdiagramm des Systems $\text{H}^+ - \text{Na}^+ - \text{Cl}^- - \text{SO}_4^{2-} - \text{H}_2\text{O}$ bei 298,15 K	205
6.10	Reziprokes Salzdiagramm des Systems $\text{H}^+ - \text{Na}^+ - \text{Cl}^- - \text{SO}_4^{2-} - \text{H}_2\text{O}$ bei 313,15 K	206
6.11	Reziprokes Salzdiagramm des Systems $\text{Na}^+ - \text{NH}_4^+ - \text{Cl}^- - \text{SO}_4^{2-} - \text{H}_2\text{O}$ bei 273,15 K	207
6.12	Reziprokes Salzdiagramm des Systems $\text{Na}^+ - \text{NH}_4^+ - \text{Cl}^- - \text{SO}_4^{2-} - \text{H}_2\text{O}$ bei 298,15 K	208
6.13	Reziprokes Salzdiagramm des Systems $\text{Na}^+ - \text{NH}_4^+ - \text{Cl}^- - \text{SO}_4^{2-} - \text{H}_2\text{O}$ bei 313,15 K	209
6.14	Reziprokes Salzdiagramm des Systems $\text{Na}^+ - \text{NH}_4^+ - \text{Cl}^- - \text{SO}_4^{2-} - \text{H}_2\text{O}$ bei 333,15 K	210
6.15	Reziprokes Salzdiagramm des Systems $\text{Na}^+ - \text{NH}_4^+ - \text{NO}_3^- - \text{SO}_4^{2-} - \text{H}_2\text{O}$ bei 273,15 K	211
6.16	Reziprokes Salzdiagramm des Systems $\text{Na}^+ - \text{NH}_4^+ - \text{NO}_3^- - \text{SO}_4^{2-} - \text{H}_2\text{O}$ bei 298,15 K	212
6.17	Reziprokes Salzdiagramm des Systems $\text{Na}^+ - \text{NH}_4^+ - \text{NO}_3^- - \text{SO}_4^{2-} - \text{H}_2\text{O}$ bei 313,15 K	213

Tabellenverzeichnis

3.1	Gleichgewichtskonstanten verschiedener Gas-/Flüssigphasenreaktionen	29
4.1	Isopiestiche Bezugsnormen	34
4.2	A priori Wichtung thermodynamischer Eigenschaften im Regressionsverfahren zur Parametrisierung des PSC-Modells	37
5.1	Parametrisierte Teilsysteme. I.	40
5.2	Parametrisierte Teilsysteme. II.	40
5.3	Messungen thermodynamischer Eigenschaften wässriger Schwefelsäurelösungen	45
5.4	Modellparameter für das System $\text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$	59
5.5	Modellparameter für das System $\text{HNO}_3 - \text{H}_2\text{O}$	68
5.6	Modellparameter für das System $\text{HCl} - \text{H}_2\text{O}$	68
5.7	Modellparameter für das System $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$	69
5.8	Modellparameter für das System $\text{NH}_4\text{NO}_3 - \text{H}_2\text{O}$	70
5.9	Messungen thermodynamischer Eigenschaften wässriger NH_4NO_3 - Lösungen	71
5.10	Messungen thermodynamischer Eigenschaften wässriger NH_4Cl Lösungen	74
5.11	Modellparameter für das System $\text{NH}_4\text{Cl} - \text{H}_2\text{O}$	78

5.12 Messungen thermodynamischer Eigenschaften wässriger Na_2SO_4 Lösungen	79
5.13 Modellparameter für das System $\text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$	87
5.14 Messungen thermodynamischer Eigenschaften wässriger NaNO_3 Lösungen	89
5.15 Modellparameter für das System $\text{NaNO}_3 - \text{H}_2\text{O}$	100
5.16 Modellparameter für das System $\text{NaCl} - \text{H}_2\text{O}$	106
5.17 Messungen thermodynamischer Eigenschaften wässriger $\text{HNO}_3 - \text{H}_2\text{SO}_4$ Lösungen	108
5.18 Messungen thermodynamischer Eigenschaften wässriger $\text{H}_2\text{SO}_4 - (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ Lösungen	117
5.19 Messungen thermodynamischer Eigenschaften wässriger $\text{NH}_4\text{NO}_3 - (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ Lösungen	126
5.20 Messungen thermodynamischer Eigenschaften wässriger $\text{HNO}_3 - \text{NH}_4\text{NO}_3$ Lösungen	127
5.21 Messungen thermodynamischer Eigenschaften wässriger $\text{H}_2\text{SO}_4 - \text{Na}_2\text{SO}_4$ - Lösungen	129
5.22 Messungen thermodynamischer Eigenschaften wässriger $\text{HNO}_3 - \text{NaNO}_3$ Lösungen	136
5.23 Messungen thermodynamischer Eigenschaften wässriger $\text{HCl} - \text{NH}_4\text{Cl}$ Lösungen	139
5.24 Messungen thermodynamischer Eigenschaften wässriger $\text{HCl} - \text{NaCl}$ Lösungen	144
5.25 Messungen thermodynamischer Eigenschaften wässriger $\text{NH}_4\text{Cl} - (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ Mischungen	148
5.26 Messungen thermodynamischer Eigenschaften wässriger $\text{NH}_4\text{Cl} - \text{NH}_4\text{NO}_3$ Mischungen	152
5.27 Messungen thermodynamischer Eigenschaften wässriger $\text{Na}_2\text{SO}_4 - (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ Lösungen	156
5.28 Messungen thermodynamischer Eigenschaften wässriger $\text{NaNO}_3 - \text{NH}_4\text{NO}_3$ Mischungen	159
5.29 Messungen thermodynamischer Eigenschaften wässriger $\text{NaCl} - \text{NH}_4\text{Cl}$ Mischungen	164
5.30 Löslichkeitsmessungen im System $\text{NaNO}_3 - \text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$.	169
5.31 Messungen thermodynamischer Eigenschaften wässriger $\text{NaCl} - \text{Na}_2\text{SO}_4$ Lösungen	173

5.32	Modellparameter für das System $\text{NaCl} - \text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$. . .	177
5.33	Messungen thermodynamischer Eigenschaften wässriger $\text{NaCl} - \text{NaNO}_3$ Lösungen	180
5.34	Zur Parametrisierung des PSC-Modells verwendete thermo- dynamische Eigenschaften	185
5.35	Molare Gleichgewichtskonstante verschiedener Fest/Flüssig- phasenreaktionen (Hydrate)	186
5.36	Molare Gleichgewichtskonstante verschiedener Fest/Flüssig- phasenreaktionen (Salze)	187
5.37	Modellparameter für verschiedene ternäre wässrige Systeme .	188
6.1	HNO_3 - und HCl -Dampfdruck über $\text{HCl} - \text{HNO}_3 - \text{H}_2\text{SO}_4 -$ H_2O Lösungen	198
6.2	Gibbs'sche Bildungsenergien und -Enthalpien verschiedener Salze	214

Symbolverzeichnis

$\Delta_r C_p$	Wärmekapazitätsänderung einer Reaktion [$\text{J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$]
$\Delta_f G$	Gibb'sche Bildungsenergie [J mol^{-1}]
$\Delta_{\text{dif}} H$	Differentielle Lösungsenthalpie [J mol^{-1}]
$\Delta_{\text{dil}} H$	Verdünnungsenthalpie [J mol^{-1}]
$\Delta_f H$	Gibb'sche Bildungsenthalpie [J mol^{-1}]
$\Delta_{\text{mix}} H$	Mischungsenthalpie [J mol^{-1}]
$\Delta_r H$	ReaktionSENTHALPIE [J mol^{-1}]
$\Delta_s H$	Kristallisationswärme von Wasser [$-6\,011,15 \text{ J mol}^{-1}$]
$\Delta_{\text{sol}} H$	Integrale Lösungsenthalpie [J mol^{-1}]
$\Delta_{\text{sol}} H^\circ$	Integrale Lösungsenthalpie bei höchstgradiger Verdünnung [J mol^{-1}]
Φ	Osmotischer Koeffizient
α, α_1	Empirische Parameter des PSC-Modells
γ_{\pm}	Mittlerer molarer Aktivitätskoeffizient
γ_i	Molarer Aktivitätskoeffizient der i -ten Komponente
ν_i	Stöchiometrische Zahl der i -ten Komponente
A_{Cx}	Debye-Hückel Wärmekapazitätskoeffizient auf Basis des Molenbruchs [$\text{J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$]
A_{Hx}	Debye-Hückel Enthalpiekoeffizient auf Basis des Molenbruchs [J mol^{-1}]
A_x	Debye-Hückel Koeffizient auf Basis des Molenbruchs
C_p	Wärmekapazität [JK^{-1}]

C_p°	Wärmekapazität bei höchstgradiger Verdünnung [JK^{-1}]
$C_{p,1}$	Molare Wärmekapazität von Wasser [$\text{J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$]
ΦC_p	Scheinbare molare Wärmekapazität [$\text{J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$]
ΦC_p°	Scheinbare molare Wärmekapazität bei höchstgradiger Verdünnung [$\text{J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$]
E	Elektrodenpotential [V]
E°	Standardelektrodenpotential [V]
F	Faradaykonstante [$96\,484,6\text{ C mol}^{-1}$]
G^E	Überschüssige Gibbs-Energie [J]
J_1	Partielle molare Wärmekapazität von Wasser [$\text{J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$]
K	Gleichgewichtskonstante
L	Relative Enthalpie [J]
L_1	Relative partielle molare Enthalpie von Wasser [$\text{J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$]
ΦL	Scheinbare relative molare Enthalpie [J mol^{-1}]
M	Molarität [mol dm^{-3}]
M_1	Molmasse von Wasser [$0,018\,015\,3\text{ kg mol}^{-1}$]
R	Universelle Gaskonstante [$8,314\,51\text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$]
T	Temperatur [K]
a_i	Aktivität der i -ten Komponente
f_i	Aktivitätskoeffizient der i -ten Komponente auf Basis des Molenbruchs
g^E	Überschüssige Gibbs-Energie pro mol [J mol^{-1}]
m_i	Molalität der i -ten Komponente [mol kg^{-1}]
n_i	Anzahl Mole der i -ten Komponente
p_x	Gleichgewichtsdampfdruck des Gases x [atm]
pK	Negativer Logarithmus der Dissoziationskonstante K
x_i	Molenbruch der i -ten Komponente
z_i	Absolutbetrag der elektrischen Ladung der i -ten Komponente

KAPITEL 1

Einleitung

Atmosphärische Aerosolpartikel spielen eine bedeutende Rolle in verschiedenen Fragestellungen der Luftreinhaltung. Klimatische Auswirkungen ergeben sich direkt durch die Absorption und Streuung solarer Strahlung an Aerosolpartikeln [Yu et al., 2006] und indirekt durch den Einfluß von Aerosolpartikeln auf die Eigenschaften von Wolken, deren Kondensationskerne sie bilden [Lohmann und Feichter, 2005]. Heterogene Reaktionen an der Oberfläche polarer stratosphärischer Wolken verstärken den Ozonabbau in arktischen und antarktischen Regionen [Solomon, 1999, Hendricks, 1997]. Auswirkungen von Aerosolpartikeln auf die menschliche Gesundheit [Hoffmann et al., 2006; 2007] haben die Verabschiedung einer Richtlinie der Europäischen Union motiviert, die die Einhaltung verbindlicher Luftqualitätsstandards gewährleisten soll [Richtlinie, 1999].

Einen wesentlichen Bestandteil der Masse atmosphärischer Aerosolpartikel bilden anorganische Komponenten unter denen wiederum Sulfat, Ammonium und Nitrat dominieren [Putaud et al., 2004]. In der maritimen planetaren Grenzschicht wird die anorganische Komponente durch die Bestandteile von Seesalzpartikeln erweitert. In verschmutzter Luft über Küstenstädten verdrängen Schwefel- und Salpetersäure Chlor aus Seesalzpartikeln, das in Form von HCl an die Gasphase abgegeben wird. Seesalzpartikel enthalten daher in derartigen Luftmassen nach einigen Stunden bereits bedeutende Mengen Sulfat und Nitrat [Hsu et al., 2007, John et al., 1990]. Da Seesalzpartikel auch im Größenbereich entstehen, der dem Ferntransport un-

terworfen ist [Yoon et al., 2007], ist das Vorkommen von Aerosolpartikeln mit Seesalzanteilen nicht auf die Küstenregionen beschränkt. Als weitere Komponenten des anorganischen Aerosols sind in verschiedenen Regionen auch Bestandteile des Mineralstaubs wie Kalzium, Magnesium, Kalium und Karbonat von Bedeutung [Jacobson, 1999, Fountoukis et al., 2007].

Die Wirkung eines Aerosols ist vom Phasenzustand der Partikel, ihrem Wassergehalt und der Partitionierung flüchtiger Komponenten zwischen Gas- und Partikelphase abhängig. Zur Bestimmung dieser Eigenschaften sind Modelle erforderlich, die den Zustand eines Aerosols möglichst genau über einen großen Temperaturbereich abschätzen können, der idealerweise die von der unteren Troposphäre bis zur polaren Stratosphäre auftretenden Temperaturen abdeckt. Ein derartiges Modell erfordert die Kenntnis der Gleichgewichtskonstanten der auftretenden Festkörper und flüchtigen Komponenten sowie der Aktivitätskoeffizienten aller in der Flüssigphase vorkommenden Ionen und des Lösungsmittels Wasser.

Bromley [1973] und Kusik und Meissner [1978] haben empirische Beziehungen zur Berechnung von Aktivitätskoeffizienten in wässrigen Lösungen aufgestellt, die eine weite Verbreitung in Modellen des anorganischen atmosphärischen Aerosols gefunden haben [Bassett und Seinfeld, 1983; 1984, Saxena et al., 1986, Pilinis und Seinfeld, 1987, Wexler und Seinfeld, 1991, Meng et al., 1995, Binkowski und Shankar, 1995, Jacobson, 1999, Fountoukis und Nenes, 2007]. Die Methoden von Bromley und Kusik und Meissner weisen einige Nachteile auf [Carslaw et al., 1995]: Erstens, es werden binäre Aktivitätskoeffizienten jeder Kation–Anion Kombination in reiner Lösung bei gleicher Ionenstärke wie in einer mehrkomponentigen Mischung benötigt. Dies kann bei hohen Konzentrationen in einer mehrkomponentigen Mischung Extrapolationen erfordern, wenn bestimmte Komponenten in reiner Lösung bereits bei relativ geringen Konzentrationen gesättigt sind. Zweitens, mit den empirischen Methoden von Bromley und Kusik und Meissner können z.B. Schwefelsäure, die einen Hauptbestandteil des anorganischen atmosphärischen Aerosols bildet, und Natriumkarbonat nicht angemessen behandelt werden, da diese Substanzen in wässriger Lösung den Dissoziationen $\text{HSO}_4^-(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{H}^+(\text{aq}) + \text{SO}_4^{2-}(\text{aq})$ [Pitzer et al., 1977] bzw. $\text{CO}_3^{2-}(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{HCO}_3^-(\text{aq}) + \text{OH}^-(\text{aq})$ und $2\text{HCO}_3^-(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{CO}_3^{2-}(\text{aq}) + \text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$ [Peiper und Pitzer, 1982] unterworfen sind, über die verschiedene Lösungskomponenten miteinander in Beziehung stehen. Drittens, Wechselwirkungen, die zwischen den Komponenten einer Mischung aus mehreren reinen Lösungen auftreten, können nicht berücksichtigt werden. Außerdem ist bei Verwendung der Beziehungen von Bromley oder Kusik und Meissner eine weitere empirische Methode zur Bestimmung der Wasseraktivität erfor-

derlich: Die ZSR-Beziehung [Zdanovskii, 1936, Stokes und Robinson, 1966], die Methode nach Bromley [1973], nach Kusik und Meissner [1978] oder die RWR-Beziehung [Reilly et al., 1971]. Saxena und Peterson [1981], Cohen et al. [1987b] und Chan et al. [1992] haben verschiedene dieser Methoden verglichen. Die ZSR-Beziehung [Zdanovskii, 1936, Stokes und Robinson, 1966] wird wegen ihrer einfachen Gestalt oft in Modellen des atmosphärischen Aerosols verwendet [Saxena et al., 1986, Pilinis und Seinfeld, 1987, Wexler und Seinfeld, 1991, Meng et al., 1995, Binkowski und Shankar, 1995, Jacobson, 1999, Fountoukis und Nenes, 2007]. Während diese Beziehung für viele Lösungen erfolgreich angewendet werden kann, treten wiederum Ungenauigkeiten auf, wenn in der Mischung die oben genannten oder ähnliche Reaktionen ablaufen, wie Park et al. [1989] am Beispiel wässriger Ammoniumhydrogensulfatlösungen zeigen. Auch eine erweiterte ZSR-Beziehung [Clegg et al., 2003] kann diese Probleme nicht vollständig ausräumen.

Sämtliche der im letzten Absatz beschriebenen Schwierigkeiten können durch die Verwendung der thermodynamischen Modelle von Pitzer [1991], Chen et al. [1982] oder Clegg et al. [1992] zur Berechnung von Aktivitätskoeffizienten umgangen werden. Diese Modelle können als semiempirisch bezeichnet werden, da sie zwar auf der grundlegenden Physik von Elektrolytlösungen beruhen, aber Parameter enthalten, die für eine bestimmte Lösung spezifisch sind und durch Anpassung der Modellgleichungen an zur Verfügung stehende Labormessungen bestimmt werden müssen.

Pitzer [1991] nimmt an, daß die überschüssige Gibbs-Energie einer Elektrolytlösung durch die Summe zweier Terme ausgedrückt werden kann, die die im Nah- bzw. Fernbereich zwischen Ionen und Molekülen in Lösung wirkenden Kräfte beschreiben. Für den Fern- bzw. Nahbereich wird ein verfeinerter Debye-Hückel Term bzw. eine Entwicklung der überschüssigen Gibbs-Energie dritter Ordnung auf Basis der Molalität verwendet. Dieses Modell wurde bereits für viele Systeme parametrisiert [Pitzer, 1991] und erfolgreich auf natürliche Mineralwässer angewandt [Clegg und Whitfield, 1991]. Allerdings liefert das Modell von Pitzer für Molalitäten oberhalb von ca. 6 mol kg^{-1} keine zufriedenstellenden Ergebnisse. Durch die Einführung eines weiteren Parameters für den dritten virialen Koeffizienten kann der Gültigkeitsbereich des Modells von Pitzer auf ca. 13 mol kg^{-1} ausgedehnt werden [Archer, 1991; 1992], ist aber für die unter Umständen in atmosphärischen Aerosolpartikeln auftretenden Konzentrationen noch immer zu gering. Wässrige Lösungen in Aerosolpartikeln können einen Zustand der Übersättigung [Rood et al., 1989, Carslaw et al., 1994] mit Konzentrationen weit oberhalb von 13 mol kg^{-1} erreichen.

Clegg und Pitzer [1992] und Clegg et al. [1992] stellen ein thermodynami-

ches Modell (benannt nach den Entwicklern Pitzer, Simenson und Clegg: PSC-Modell) vor, das im Fernbereich den von Pitzer und Simonson [1986] entwickelten verfeinerten Debye-Hückel Term auf Basis des Molenbruchs und im Nahbereich eine Margules Entwicklung der überschüssigen Gibbs-Energie bis zur vierten Ordnung verwendet. Da das PSC-Modell den Molenbruch als Konzentrationsvariable verwendet, ist es in der Lage, den gesamten Konzentrationsbereich abzudecken, und wurde beispielsweise erfolgreich zur Beschreibung thermodynamischer Eigenschaften von wässriger Salzsäure über den Konzentrationsbereich von 0–100 % HCl verwendet [Clegg und Brimblecombe, 1990].

Das Modell von Chen et al. [1982], das auch für wässrige Elektrolytmischungen [Chen und Evans, 1986] und Elektrolytlösungen mit gemischtem Lösungsmittel [Mock et al., 1986] verfügbar ist, besteht ebenfalls aus einem Ausdruck für die überschüssige Gibbs-Energie, der in Terme für den Nah- und Fernbereich aufgeteilt ist. Für den Fernbereich wird der Debye-Hückel Term von Pitzer und Simonson [1986] verwendet. Der Ausdruck für den Nahbereich basiert auf dem Konzept der „lokalen Zusammensetzung“ von Renon und Prausnitz [1968]. Während das Modell von Chen et al. [1982] gut zur Beschreibung thermodynamischer Eigenschaften von Elektrolytlösungen im Bereich niedriger bis mittlerer Konzentrationen geeignet ist, zeigt ein Vergleich mit dem PSC-Modell Schwächen des Ansatzes von Chen et al. bei hohen Konzentrationen [Clegg und Pitzer, 1992].

In der vorliegenden Arbeit wird zur Beschreibung thermodynamischer Eigenschaften wässriger Lösungen das PSC-Modell [Clegg und Pitzer, 1992] verwendet. Parametrisierungen des PSC-Modells für die Systeme $\text{H}^+ - \text{SO}_4^{2-} - \text{NO}_3^- - \text{Cl}^- - \text{Br}^- - \text{H}_2\text{O}$ [Carslaw et al., 1995] bzw. $\text{H}^+ - \text{NH}_4^+ - \text{SO}_4^{2-} - \text{NO}_3^- - \text{H}_2\text{O}$ [Clegg et al., 1998b] bei Temperaturen unterhalb von 200 bis zu 328 K wurden in Modellen des stratosphärischen bzw. troposphärischen Aerosols verwendet [Wexler und Clegg, 2002]. Eine Parametrisierung des Modells für das System $\text{H}^+ - \text{NH}_4^+ - \text{Na}^+ - \text{SO}_4^{2-} - \text{NO}_3^- - \text{Cl}^- - \text{H}_2\text{O}$, die Bestandteil verschiedener neuerer Modelle der anorganischen Komponente des atmosphärischen Aerosols ist [Ansari und Pandis, 1999, Wexler und Clegg, 2002, Zaveri et al., 2005, Topping et al., 2005, Amundson et al., 2006], liegt bisher nur bei 298,15 K vor [Clegg et al., 1998a].

Ziel dieser Arbeit ist die Parametrisierung des PSC-Modells für das System $\text{H}^+ - \text{NH}_4^+ - \text{Na}^+ - \text{SO}_4^{2-} - \text{NO}_3^- - \text{Cl}^- - \text{H}_2\text{O}$ für Konzentrationen bis zur Sättigung der auftretenden Festkörper bei Temperaturen, die für das troposphärische Aerosol relevant sind. Dies beinhaltet die Bestimmung der Gleichgewichtskonstanten der auftretenden Festkörper. Die verfügbaren Messungen thermodynamischer Eigenschaften wässriger Lösungen sol-

len möglichst innerhalb oder nahe an der experimentellen Genauigkeit durch das Modell wiedergegeben werden um die Bestimmung der Eigenschaften des Gesamtsystems (HNO_3 , HCl , H_2SO_4 , NH_3 und H_2O -Dampfdruck sowie die Phasenübergänge zwischen festem und flüssigem Zustand) mit dem parametrisierten Modell genauer bestimmen zu können als zur Zeit möglich.

Mit der Ergänzung des Modells von Clegg et al. [1998b] um die Komponenten Na^+ und Cl^- ist die temperaturabhängige Modellierung von Aerosolen möglich, die eine Seesalzkomponente enthalten. Allerdings wird der Einfluß von Mg^{2+} , dessen Konzentration in Meerwasser ca. bei einem Neuntel derjenigen von Na^+ liegt [Clegg und Whitfield, 1991], und anderer Nebenbestandteile vernachlässigt.

In Kapitel 2 werden zunächst der dem PSC-Modell zugrunde liegende Ausdruck für die überschüssige Gibbs-Energie und die daraus abgeleiteten Beziehungen für thermodynamische Eigenschaften wässriger Lösungen wie Aktivitätskoeffizienten und verschiedene kalorimetrische Größen vorgestellt. Kapitel 3 beschäftigt sich mit verschiedenen Aspekten der Übergänge von der Gasphase in die Flüssigphase bzw. zwischen Flüssigphase und Festkörper. Die Behandlung der Vielzahl verschiedener Labormessungen thermodynamischer Eigenschaften wässriger Lösungen, die über einen Zeitraum von mehr als einem Jahrhundert erhoben wurden und in die Parametrisierung des PSC-Modells einfließen, ist Thema von Kapitel 4. In Kapitel 5 wird die temperaturabhängige Parametrisierung des PSC-Modells für das System $\text{H}^+ - \text{NH}_4^+ - \text{Na}^+ - \text{SO}_4^{2-} - \text{NO}_3^- - \text{Cl}^- - \text{H}_2\text{O}$ vollzogen. Die Parametrisierung wird ausführlich behandelt um das Modell auf eine solide Basis zu stellen. Kapitel 6 beinhaltet schließlich verschiedene Tests und Anwendungen sowie eine Diskussion der Fähigkeiten des in der vorliegenden Arbeit parametrisierten PSC-Modells.

KAPITEL 2

Thermodynamisches Modell

In der Fachliteratur kursieren zwei Versionen des PSC-Modells: Zum einen die ursprüngliche Fassung von Clegg et al. [1992] mit Korrekturen [Clegg et al., 1994a; 1995b] (im Folgenden Gleichungssatz I), die auch in verschiedenen anderen Arbeiten zur Anwendung kam [Clegg und Brimblecombe, 1995b, Clegg et al., 1995a, Carslaw et al., 1995, Clegg et al., 1997], und zum anderen eine weitere Version (im Folgenden Gleichungssatz II), die teilweise im Modell von Clegg et al. [1998b] und durchgängig in Clegg et al. [1998a] verwendet wurde. Die beiden Versionen unterscheiden sich durch das Vorzeichen zweier Terme. In der vorliegenden Arbeit wird durchgängig Gleichungssatz I verwendet. In den folgenden Abschnitten wird das aus Gleichungssatz I bestehende PSC-Modell vorgestellt.

Pitzer und Simonson [1986] nehmen an, daß im Falle hoher Ionenkonzentrationen die zwischen den Ionen einer Lösung wirkenden Kräfte effektiv vom Fernbereich in den Nachbereich abgebildet werden. Alle interpartikulär wirkenden Kräfte können auf derselben Grundlage behandelt werden, und die überschüssige Gibbs-Energie nimmt die gleiche Form an wie für nicht-Elektrolyte. Andererseits geht bei sehr niedrigen Ionenkonzentrationen das Muster alternierender Ladungen mit zugehörigem Abbildungseffekt verloren. Die klassische Debye-Hückel Theorie tritt in den Vordergrund. Über den gesamten Konzentrationsbereich nehmen Pitzer und Simonson an, daß sich die überschüssige Gibbs-Energie durch die Summe eines Terms für den

Nahbereich (S) und eines Debye–Hückel–Terms (DH) ausdrücken läßt:

$$g^E = g^S + g^{DH} . \quad (2.1)$$

Dabei bezeichnet g^E die überschüssige Gibbs–Energie pro mol. Sie steht mit der überschüssigen Gibbs–Energie G^E bezogen auf eine bestimmte Menge einer Substanz durch

$$G^E = g^E \sum_i n_i$$

in Beziehung, wobei n_i die Anzahl Mole der i -ten Komponente darstellt.

Pitzer und Simonson [1986] verwenden als Maßzahl für die Zusammensetzung den Molenbruch um den gesamten Konzentrationsbereich abdecken zu können. Der Molenbruch x_j der Komponente j ist

$$x_j = \frac{n_j}{\sum_i n_i} .$$

Aktivitätskoeffizienten auf Basis des Molenbruchs stehen über

$$RT \ln f_i = \left. \frac{\partial}{\partial n_i} \left(g^E \sum_j n_j \right) \right|_{T,p} , \quad (2.2)$$

$$g^E = RT \sum_i x_i \ln f_i$$

mit der überschüssigen Gibbs–Energie in Beziehung. Folgende Beziehung verbindet die Aktivitätskoeffizienten f_i mit ihren entsprechenden molaren Werten γ_i [Robinson und Stokes, 1965]:

$$f_i = \gamma_i \left(1 + M_1 \sum_j m_j \right) . \quad (2.3)$$

Dabei ist M_1 die Molmasse des Lösungsmittels in Kilogramm pro Mol und m_j die Molalität des gelösten Stoffes j .

2.1 Nahbereich

Zahlreiche Quellen beschäftigen sich mit empirischen oder semiempirischen Ausdrücken für die überschüssige Gibbs–Energie von nicht-Elektrolyten [Prausnitz, 1969]. Pitzer und Simonson verwenden die von Wohl [1946; 1953]

vorgeschlagene Verallgemeinerung der Margules Gleichung. Eine allgemeine Margules Entwicklung auf Basis des Molenbruchs hat die Form

$$\frac{g^S}{RT} = \sum_i \sum_j a_{ij} x_i x_j + \sum_i \sum_j \sum_k a_{ijk} x_i x_j x_k + \dots$$

Pitzer und Simonson [1986] stellen eine Entwicklung der überschüssigen Gibbs-Energie im Nahbereich bis zur dritten Ordnung vor. Allerdings hat eine Anwendung des Modells auf osmotische Koeffizienten und Aktivitätskoeffizienten von wässriger Salpetersäure gezeigt, daß bei sehr hohen Konzentrationen weitere Terme erforderlich sein können [Clegg und Brimblecombe, 1990]. Clegg und Pitzer [1992] erweitern die Margules Entwicklung bis zur vierten Ordnung, wobei jedoch nur der Term vierter Ordnung berücksichtigt wird, der Wechselwirkungen zwischen zwei Molekülen einer neutralen Komponente, eines Anions und eines Kations beschreibt. Die Autoren beschränken sich in ihrer Arbeit auf symmetrische Elektrolyte. Eine Verallgemeinerung auf Systeme, die aus Komponenten beliebiger Ladung zusammengesetzt sind, wird von Clegg et al. [1992; 1994a; 1995b] vollzogen. Hier werden die von Clegg et al. [1992; 1994a; 1995b] entwickelten Gleichungen, beschränkt auf eine neutrale Komponente, nämlich das Lösungsmittel Wasser, verwendet:

$$\begin{aligned} \frac{g^S}{RT} = & 2 \sum_a E_a \sum_{c < c'} x_c x_{c'} \left[W_{cc'a} + \left(\frac{x_c}{\nu_{c(a)}} - \frac{x_{c'}}{\nu_{c'(a)}} \right) U_{cc'a} \right] \\ & + 2 \sum_c E_c \sum_{a < a'} x_a x_{a'} \left[W_{aa'c} + \left(\frac{x_a}{\nu_{a(c)}} - \frac{x_{a'}}{\nu_{a'(c)}} \right) U_{aa'c} \right] \\ & + \frac{x_1}{\mathcal{F}} \sum_c \sum_a E_c E_a \frac{z_c + z_a}{z_c z_a} W_{1ca} \\ & + x_1 \sum_c \sum_a \frac{(z_c + z_a)^2}{z_c z_a} U_{1ca} + 4x_1^2 \sum_c \sum_a x_c x_a V_{1ca} \\ & + 4x_1 \left(\sum_a E_a \sum_{c < c'} x_c x_{c'} Q_{1cc'a} + \sum_c E_c \sum_{a < a'} x_a x_{a'} Q_{1aa'c} \right), \end{aligned}$$

wobei die Tiefstellungen „1“ das Lösungsmittel, „c“ ein Kation und „a“ ein Anion bezeichnen. Die Quotienten E_c bzw. E_a für Kationen bzw. Anionen werden durch

$$E_c \equiv \frac{x_c z_c}{\sum_{c'} x_{c'} z_{c'}}, \quad E_a \equiv \frac{x_a z_a}{\sum_{a'} x_{a'} z_{a'}}$$

definiert, wobei z den Absolutbetrag der Ladung eines Ions bezeichnet. Weiterhin ist

$$\mathcal{F} \equiv \frac{2}{\sum_c x_c z_c + \sum_a x_a z_a}.$$

Für ein aus dem Kation c und dem Anion a bestehendes Salz wird

$$\nu_{c(a)} \equiv \frac{z_a}{z_c + z_a}, \quad \nu_{a(c)} \equiv \frac{z_c}{z_c + z_a}$$

definiert.

In dem von Clegg et al. [1992] vorgestellten Ausdruck für die überschüssige Gibbs-Energie im Nahbereich treten weitere Parameter auf, die die Wechselwirkungen zwischen vier Ionen beschreiben. Die Autoren haben erfolgreich Festkörperlöslichkeiten in den Systemen $\text{Na}^+ - \text{Mg}^{2+} - \text{Cl}^- - \text{SO}_4^{2-} - \text{H}_2\text{O}$, $\text{K}^+ - \text{Mg}^{2+} - \text{Ca}^{2+} - \text{Cl}^- - \text{H}_2\text{O}$ und $\text{Na}^+ - \text{K}^+ - \text{Mg}^{2+} - \text{SO}_4^{2-} - \text{H}_2\text{O}$ ohne Berücksichtigung dieser Parameter mit dem PSC-Modell berechnet.

Durch partielle Differentiation des Ausdrucks für die überschüssige Gibbs-Energie entsprechend Gleichung 2.2 ergeben sich die Aktivitätskoeffizienten für Wasser (f_1), Kationen (f_M) und Anionen (f_X) im Nahbereich auf Basis des Molenbruchs:

$$\begin{aligned} (\ln f_1)^S = & -2 \sum_a E_a \sum_c \sum_{c' < c} x_c x_{c'} \left[W_{cc'a} + 2 \left(\frac{x_c}{\nu_{c(a)}} - \frac{x_{c'}}{\nu_{c'(a)}} \right) U_{cc'a} \right] \\ & - 2 \sum_c E_c \sum_a \sum_{a' < a} x_a x_{a'} \left[W_{aa'c} + 2 \left(\frac{x_a}{\nu_{a(c)}} - \frac{x_{a'}}{\nu_{a'(c)}} \right) U_{aa'c} \right] \\ & + \frac{x_I}{\mathcal{F}} \sum_c \sum_a E_c E_a \frac{z_c + z_a}{z_c z_a} W_{1ca} \\ & + (x_I - x_1) \sum_c \sum_a x_c x_a \frac{(z_c + z_a)^2}{z_c z_a} U_{1ca} \\ & + 4x_1(2x_I - x_1) \sum_c \sum_a x_c x_a V_{1ca} \\ & + 4(x_I - x_1) \left(\sum_a E_a \sum_c \sum_{c' < c} x_c x_{c'} Q_{1cc'a} \right. \\ & \quad \left. + \sum_c E_c \sum_a \sum_{a' < a} x_a x_{a'} Q_{1aa'c} \right), \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
(\ln f_M)^S &= 2 \sum_a E_a \left(\sum_c' x_c W_{Mca} - \sum_{c < c'} \sum x_c x_{c'} W_{cc'a} \right) \\
&\quad - 2 \sum_c (E_c - {}^M E_c) \sum_{a < a'} \sum x_a x_{a'} W_{aa'c} \\
&\quad + 2 \sum_a E_a \left[\sum_c' x_c \left(\frac{2x_M}{\nu_{M(a)}} - \frac{x_c}{\nu_{c(a)}} \right) U_{Mca} \right. \\
&\quad \left. - 2 \sum_{c < c'} \sum x_c x_{c'} \left(\frac{x_c}{\nu_{c(a)}} - \frac{x_{c'}}{\nu_{c'(a)}} \right) U_{cc'a} \right] \\
&\quad - 2 \sum_c (2E_c - {}^M E_c) \sum_{a < a'} \sum x_a x_{a'} \left(\frac{x_a}{\nu_{a(c)}} - \frac{x_{a'}}{\nu_{a'(c)}} \right) U_{aa'c} \\
&\quad + \left(\frac{E_M}{2} - x_I \right) \sum_a E_a \frac{z_M + z_a}{z_a} W_{1Ma} \\
&\quad - \sum_a E_a \left[x_1 \left(\frac{z_M}{2} + \frac{1}{\mathcal{F}} \right) \sum_c E_c \frac{z_c + z_a}{z_c z_a} - \frac{z_M}{2} \sum_c' E_c \frac{z_c + z_a}{z_c z_a} W_{1ca} \right] \\
&\quad + x_1 \sum_a x_a \left[\frac{(z_M + z_a)^2}{z_M z_a} U_{1Ma} - 2 \sum_c x_c \frac{(z_c + z_a)^2}{z_c z_a} U_{1ca} \right] \\
&\quad + 4x_1^2 \sum_a x_a \left(V_{1Ma} - 3 \sum_c x_c V_{1ca} \right) \\
&\quad + 4x_1 \left[\sum_a E_a \left(\sum_c' x_c Q_{1Mca} - 2 \sum_{c < c'} \sum x_c x_{c'} Q_{1cc'a} \right) \right. \\
&\quad \left. - \sum_c (2E_c - {}^M E_c) \sum_{a < a'} \sum x_a x_{a'} Q_{1aa'c} \right],
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\ln(f_X)^S &= 2 \sum_c E_c \left(\sum_a' x_a W_{Xac} - \sum_{a < a'} \sum x_a x_{a'} W_{aa'c} \right) \\
&\quad - 2 \sum_a (E_a - {}^X E_a) \sum_{c < c'} \sum x_c x_{c'} W_{cc'a} \\
&\quad + 2 \sum_c E_c \left[\sum_a' x_a \left(\frac{2x_X}{\nu_X(c)} - \frac{x_a}{\nu_{a(c)}} \right) U_{Xac} \right. \\
&\quad \left. - 2 \sum_{a < a'} \sum x_a x_{a'} \left(\frac{x_a}{\nu_{a(c)}} - \frac{x_{a'}}{\nu_{a'(c)}} \right) U_{aa'c} \right]
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& -2 \sum_a (2E_a - {}^X E_a) \sum_{c < c'} x_c x_{c'} \left(\frac{x_c}{\nu_{c(a)}} - \frac{x_{c'}}{\nu_{c'(a)}} \right) U_{cc'a} \\
& \quad + \left(\frac{E_X}{2} - x_I \right) \sum_c E_c \frac{z_X + z_c}{z_c} W_{1cX} \\
& - \sum_c E_c \left[x_1 \left(\frac{z_X}{2} + \frac{1}{\mathcal{F}} \right) \sum_a E_a \frac{z_a + z_c}{z_a z_c} - \frac{z_X}{2} \sum'_a E_a \frac{z_a + z_c}{z_a z_c} W_{1ca} \right] \\
& \quad + x_1 \sum_c x_c \left[\frac{(z_X + z_c)^2}{z_X z_c} U_{1cX} - 2 \sum'_a x_a \frac{(z_a + z_c)^2}{z_a z_c} U_{1ca} \right] \\
& \quad + 4x_1^2 \sum_c x_c \left(V_{1cX} - 3 \sum'_a x_a V_{1ca} \right) \\
& \quad + 4x_1 \left[\sum_c E_c \left(\sum'_a x_a Q_{1Xac} - 2 \sum_{a < a'} x_a x_{a'} Q_{1aa'c} \right) \right. \\
& \quad \quad \left. - \sum_a (2E_a - {}^X E_a) \sum_{c < c'} x_c x_{c'} Q_{1cc'a} \right].
\end{aligned}$$

Dabei ist $x_I = 1 - x_1$ und in den gestrichenen Summen (\sum'), die in den obigen Gleichungen auftreten, kann c nicht den Wert von M und a nicht den Wert von X annehmen. Die Ableitungen der Brüche E_c bzw. E_a lauten:

$$\begin{aligned}
{}^M E_c &\equiv \frac{\partial E_c}{\partial n_M} \sum_i n_i = \begin{cases} \frac{z_M}{\sum_c x_c z_c} (1 - E_M) & \text{falls } c = M, \\ -\frac{z_M E_c}{\sum_c x_c z_c} & \text{falls } c \neq M \end{cases}, \\
{}^X E_a &\equiv \frac{\partial E_a}{\partial n_X} \sum_i n_i = \begin{cases} \frac{z_X}{\sum_a x_a z_a} (1 - E_X) & \text{falls } a = X, \\ -\frac{z_X E_a}{\sum_a x_a z_a} & \text{falls } a \neq X \end{cases}.
\end{aligned}$$

Die die Wechselwirkungen zwischen drei verschiedenen Ionen bzw. dem Lösungsmittel und drei verschiedenen Ionen beschreibenden Modellparameter weisen die Symmetrieeigenschaften

$$\begin{aligned}
W_{cc'a} &= W_{c'ca} & W_{aa'c} &= W_{a'ac} \\
U_{cc'a} &= -U_{c'ca} & U_{aa'c} &= -U_{a'ac} \\
Q_{1cc'a} &= Q_{1c'ca} & Q_{1aa'c} &= Q_{1a'ac}
\end{aligned}$$

auf.

2.2 Fernbereich

In verdünnten ionenhaltigen Lösungen ändert sich die Ladungsverteilung ausgehend von einem zufälligen Muster bei extrem schwacher Konzentration hin zu einer alternierenden Verteilung bei leicht höherer Konzentration. Debye und Hückel [1923], Debye [1924] liefern erstmals eine einfache exakte Beschreibung dieses Verhaltens für schwach konzentrierte Elektrolyte. Der Übergang zu höherer Konzentration wird von Pitzer und Simonson [1986] basierend auf Erkenntnissen der statistischen Mechanik näherungsweise beschrieben. Darauf aufbauend liefern Clegg und Pitzer [1992] einen Ausdruck für den Debye–Hückel Anteil an der überschüssigen Gibbs–Energie, der für die Anwendung auf mehrkomponentige Systeme geeignet ist:

$$\frac{g^{\text{DH}}}{RT} = -4 \frac{A_x}{\rho} I_x \ln(1 + \rho \sqrt{I_x}) + \sum_c \sum_a x_c x_a B_{ca} g(\alpha \sqrt{I_x}), \quad (2.4)$$

mit

$$g(x) = 2 \frac{1 - (1 + x) \exp(-x)}{x^2}.$$

Der erste Term auf der rechten Seite von Gleichung 2.4 stellt die ursprünglich von Pitzer und Simonson [1986] vorgestellte Form dar. Darin ist A_x der Debye–Hückel Koeffizient,

$$I_x = \frac{1}{2} \sum_i x_i z_i^2$$

die Ionenstärke auf Basis des Molenbruchs, α eine empirische Konstante und ρ ein Parameter, der zur Distanz zwischen Ionen entgegengesetzter Ladung bei weitestmöglicher Annäherung in Beziehung steht. ρ ist abhängig von der Zusammensetzung einer ionenhaltigen Lösung. Falls dieser Parameter für verschiedene reine Elektrolyte unterschiedliche Werte annimmt, kann der erste Term von Gleichung 2.4 allein nicht für die Beschreibung eines mehrkomponentigen Systems herangezogen werden, in dem diese Elektrolyte auftreten. Die Lösung dieses Problems ist die Einführung eines weiteren von der Ionenstärke abhängigen Terms mit dem Parameter B_{ca} , der für jede Kation–Anion Kombination individuell gewählt werden kann. Zur Bestimmung von Aktivitätskoeffizienten mit hinreichender Genauigkeit ist für einige Substanzen ein weiterer Parameter B_{ca}^1 mit zugehörigem α_1 erforderlich [Pitzer, 1991]. Der Parameter ρ wird für alle betrachteten Systeme auf den Wert 13 gesetzt.

Durch Differentiation von Gleichung 2.4 werden die Ausdrücke für die Aktivitätskoeffizienten von Wasser (f_1), Kationen (f_M) und Anionen (f_X) im

Fernbereich gewonnen:

$$(\ln f_1)^{\text{DH}} = 2A_x \frac{I_x^{3/2}}{1 + \rho\sqrt{I_x}} - \sum_c \sum_a x_c x_a B_{ca} \exp(-\alpha\sqrt{I_x}) \\ - \sum_c \sum_a x_c x_a B_{ca}^1 \exp(-\alpha_1\sqrt{I_x}),$$

$$(\ln f_M)^{\text{DH}} = -z_M^2 A_x \left[\frac{2}{\rho} \ln(1 + \rho\sqrt{I_x}) + \sqrt{I_x} \frac{1 - \frac{2I_x}{z_M^2}}{1 + \rho\sqrt{I_x}} \right] \\ + \sum_a x_a B_{Ma} g(\alpha\sqrt{I_x}) \\ - \sum_c \sum_a x_c x_a B_{ca} \left[\frac{z_M^2}{2I_x} g(\alpha\sqrt{I_x}) + \left(1 - \frac{z_M^2}{2I_x}\right) \exp(-\alpha\sqrt{I_x}) \right] \\ + \sum_a x_a B_{Ma}^1 g(\alpha_1\sqrt{I_x}) \\ - \sum_c \sum_a x_c x_a B_{ca}^1 \left[\frac{z_M^2}{2I_x} g(\alpha_1\sqrt{I_x}) + \left(1 - \frac{z_M^2}{2I_x}\right) \exp(-\alpha_1\sqrt{I_x}) \right],$$

$$(\ln f_X)^{\text{DH}} = -z_X^2 A_x \left[\frac{2}{\rho} \ln(1 + \rho\sqrt{I_x}) + \sqrt{I_x} \frac{1 - \frac{2I_x}{z_X^2}}{1 + \rho\sqrt{I_x}} \right] \\ + \sum_c x_c B_{cX} g(\alpha\sqrt{I_x}) \\ - \sum_c \sum_a x_c x_a B_{ca} \left[\frac{z_X^2}{2I_x} g(\alpha\sqrt{I_x}) + \left(1 - \frac{z_X^2}{2I_x}\right) \exp(-\alpha\sqrt{I_x}) \right] \\ + \sum_c x_c B_{cX}^1 g(\alpha_1\sqrt{I_x}) \\ - \sum_c \sum_a x_c x_a B_{ca}^1 \left[\frac{z_X^2}{2I_x} g(\alpha_1\sqrt{I_x}) + \left(1 - \frac{z_X^2}{2I_x}\right) \exp(-\alpha_1\sqrt{I_x}) \right].$$

Pitzer [1975] erkannte die Notwendigkeit einen elektrostatischen Beitrag höherer Ordnung zum Debye–Hückel Anteil an der überschüssigen Gibbs-Energie zu berücksichtigen. Dieser Beitrag wird bei der Mischung unsymmetrischer Elektrolyte von den Ionen gleichen Vorzeichens geliefert und hängt

von der Art des Lösungsmittels, der Ionenstärke und der elektrischen Ladung ab. Der Debye–Hückel Anteil an der überschüssigen Gibbs–Energie wird somit um den Term

$$\frac{g^{\text{HOE}}}{RT} = 2 \sum_c \sum_{c'} x_c x_{c'} \vartheta_{cc'} + 2 \sum_a \sum_{a'} x_a x_{a'} \vartheta_{aa'}$$

erweitert. Der modifizierte Debye–Hückel Term

$$g^{\text{DHG}} = g^{\text{DH}} + g^{\text{HOE}}$$

ersetzt den Term g^{DH} in Gleichung 2.1. Untenstehend sind die zusätzlichen Beiträge zu den Aktivitätskoeffizienten von Wasser, der Kationen und der Anionen aufgeführt:

$$\begin{aligned} (\ln f_1)^{\text{HOE}} &= -2 \sum_c \sum_{c'} x_c x_{c'} (\vartheta_{cc'} + I_x \vartheta'_{cc'}) \\ &\quad - 2 \sum_a \sum_{a'} x_a x_{a'} (\vartheta_{aa'} + I_x \vartheta'_{aa'}), \\ (\ln f_M)^{\text{HOE}} &= 2 \sum_c' x_c \left[\vartheta_{Mc} - x_M \left(\vartheta_{Mc} + \vartheta'_{Mc} \left(I_x - \frac{z_M^2}{2} \right) \right) \right] \\ &\quad - 2 \sum_c \sum_{c'}' x_c x_{c'} \left[\vartheta_{cc'} + \vartheta'_{cc'} \left(I_x - \frac{z_M^2}{2} \right) \right] \\ &\quad - 2 \sum_a \sum_{a'}' x_a x_{a'} \left[\vartheta_{aa'} + \vartheta'_{aa'} \left(I_x - \frac{z_M^2}{2} \right) \right], \\ (\ln f_X)^{\text{HOE}} &= 2 \sum_a' x_a \left[\vartheta_{Xa} - x_X \left(\vartheta_{Xa} + \vartheta'_{Xa} \left(I_x - \frac{z_X^2}{2} \right) \right) \right] \\ &\quad - 2 \sum_c \sum_{c'} x_c x_{c'} \left[\vartheta_{cc'} + \vartheta'_{cc'} \left(I_x - \frac{z_X^2}{2} \right) \right] \\ &\quad - 2 \sum_a \sum_{a'}' x_a x_{a'} \left[\vartheta_{aa'} + \vartheta'_{aa'} \left(I_x - \frac{z_X^2}{2} \right) \right]. \end{aligned}$$

Dabei ist

$$\vartheta_{ij} = \frac{z_i z_j}{4I_x} \left(J(x_{ij}) - \frac{1}{2} J(x_{ii}) - \frac{1}{2} J(x_{jj}) \right), \quad \vartheta'_{ij} = \frac{\partial \vartheta_{ij}}{\partial I_x}.$$

In den gestrichenen Summen (\sum'), die in den obigen Gleichungen auftreten, kann c nicht den Wert von M und a nicht den Wert von X annehmen. Die konzentrationsabhängige Größe x_{ij} ist über

$$x_{ij} \equiv 6z_i z_j A_x \sqrt{I_x}$$

definiert. J ist ein unbestimmtes Integral, das durch

$$J(x_{ij}) = \frac{x_{ij}}{4 + C_1 x_{ij}^{C_2} \exp(C_3 x_{ij}^{C_4})},$$

mit $C_1 = 4,581$, $C_2 = -0,7237$, $C_3 = -0,012$ und $C_4 = 0,528$ approximiert werden kann [Pitzer, 1975], für das aber auch genauere Berechnungsmethoden zur Verfügung stehen [Pitzer, 1991].

Zusammenfassend berechnen sich die Aktivitätskoeffizienten einer mehrkomponentigen Mischung über

$$\ln f_1 = (\ln f_1)^S + (\ln f_1)^{\text{DH}} + (\ln f_1)^{\text{HOE}}, \quad (2.5)$$

$$\ln f_M = (\ln f_M)^S + (\ln f_M)^{\text{DH}} + (\ln f_M)^{\text{HOE}}, \quad (2.6)$$

$$\ln f_X = (\ln f_X)^S + (\ln f_X)^{\text{DH}} + (\ln f_X)^{\text{HOE}}. \quad (2.7)$$

2.3 Enthalpien und Wärmekapazität

Beziehungen für Enthalpien und die Wärmekapazität von Lösungen können durch Differentiation verschiedener Funktionen der überschüssigen Gibbs-Energie erhalten werden. Diese Gleichungen enthalten Ableitungen der Parameter des PSC-Modells bezüglich der Temperatur. Daher können Enthalpien und Wärmekapazitäten genutzt werden um die Temperaturabhängigkeit von Aktivitätskoeffizienten zu bestimmen. Die grundlegenden thermodynamischen Gleichungen für die relative Enthalpie L bzw. die Wärmekapazität C_p lauten [Pitzer, 1991]

$$L = -T^2 \left. \frac{\partial}{\partial T} \frac{G^E}{T} \right|_x$$

bzw.

$$C_p = C_p^\circ + \left. \frac{\partial L}{\partial T} \right|_x.$$

Die entsprechenden scheinbaren molaren Größen sind durch

$$\Phi_L = \frac{L}{n_2} \quad (2.8)$$

und

$$\Phi_{C_p} = \frac{1}{n_2}(C_p - n_1 C_{p,1}) = \Phi_{C_p^\circ} + \left. \frac{\partial \Phi_L}{\partial T} \right|_x \quad (2.9)$$

gegeben. Dabei sind n_1 bzw. n_2 die Anzahl Mole des Lösungsmittels bzw. des gelösten Stoffes, $C_{p,1}$ die molare Wärmekapazität des Lösungsmittels und $\Phi_{C_p^\circ}$ die scheinbare molare Wärmekapazität der gelösten Substanz bei höchstgradiger Verdünnung.¹

Die relative partielle molare Enthalpie des Lösungsmittels L_1 steht mit der scheinbaren relativen molaren Enthalpie und der Aktivität des Lösungsmittels über

$$L_1 = -\frac{1}{2} M_1 m^{\frac{3}{2}} \frac{\partial \Phi_L}{\partial m^{\frac{1}{2}}} = -RT^2 \left. \frac{\partial \ln(a_1)}{\partial T} \right|_x \quad (2.10)$$

in Beziehung [Clegg et al., 1995a]. Die Modellgleichungen auf Basis des Molenbruchs für die scheinbare relative molare Enthalpie von $M_{\nu_M} X_{\nu_X}(\text{aq})$ bzw. relative partielle molare Enthalpie des Lösungsmittels lauten [Clegg et al., 1995a]:

$$\begin{aligned} \Phi_L &= -\frac{RT^2 \nu}{x_I} \left. \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{g^E}{RT} \right) \right|_x \\ &= \nu z_M z_X \frac{A_{Hx}}{2\rho} \ln(1 + \rho \sqrt{I_x}) \\ &\quad - \nu RT^2 \frac{z_M z_X}{(z_M + z_X)^2} x_I [B_{MX}^L g(\alpha \sqrt{I_x}) + B_{MX}^{1,L} g(\alpha_1 \sqrt{I_x})] \\ &\quad + \nu RT^2 x_I W_{1MX}^L - \nu RT^2 x_1 x_I U_{1MX}^L \\ &\quad - 4\nu RT^2 x_1^2 x_I \frac{z_M z_X}{(z_M + z_X)^2} V_{1MX}^L \end{aligned} \quad (2.11)$$

¹Die in der englischsprachigen Literatur gebräuchliche Bezeichnung „*at infinite dilution*“ wird hier mit „*bei höchstgradiger Verdünnung*“ übersetzt.

bzw.

$$\begin{aligned}
L_1 = & -\frac{A_{Hx}}{2} \frac{I_x^{\frac{3}{2}}}{1 + \rho\sqrt{I_x}} \\
& + RT^2 x_M x_X [B_{MX}^L \exp(-\alpha\sqrt{I_x}) + B_{MX}^{1,L} \exp(-\alpha_1\sqrt{I_x})] \\
& - RT^2 x_I^2 (W_{1MX}^L + (x_I - x_1)U_{1MX}^L) \\
& - 4RT^2 x_1 x_M x_X (2 - 3x_1)V_{1MX}^L. \quad (2.12)
\end{aligned}$$

Dabei ist A_{Hx} der Debye-Hückel Enthalpikoeffizient und $\nu = \nu_M + \nu_X$.

Die Modellgleichung für die scheinbare relative molare Enthalpie einer ternären Lösung $\{zM_{\nu_M}X_{\nu_{X1}} + (1-z)N_{\nu_N}X_{\nu_{X2}}\}(\text{aq})$ lautet

$$\begin{aligned}
\Phi_L = & -\frac{RT^2\nu_z}{x_I} \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{g^E}{RT} \right) \Big|_x \\
& = \frac{\nu_z I_x A_{Hx}}{x_I \rho} \ln(1 + \rho\sqrt{I_x}) \\
& - RT^2 \frac{\nu_z}{x_I} x_M x_X [B_{MX}^L g(\alpha_{MX}\sqrt{I_x}) + B_{MX}^{1,L} g(\alpha_{1,MX}\sqrt{I_x})] \\
& - RT^2 \frac{\nu_z}{x_I} x_N x_X [B_{NX}^L g(\alpha_{NX}\sqrt{I_x}) + B_{NX}^{1,L} g(\alpha_{1,NX}\sqrt{I_x})] \\
& + RT^2 \nu_z \left(x_M \frac{z_M + z_X}{z_X} W_{1MX}^L + x_N \frac{z_N + z_X}{z_X} W_{1NX}^L \right) \\
& - RT^2 \frac{\nu_z}{x_I} x_1 x_M x_X \left[\frac{(z_M + z_X)^2}{z_M z_X} U_{1MX}^L + 4x_1 V_{1MX}^L \right] \\
& - RT^2 \frac{\nu_z}{x_I} x_1 x_N x_X \left[\frac{(z_N + z_X)^2}{z_N z_X} U_{1NX}^L + 4x_1 V_{1NX}^L \right] \\
& - 2RT^2 \frac{\nu_z}{x_I} \left[\vartheta_{MN}^L + W_{MNX}^L \right. \\
& \left. + \left(\frac{x_M}{\nu_{M(X)}} - \frac{x_N}{\nu_{N(X)}} \right) U_{MNX}^L + 2x_1 Q_{1MNX}^L \right], \quad (2.13)
\end{aligned}$$

mit

$$\begin{aligned}
\nu_z = & z(\nu_M + \nu_{X1}) + (1-z)(\nu_N + \nu_{X2}), \\
\vartheta_{MN}^L = & \frac{\partial \vartheta_{MN}}{\partial T} \Big|_x.
\end{aligned}$$

Eine entsprechende Beziehung läßt sich für die Mischung der binären Lösungen $M_{\nu_{M1}}X_{\nu_X}(\text{aq})$ und $M_{\nu_{M2}}Y_{\nu_Y}(\text{aq})$ aufstellen.

Die Ableitungen der Aktivitätsparameter bezüglich der Temperatur,

$$P^L = \frac{\partial P}{\partial T} \quad \text{für } P \in \{B_{MX}, B_{MX}^1, W_{1MX}, U_{1MX}, V_{1MX}\}, \quad (2.14)$$

werden im folgenden als Enthalpieparameter bezeichnet.

Eine Beziehung auf Basis des Molenbruchs für die scheinbare molare Wärmekapazität der Substanz $M_{\nu_M}X_{\nu_X}$ in einer binären Lösung wird über Gleichung 2.9 gewonnen [Clegg et al., 1995a]:

$$\begin{aligned} \Phi_{C_p} &= \Phi_{C_p}^\circ + \nu z_M z_X \frac{A_{C_x}}{2\rho} \ln(1 + \rho\sqrt{I_x}) \\ &\quad - \nu RT^2 \frac{z_M z_X}{(z_M + z_X)^2} x_I [B_{MX}^J g(\alpha\sqrt{I_x}) + B_{MX}^{1,J} g(\alpha_1\sqrt{I_x})] \\ &\quad + \nu RT^2 x_I \left(W_{1MX}^J - x_1 U_{1MX}^J - 4x_1^2 \frac{z_M z_X}{(z_M + z_X)^2} V_{1MX}^J \right). \end{aligned} \quad (2.15)$$

Dabei ist A_{C_x} der Debye–Hückel Wärmekapazitätskoeffizient und die Parameter

$$\begin{aligned} P^J &= \frac{1}{T^2} \frac{\partial}{\partial T} (T^2 P^L) \\ &= \frac{\partial^2 P}{\partial T^2} + \frac{2}{T} \frac{\partial P}{\partial T} \quad \text{für } P \in \{B_{MX}, B_{MX}^1, W_{1MX}, U_{1MX}, V_{1MX}\} \end{aligned} \quad (2.16)$$

werden im folgenden als Wärmekapazitätsparameter bezeichnet.

2.4 Debye–Hückel Koeffizienten

Die Debye–Hückel Koeffizienten für den osmotischen Koeffizienten (A_x), die scheinbare relative molare Enthalpie (A_{H_x}) und für die scheinbare molare Wärmekapazität (A_{C_x}) stehen über

$$\begin{aligned} A_{H_x} &= 4RT^2 \left. \frac{\partial A_x}{\partial T} \right|_p \\ A_{C_x} &= \left. \frac{\partial A_{H_x}}{\partial T} \right|_p \end{aligned}$$

in Beziehung. Archer und Wang [1990] liefern basierend auf Messungen

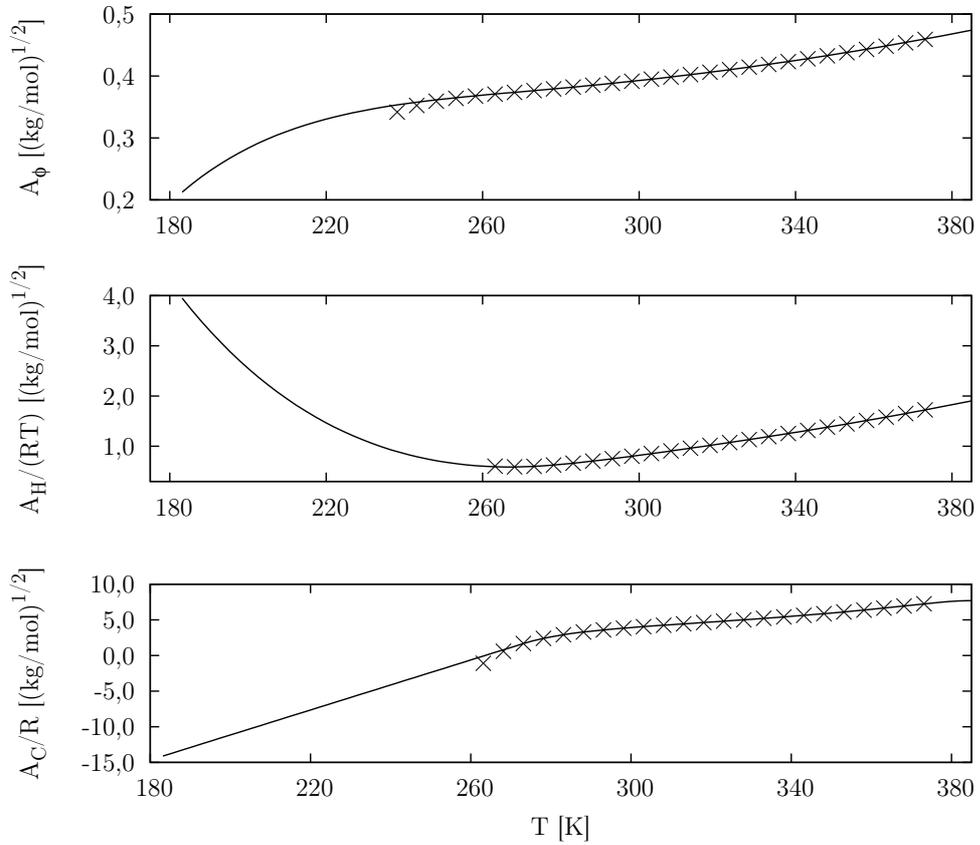


Abbildung 2.1: Molare Debye–Hückel Koeffizienten für den osmotischen Koeffizienten (oben), die scheinbare relative molare Enthalpie (mitte) und die scheinbare molare Wärmekapazität (unten) in Abhängigkeit von der Temperatur. \times : Evaluierung von Archer und Wang [1990] basierend auf Messungen der statischen dielektrischen Konstante von H_2O .

der statischen dielektrischen Konstante von Wasser und der Hill’schen Zustandsgleichung [Hill, 1990] Werte für die verschiedenen Debye–Hückel Koeffizienten auf molarer Basis. Debye–Hückel Koeffizienten auf Basis des Molbruches werden aus denjenigen auf molarer Basis durch

$$A_x = \frac{A_m}{\sqrt{M_1}}$$

gewonnen. Clegg und Brimblecombe [1995a] haben ein Tschebyscheff–Polynom an die Werte für A_m von Archer und Wang [1990] über das Temperaturintervall 273,15 bis 373,15 K angepaßt. Bei Temperaturen unterhalb von 273,15 K wird A_x über eine lineare Extrapolation des Debye–Hückel Koeffizienten für die scheinbare molare Wärmekapazität berechnet.

Die vorliegende Arbeit folgt der Vorgehensweise von Clegg und Brimblecombe. Abbildung 2.1 zeigt die verschiedenen Debye–Hückel Koeffizienten als Funktion der Temperatur.

Daß zur Berechnung der Debye–Hückel Koeffizienten ein Verfahren verwendet wird, das auf der Hill’schen Zustandsgleichung beruht, ist nicht vollständig konsistent, da die übrigen thermodynamischen Eigenschaften von Wasser unter Verwendung der IAPWS Formulierung [Wagner und Pruss, 2002] bzw. für unterkühltes Wasser nach Murphy und Koop [2005] bestimmt werden. In die Berechnung des Debye–Hückel Koeffizienten für den osmotischen Koeffizienten fließt die Dichte von Wasser ein. Es wird angenommen, daß die beiden verschiedenen Zustandsgleichungen oberhalb von 273,15 K nur sehr gering voneinander abweichende Dichten liefern. Unterhalb von 273,15 K beruhen die Debye–Hückel Koeffizienten auf einer hypothetischen Extrapolation. Es wird angenommen, daß die Verwendung zweier unterschiedlicher Zustandsgleichungen in diesem Zusammenhang vernachlässigbare Auswirkungen hat.

2.5 Temperaturabhängigkeit der Modellparameter

Falls Labormessungen der thermodynamischen Eigenschaften einer wässrigen Lösung, insbesondere von Enthalpien und der Wärmekapazität, überwiegend nur bei einer bestimmten Temperatur T_{\circ} vorliegen, bietet es sich an, die Temperaturabhängigkeit der Aktivitätsparameter durch Integration der Definitionen 2.14 bzw. 2.16 für die Enthalpie– bzw. Wärmekapazitätsparameter bezüglich der Temperatur zu bestimmen. Für einen Aktivitätsparameter P liefert diese Integration die Temperaturabhängigkeit

$$P(T) = P_{\circ} + T_{\circ}^2 \left(\frac{P_{\circ}^J}{3} T_{\circ} - P_{\circ}^L \right) \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{\circ}} \right) + \frac{P_{\circ}^J}{6} (T^2 - T_{\circ}^2), \quad (2.17)$$

mit $P_{\circ} = P(T_{\circ})$, $P_{\circ}^L = P^L(T_{\circ})$ und $P_{\circ}^J = P^J(T_{\circ})$.

Liegen Labormessungen der thermodynamischen Eigenschaften einer wässrigen Lösung über einen größeren Temperaturbereich vor, wird folgender Ansatz zur Bestimmung der Temperaturabhängigkeit eines Aktivitätsparameters P gewählt:

$$P(T) \equiv p_1 + \frac{a_2}{2} p_2 (T - T_{\circ}) + \frac{a_3}{4} p_3 (T - T_{\circ})^2 + \frac{a_4}{6} p_4 (T - T_{\circ})^3 \\ + \frac{a_5}{8} p_5 (T - T_{\circ})^4 + a_6 p_6 \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{\circ}} \right) + \frac{a_7}{2} p_7 \left(\frac{1}{T^2} - \frac{1}{T_{\circ}^2} \right)$$

$$\begin{aligned}
& + \frac{1}{2T_r} p_8 \left(\frac{1}{T - T_r} - \frac{1}{T_o - T_r} \right) + \frac{a_9}{2} p_9 \left(\frac{1}{(T - T_r)^2} - \frac{1}{(T_o - T_r)^2} \right) \\
& + \frac{a_{10}}{6} p_{10} \left(\frac{1}{(T - T_r)^3} - \frac{1}{(T_o - T_r)^3} \right). \quad (2.18)
\end{aligned}$$

Dabei sind T_o sowie T_r Referenztemperaturen und die a_i Konstanten mit den Werten

$$\begin{array}{lll}
a_2 = 0,1 & a_4 = a_5 = 0,001 & a_7 = 1\,000\,000 \\
a_3 = 0,01 & a_6 = a_9 = 100 & a_{10} = 10\,000.
\end{array}$$

Enthalpie- und Wärmekapazitätsparameter werden dann durch Differentiation von Definition 2.18 gewonnen:

$$\begin{aligned}
P^L(T) = & \frac{a_2}{2} p_2 + \frac{a_3}{2} p_3 (T - T_o) + \frac{a_4}{2} (T - T_o)^2 + \frac{a_5}{2} (T - T_o)^3 \\
& - a_6 \frac{p_6}{T^2} - a_7 \frac{p_7}{T^3} \\
& - \frac{a_8}{2T_r} \frac{p_8}{(T - T_r)^2} - \frac{p_9}{(T - T_r)^3} - \frac{a_{10}}{2} \frac{p_{10}}{(T - T_r)^4},
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
P^J(T) = & a_2 \frac{p_2}{T} + \frac{a_3}{2} p_3 + \left(a_3 \frac{p_3}{T} + a_4 p_4 \right) (T - T_o) \\
& + \left(a_4 \frac{p_4}{T} + \frac{3a_5}{2} p_5 \right) (T - T_o)^2 + a_5 \frac{p_5}{T} (T - T_o)^3 + a_7 \frac{p_7}{T^4} \\
& + a_8 \frac{p_8}{T(T - T_r)^3} + a_9 p_9 \frac{T + 2T_r}{T(T - T_r)^4} + a_{10} p_{10} \frac{T + T_r}{T(T - T_r)^5}.
\end{aligned}$$

In der Regel werden nicht alle der Parameter p_1 bis p_{10} zur Parametrisierung der Temperaturabhängigkeit thermodynamischer Eigenschaften einer wässrigen Lösung benötigt.

KAPITEL 3

Phasengleichgewichte

Wenn die Wärmekapazitätsänderung $\Delta_r C_p$ ($\text{J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$) einer chemischen Reaktion durch

$$\Delta_r C_p = \Delta a + \Delta b T + \Delta c T^2 + \Delta d T^3$$

beschrieben wird, lautet der Ausdruck für deren Gleichgewichtskonstante K [Denbigh, 1981]:

$$\begin{aligned} \ln K(T) = \ln K(T_r) + \frac{\Delta_r H^\circ}{R} \left(\frac{1}{T_r} - \frac{1}{T} \right) + \frac{\Delta a}{R} \left(\frac{T_r}{T} - 1 + \ln \frac{T}{T_r} \right) \\ + \frac{\Delta b}{2R} \left[T_r \left(\frac{T_r}{T} - 1 \right) + T - T_r \right] + \frac{\Delta c}{6R} \left[2T_r^2 \left(\frac{T_r}{T} - 1 \right) + T^2 - T_r^2 \right] \\ + \frac{\Delta d}{12R} \left[3T_r^3 \left(\frac{T_r}{T} - 1 \right) + T^3 - T_r^3 \right]. \quad (3.1) \end{aligned}$$

Dabei ist T_r eine Bezugstemperatur und $\Delta_r H^\circ$ die Reaktionsenthalpie bei der Temperatur T_r in J mol^{-1} . Gleichgewichtskonstanten auf Basis des Molbruches ${}^x K$ stehen mit ihren entsprechenden molaren Werten ${}^m K$ über

$${}^x K = {}^m K M_1^{(\nu_p - \nu_r)}$$

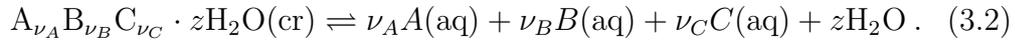
in Beziehung, wobei ν_r die Summe der stöchiometrischen Zahlen aller Edukte in der Flüssigphase und ν_p die entsprechende Summe aller Reaktionsprodukte in der Flüssigphase ist [Clegg et al., 1998b].

3.1 Gleichgewicht zwischen Flüssigphase und Festkörper

Das Löslichkeitsprodukt xK auf Basis des Molenbruchs für eine gesättigte Lösung, die sich mit dem Festkörper $A_{\nu_A}B_{\nu_B}C_{\nu_C} \cdot z\text{H}_2\text{O}(\text{cr})$ im Gleichgewicht befindet, ist durch

$${}^xK = (x_A f_A)^{\nu_A} (x_B f_B)^{\nu_B} (x_C f_C)^{\nu_C} a_1^z$$

gegeben und entspricht der Gleichgewichtskonstanten der Reaktion



Zur Lösung von Gleichung 3.2 werden in der vorliegenden Arbeit das Newton–Raphson Verfahren oder das Van Wijngaarden–Dekker–Brent Verfahren [Brent, 1973] verwendet.

Die thermodynamischen Gleichungen

$$\left. \frac{\partial \ln a_1}{\partial T} \right|_p = -\frac{\Delta_s H}{RT^2} \quad (3.3)$$

$$\left. \frac{\Delta_s H}{\partial T} \right|_p = \Delta C_p \quad (3.4)$$

können verwendet werden um die Wasseraktivität durch die Gefrierpunktsniedrigung auszudrücken [Klotz und Rosenberg, 1972, Young, 1933]. Dabei ist $\Delta_s H$ die Kristallisationswärme von Wasser ($-6011,15 \text{ J mol}^{-1}$) und ΔC_p die Differenz zwischen den molaren Wärmekapazitäten von Eis und unterkühltem Wasser bei gleicher Temperatur. Zur Berechnung der molaren Wärmekapazität von Eis wird eine Anpassung an die Messungen von Giaque und Stout [1936] verwendet [Murphy und Koop, 2005].

Messungen der thermodynamischen Eigenschaften von unterkühltem Wasser sind auf Temperaturen oberhalb von etwa 235 K beschränkt, da bei dieser Temperatur auch sehr kleine Wassertropfen homogen zu Eis gefrieren. Zur Zeit gibt es drei Theorien zur Erklärung der Eigenschaften unterkühlten Wassers. Die erste Theorie ist die sogenannte Stabilitätslimit–Hypothese [Speedy und Angell, 1976, Speedy, 1982], wonach verschiedene Eigenschaften unterkühlten Wassers eine Singularität bei etwa 228 K aufweisen. Demnach kann flüssiges Wasser unterhalb dieser Temperatur nicht existieren. Die zweite Theorie, die singularitätsfreie Hypothese, schlägt starke Änderungen der thermodynamischen Eigenschaften bei ca. 235 K vor, mit thermodynamischer Kontinuität für flüssiges Wasser oberhalb und unterhalb dieser

Temperatur [Sastry et al., 1996, Rebelo et al., 1998]. Die dritte Theorie [Poole et al., 1992; 1994] postuliert die Existenz eines zweiten kritischen Punkts bei ca. 220 K und 0.1 GPa. Dieser kritische Punkt soll die beobachteten starken Änderungen der thermodynamischen Eigenschaften bei Standarddruck erklären.

Es gibt Hinweise auf eine Form von thermodynamischer Kontinuität zwischen flüssigem Wasser oberhalb von 235 K und amorphem Eis bei ca. 155 K. Z.B. zeigen Beugungsmessungen an Neutronen, daß sich die Struktur flüssigen Wassers bei Standarddruck mit Abkühlung hin zur Struktur amorphen Eises wandelt [Bellisent-Funel et al., 1992, Bellisent-Funel und Bosio, 1995]. Eine Begleiterscheinung des Konzepts der thermodynamischen Kontinuität ist, daß die thermodynamischen Eigenschaften von unterkühltem Wasser im Temperaturbereich von 155 bis 235 K durch die Verwendung von Labormessungen der Eigenschaften amorphen Eises eingegrenzt werden können.

Im Sinne der singularitätsfreien Hypothese hat die molare Wärmekapazität unterkühlten Wassers ein Maximum knapp unterhalb von 235 K und nähert sich mit sinkender Temperatur abnehmend der Wärmekapazität von Eis bei 167 K (siehe Abb. 3.1). Die vorliegende Arbeit folgt bei der Berechnung der molaren Wärmekapazität von Wasser im wesentlichen der Vorgehensweise von Murphy und Koop [2005]. Demnach wird unterhalb von 167 K die molare Wärmekapazität unterkühlten Wassers auf den Wert derjenigen von hexagonalem Eis zuzüglich $2 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ gesetzt. Ausgehend von dieser Temperatur findet gemäß der singularitätsfreien Hypothese ein kontinuierlicher Übergang hin zu höheren Temperaturen statt. Zwischen 231 K und dem Tripelpunkt des Wassers wird eine Anpassung an die Messungen von Archer [2000] zur Berechnung der molaren Wärmekapazität verwendet:

Für $T < 167 \text{ K}$:

$$C_p(\text{H}_2\text{O})(l) = C_p(\text{H}_2\text{O})(cr) + 2,$$

für $167 \text{ K} \leq T < 231 \text{ K}$:

$$\begin{aligned} C_p(\text{H}_2\text{O})(l) = & 38\,565,2 - 635,629\,9 T + 0,964\,911 T^2 \\ & + 0,036\,462\,45 T^3 - 0,000\,218\,986\,1 T^4 + 4,197\,441 \cdot 10^{-8} T^5 \\ & + 2,456\,321 \cdot 10^{-9} T^6 - 4,839\,049 \cdot 10^{-12} T^7 \end{aligned}$$

und für $231 \text{ K} \leq T < 273,16 \text{ K}$:

$$C_p(\text{H}_2\text{O})(l) = -2,026\,733\,8 \cdot 10^6 + 754,574\,83\,T \\ + 6,643\,077\,4 \cdot 10^7 \frac{1}{\sqrt{T}} - 8,164\,773\,6 \cdot 10^8 \frac{1}{T} \\ + 3,567\,950\,9 \cdot 10^9 \frac{1}{T^{3/2}} .$$

Oberhalb des Triplepunkts wird die IAPWS Formulierung von 1995 [Wagner und Pruss, 2002] angewandt.

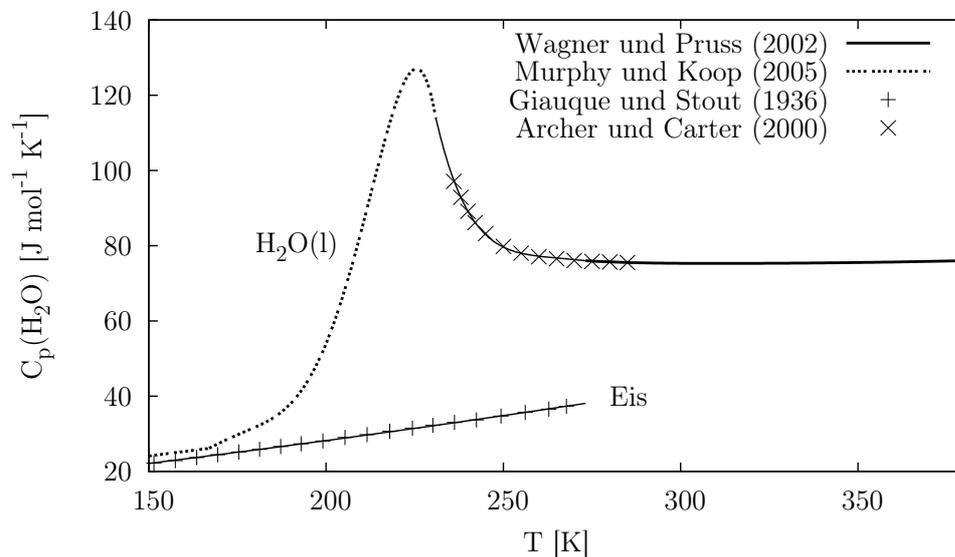


Abbildung 3.1: Molare Wärmekapazität von Wasser und Eis in Abhängigkeit von der Temperatur. Punktierte Linie: berechnet nach Murphy und Koop [2005]; dünne geschlossene Linie: Anpassung an die Messungen von Archer und Carter [2000]; fette geschlossene Linie: IAPWS Formulierung von 1995 [Wagner und Pruss, 2002]; ×: Messungen von Archer und Carter [2000]; +: Messungen der molaren Wärmekapazität von Eis [Giauque und Stout, 1936].

Ein geschlossener Ausdruck für die Wasseraktivität als Funktion der Gefrierpunktserniedrigung kann hier nicht angegeben werden, da die Integration der Gleichungen 3.3 und 3.4 numerisch mittels des Gauß–Legendre Quadraturverfahrens erfolgt. Carslaw et al. [1995] berechnen die Wasseraktivität in Abhängigkeit von der Gefrierpunktserniedrigung basierend auf einer Extrapolation der Hill’schen Zustandsgleichung [Hill, 1990]. Abb. 3.2 zeigt die beiden Methoden im Vergleich.

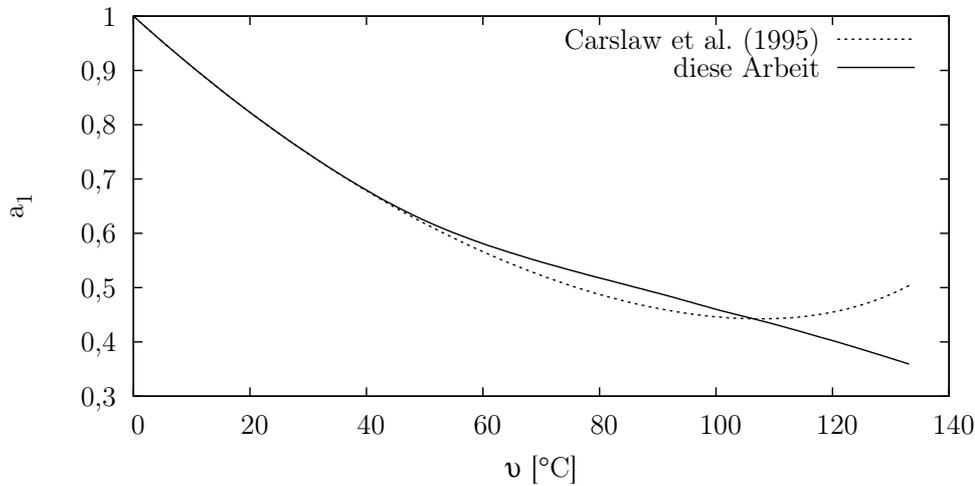
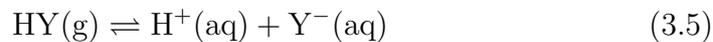


Abbildung 3.2: Wasseraktivität in Abhängigkeit von der Gefrierpunktniedrigung berechnet nach der in Carslaw et al. [1995] angegebenen Methode (gestrichelte Linie) und nach dem in der vorliegenden Arbeit verwendeten Verfahren (geschlossene Linie).

3.2 Gleichgewicht zwischen Gas- und Flüssigphase

Die Löslichkeit einer flüchtigen Säure HY in wässriger Lösung wird durch das Gleichgewicht



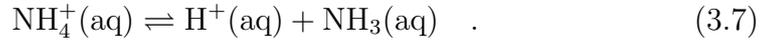
beschrieben. Auf Basis des Molenbruchs ist die zugehörige Henry-Konstante ${}^xK_{\text{H}}$ in der Einheit atm^{-1} durch

$${}^xK_{\text{H}} = \frac{x_{\text{H}} f_{\text{H}} x_{\text{Y}} f_{\text{Y}}}{p_{\text{HY}}}$$

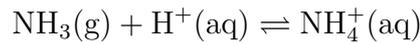
definiert, wobei p_{HY} der Gleichgewichtsdampfdruck des Gases HY in der Einheit atm ist. Streng genommen kombiniert Gleichung 3.5 die beiden Gleichgewichte $\text{HY}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{HY}(\text{aq})$ und $\text{HY}(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{H}^+(\text{aq}) + \text{Y}^-(\text{aq})$. In einer Beschreibung der thermodynamischen Eigenschaften starker Elektrolyte wie HNO_3 und HCl ist es jedoch nicht erforderlich die Substanz HY in der Flüssigphase explizit zu behandeln, da ihr Einfluß in den Aktivitätskoeffizienten der Ionen aufgeht [Carslaw et al., 1995].

Für einen schwachen Elektrolyten wie $\text{NH}_3(\text{aq})$ ist die Berücksichtigung des Gleichgewichts $\text{NH}_3(\text{g}) \rightleftharpoons \text{NH}_3(\text{aq})$ angebracht. Der Lösungsprozeß von Ammoniak wird durch seinen Übergang in die Flüssigphase mit anschlie-

ßender Dissoziation beschrieben:



In schwach sauren Aerosolpartikeln kann ein Gleichgewicht zwischen Ammoniak in der Gasphase und gelöstem NH_3 in der Flüssigphase bestehen. Da die Konzentration von Ammoniak in atmosphärischen Aerosolpartikeln aber sehr gering im Vergleich zum Wassergehalt ist, ist es zur Bestimmung des Dampfdrucks von Ammoniak erstens nicht erforderlich ein aus $\text{NH}_3(\text{aq})$ und H_2O bestehendes gemischtes Lösungsmittel zu betrachten und zweitens kann der Einfluß des gelösten NH_3 auf die Aktivitäten anderer Komponenten vernachlässigt werden. Diese Schritte wären nur erforderlich, falls die Konzentration von NH_3 in der Flüssigphase benötigt würde. Somit kann der Lösungsvorgang von Ammoniak in der Reaktion

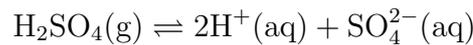


zusammengefaßt werden, deren Gleichgewichtskonstante

$$K_{\text{NH}_3} = \frac{\gamma_{\text{NH}_4^+} m(\text{NH}_4^+)}{\gamma_{\text{H}^+} m(\text{H}^+) p_{\text{NH}_3}}$$

aus dem Quotienten der Gleichgewichtskonstanten der Reaktionen 3.6 und 3.7 bestimmt wird.

Zur Bestimmung des H_2SO_4 -Dampfdrucks über wässrigen Lösungen wird die Gleichgewichtskonstante der Reaktion



Wexler und Clegg [2002] folgend verwendet.

Die zur Berechnung von $K_{\text{H}_2\text{SO}_4}$, K_{NH_3} , K_{HCl} und K_{HNO_3} erforderlichen Parameter sind in Tabelle 3.1 aufgeführt.

Der Gleichgewichtsdampfdruck von H_2O über einer wässrigen Lösung wird über die Beziehung

$$p_{\text{H}_2\text{O}} = a_1 p_{\text{H}_2\text{O}}^\circ$$

bestimmt. Dabei ist a_1 die Wasseraktivität und $p_{\text{H}_2\text{O}}^\circ$ der Dampfdruck reinen Wassers. Zur Berechnung des Dampfdrucks reinen Wassers werden Werte der Wärmekapazitätsänderung ($\Delta_r C_p$) des Phasenübergangs $\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}(\text{g})$ benötigt. Basierend auf ihren Annahmen über das Verhalten der molaren Wärmekapazität entwickeln Murphy und Koop [2005] eine Beziehung für den H_2O -Dampfdruck, die für den Temperaturbereich zwischen

Tabelle 3.1: Parameter zur Berechnung der Gleichgewichtskonstante verschiedener Gas-/Flüssigphasenübergänge. ^a

	$K(T_r)^b$	$\Delta_r H^\circ$	Δ_a	Δ_b	Δ_c	
HNO ₃	$2,628\,563 \cdot 10^6$	-72300	-577,8992	1,508666	$3,104\,14 \cdot 10^{-5}$	^c
HCl	$2,04 \cdot 10^6$	-74852,0	-543,315	1,3		^d
NH ₃	$1,066\,696 \cdot 10^{11}$	-86251,4	34,347			^e
H ₂ SO ₄	$1,463\,243 \cdot 10^{17}$	-180383	-1877,57	4,8685		^f

^a Berechnung der Gleichgewichtskonstante gemäß Gleichung 3.1. ^b Die Bezugstemperatur T_r hat den Wert 298,15 K. ^c Massucci et al. [1999], ^d Carslaw et al. [1995], ^e Clegg et al. [1998b], ^f Wexler und Clegg [2002].

123 und 332 K gültig ist. Oberhalb von 332 K wird die Approximation nach Wagner und Pruss [1993] verwendet:

Für $123\text{ K} < T < 332\text{ K}$:

$$\begin{aligned} \ln(p_{H_2O}^\circ) = & 54,842\,763 - \frac{6\,763,22}{T} - 4,21 \ln(T) + 0,000\,367 T \\ & + \tanh(0,041\,5(T - 218,8))(53,878 - \frac{1\,331,22}{T} - 9,445\,23 \ln(T) \\ & + 0,014\,025 T) \end{aligned}$$

und für $332\text{ K} \leq T < T_c$:

$$\begin{aligned} \ln(p_{H_2O}^\circ) = & \ln(p_c) + \frac{T_c - T}{T} (-7,859\,517\,83 + 1,844\,082\,59 \sqrt{\tau} \\ & - 11,786\,649\,7 \tau^2 + 22,680\,741\,1 \tau^2 \sqrt{\tau} - 15,961\,871\,9 \tau^3 \\ & + 1,801\,225\,02 \tau^6 \sqrt{\tau}). \end{aligned}$$

Dabei ist $\tau = 1 - T/T_c$ und $T_c = 647,096\text{ K}$ bzw. $p_c = 22,064\text{ MPa}$ die Temperatur bzw. der Druck am kritischen Punkt des Wassers.

KAPITEL 4

Allgemeine Datenbehandlung

Zur thermodynamischen Charakterisierung einer wässrigen Lösung sowie aller festen oder gasförmigen Substanzen, die sich mit ihr im Gleichgewicht befinden, sind Labormessungen erforderlich. Auf diese Labormessungen wird ein nichtlineares Regressionsverfahren angewandt um eine möglichst gute Parametrisierung der Eigenschaften einer Lösung durch das PSC-Modell zu erhalten. An dieser Stelle folgt zunächst eine Aufstellung verschiedener Typen experimenteller Daten zusammen mit einer Erläuterung auf welche Art und Weise sie für die Parametrisierung der thermodynamischen Eigenschaften wässriger Lösungen genutzt werden. Anschließend folgt eine Beschreibung des verwendeten Regressionsverfahrens.

4.1 Auswertung von Labormessungen

1. EMK Messungen

Aktivitätskoeffizienten gelöster Ionen können in vielen Fällen sehr präzise durch Messungen der elektromotrischen Kraft (EMK) einer Galvanischen Zelle über die Nernst Gleichung

$$E = E_o + \frac{RT}{z_e F} \ln \prod_i a_i^{\nu_i}$$

bestimmt werden. E ist das Elektrodenpotential (V), E_o das Standardelektrodenpotential, z_e die Zahl der übertragenen Elektronen, F die

Faraday-Konstante ($96\,484,6\text{ C mol}^{-1}$) und a_i bzw. ν_i die Aktivität bzw. der stöchiometrische Koeffizient (negativ für Edukte) des i -ten Reaktionspartners. Voneinander abweichende Werte des Standardelektrodenpotentials in verschiedenen Meßreihen führen zu einer Inkonsistenz in den Daten. Daher werden an Stelle der Aktivitätskoeffizienten wenn möglich die gemessenen Elektrodenpotentiale direkt über die Nernst-Gleichung einer Galvanischen Zelle in die Regression einbezogen. Da EMK Messungen die Genauigkeit von einigen Zehntel mV erreichen können, ist es angebracht bei ihrer Auswertung die Umstellung von internationalem zu absolutem Volt im Jahr 1948 ($1\text{ V(int)} = 1,000\,33\text{ V(abs)}$) [Clegg und Brimblecombe, 1995a] zu berücksichtigen.

2. Löslichkeitsmessungen

Die Auswertung von Löslichkeitsmessungen stellt eine weitere Möglichkeit zur Bestimmung von Aktivitätskoeffizienten gelöster Substanzen dar. Diese Daten liefern allerdings nur Informationen bei den bei Sättigung vorherrschenden Konzentrationen und Temperaturen. Aus Löslichkeitsmessungen gewonnene Aktivitätskoeffizienten werden unter Zuhilfenahme der jeweiligen Gleichgewichtskonstante (siehe Kapitel 3) für die Parametrisierung der Gleichungen 2.6 und 2.7 genutzt.

3. Aktivitätskoeffizient des Lösungsmittels

Der Aktivitätskoeffizient des Lösungsmittels, hier Wasser, kann über verschiedene experimentelle Verfahren wie die Messung der Gefrierpunktniedrigung, des Dampfdrucks oder des osmotischen Koeffizienten bestimmt werden.

In schwach konzentrierten elektrolytischen Lösungen weicht die Aktivität, und insbesondere der Aktivitätskoeffizient des Lösungsmittels a_1 nur unwesentlich von eins ab, so daß die Angabe dieser Eigenschaften eine größere Zahl von Nachkommastellen erfordert. Aus praktischen Gründen wird daher der osmotische Koeffizient

$$\Phi = - \frac{\ln a_1}{M_1 \sum_i \nu_i m_i}$$

eingeführt [Stokes, 1991]. Dabei ist m_i die Molalität der i -ten in Lösung befindlichen Komponente mit der stöchiometrischen Zahl ν_i .

Meßwerte der Gefrierpunktniedrigung werden mittels des in Abschnitt 3.1 beschriebenen Verfahrens in osmotische Koeffizienten am Gefrierpunkt von H_2O konvertiert. Durch Auswertung derartiger Messungen ergibt sich die Aktivität des Lösungsmittels in Abhängigkeit von der Zusammensetzung.

zung, aber jeweils bei einer anderen Temperatur. Die Umrechnung auf eine gemeinsame Temperatur T_r ist mit Hilfe der Beziehung

$$\begin{aligned} \ln a_1(T_r) &= \ln a_1(T) - yL_1 + zJ_1 - \Omega\Gamma_1 & (4.1) \\ y &= \frac{T_r - T}{RT_r} \\ z &= T_r y - \frac{1}{R} \ln \frac{T_r}{T} \\ \Omega &= T_r \left(z + \frac{1}{2} (T - T_r) y \right), \end{aligned}$$

mit

$$L_1 = -RT^2 \left. \frac{\partial}{\partial T} \ln a_1 \right|_x, \quad J_1 = \left. \frac{\partial L_1}{\partial T} \right|_x, \quad \Gamma_1 = \left. \frac{\partial J_1}{\partial T} \right|_x$$

möglich [Klotz und Rosenberg, 1972, Harned und Owen, 1958]. Dabei ist L_1 die relative partielle molare Enthalpie und J_1 die partielle molare Wärmekapazität des Lösungsmittels.

H₂O–Dampfdruckmessungen können über die Beziehung

$$\Phi = - \frac{1}{RTM_1 \sum_i \nu_i m_i} \left[RT \ln \frac{p_{\text{H}_2\text{O}}}{p_{\text{H}_2\text{O}}^\circ} + B_2(T)(p_{\text{H}_2\text{O}} - p_{\text{H}_2\text{O}}^\circ) \right] \quad (4.2)$$

direkt in osmotische Koeffizienten konvertiert werden [Rard und Platford, 1991]. Da die relative Dampfdruckerniedrigung mit der Konzentration der gelösten Substanz abnimmt, liefern Dampfdruckmessungen für Molalitäten unterhalb von ca. 1 mol kg⁻¹ im Vergleich zu anderen Verfahren deutlich weniger genaue Aktivitäten des Lösungsmittels. Nicht-ideales Verhalten der Gasphase kann durch Einbeziehung des zweiten virialen Koeffizienten B_2 behandelt werden, für den Rard und Platford [1991] die Approximation

$$\begin{aligned} B_2(T) &= \frac{27,02}{1 + 1 \cdot 10^{-4}T} - \frac{13\,193}{T} \\ &\quad - 16,9704 \left[1 - \exp\left(-\frac{1\,500}{T}\right) \right]^{\frac{5}{2}} \exp\left(\frac{1\,500}{T}\right) \sqrt{\frac{T}{1\,500}} \end{aligned}$$

in der Einheit cm³ mol⁻¹ angeben. Der B_2 -Term ist bei Temperaturen um den Gefrierpunkt praktisch vernachlässigbar, entspricht bei Raumtemperatur in etwa der Genauigkeit hochqualitativer Messungen und liefert bei höheren Temperaturen einen signifikanten Beitrag zum osmotischen Koeffizienten.

Die isopiestic Methode ermöglicht die Messung der Aktivität des Lösungsmittels bei einer bestimmten Temperatur über einen ausgedehnten Konzentrationsbereich [Rard und Platford, 1991]. Mit diesem Verfahren wird die Aktivität des Lösungsmittels in mindestens zwei verschiedenen Lösungen bestimmt. Eine dieser Lösungen dient dabei als Bezugsnorm. Tabelle 4.1 enthält die in dieser Arbeit für die Auswertung isopiesticer Messungen verwendeten Bezugsnormen. Während einer Messung mit dem Elektrolyt $M^*_{\nu_M^*} X^*_{\nu_X^*}$ als Bezugsnorm erreichen die untersuchten Lösungen ein isopiestic Gleichgewicht, dessen Grundgleichung

$$\Phi = \frac{\nu^* m^* \Phi^*}{\sum_i \nu_i m_i} \quad (4.3)$$

lautet. Dabei ist m^* die Molalität der als Bezugsnorm dienenden Substanz, von der 1 Mol $\nu^* = \nu_{M^*} + \nu_{X^*}$ Mole in Lösung ergibt. Z.B. ist der osmotische Koeffizient einer wässrigen NaCl–Na₂SO₄ Lösung mit NaCl als Bezugsnorm $\Phi = 2m^*(\text{NaCl})\Phi^*(\text{NaCl})/(2m(\text{NaCl}) + 3m(\text{Na}_2\text{SO}_4))$.

Tabelle 4.1: Isopiestic Bezugsnormen

Bezugsnorm	
NaCl	Archer und Carter [2000]
KCl	Archer [1999]
NaOH	Petrenko und Pitzer [1997]
H ₂ SO ₄	Clegg und Brimblecombe [1995a]
CaCl ₂	Rard und Clegg [1997]

Die Methode des elektrodynamischen Gleichgewichts (EDG) [Cohen et al., 1987a], bei der ein einzelner elektrisch geladener Lösungstropfen in feuchter Luft in Suspension gehalten wird und aus Messungen der den Tropfen umgebenden Feuchtigkeit sowie der Massen des Partikels in trockenem und feuchtem Zustand eine Beziehung zwischen Wasseraktivität und Konzentration der Lösung abgeleitet werden kann, eignet sich vor allem zur Untersuchung stark übersättigter Lösungen. EDG Messungen der Wasseraktivität werden ebenso wie Messungen mit der hygrometrischen Methode [El Guendouzi und Dinane, 2000] direkt oder in Form von osmotischen Koeffizienten im Regressionsverfahren verwendet, aber aufgrund ihrer im Vergleich mit anderen Meßverfahren geringeren Genauigkeit niedrig gewichtet.

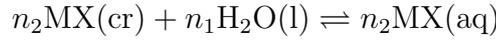
Osmotische Koeffizienten werden unter Zuhilfenahme der Gleichung 2.3 zur Parametrisierung der Gleichung 2.5 genutzt.

4. Verdünnungs- und Lösungswärme

Die freigesetzte oder entzogene Wärme $\Delta_{\text{dil}}H$ bei Verdünnung einer Lösung, die ein Mol des gelösten Stoffes enthält, von einer Molalität m_1 hin zur Molalität m_2 steht mit der scheinbaren relativen molaren Enthalpie über

$$\Delta_{\text{dil}}H(m_1 \longrightarrow m_2) = \Phi L(m_2) - \Phi L(m_1) \quad (4.4)$$

in Beziehung. Die integrale Lösungswärme eines Salzes MX im festen Zustand ist die durch die Reaktion



hervorgerufene Wärmeänderung und kann mittels

$$\Delta_{\text{sol}}H = \Delta_{\text{sol}}H^\circ + \Phi L \quad (4.5)$$

zur Parametrisierung des PSC-Modells genutzt werden. Dabei ist $\Delta_{\text{sol}}H^\circ$ die integrale Lösungswärme pro Mol Salz bei höchstgradiger Verdünnung. Messungen der Verdünnungs- bzw. Lösungswärme binärer wässriger Lösungen werden über die Beziehungen 4.4 bzw. 4.5 als scheinbare relative molare Enthalpien zur Bestimmung der Enthalpieparameter B_{MX}^L , $B_{MX}^{1,L}$, W_{1MX}^L , U_{1MX}^L und V_{1MX}^L genutzt.

5. Mischungsenthalpie

Labormessungen der Mischungsenthalpie zweier binärer Lösungen können die Bestimmung der Temperaturabhängigkeit von Mischungsparametern, die die Wechselwirkungen zwischen drei verschiedenen Ionen (wie z.B. U_{MNX}) beschreiben, unterstützen. Die molare Mischungsenthalpie für die Mischung der binären Lösungen $M_{\nu_M}X_{\nu_{X1}}(\text{aq})$ und $N_{\nu_N}X_{\nu_{X2}}(\text{aq})$ zu einer ternären Lösung $\{zM_{\nu_M}X_{\nu_{X1}} + (1-z)N_{\nu_N}X_{\nu_{X2}}\}(\text{aq})$ steht zur Differenz zwischen der scheinbaren relativen molaren Enthalpie der ternären Lösung und den scheinbaren relativen molaren Enthalpien der beiden binären Lösungen in Beziehung [Rard et al., 2003]:

$$\begin{aligned} \Delta_{\text{mix}}H &= \Phi L(m_{1,f}(M_{\nu_M}X_{\nu_{X1}}) + m_{2,f}(N_{\nu_N}X_{\nu_{X2}})) \\ &\quad - z \Phi L(m_{1,i}(M_{\nu_M}X_{\nu_{X1}})) - (1-z) \Phi L(m_{2,i}(N_{\nu_N}X_{\nu_{X2}})) . \end{aligned} \quad (4.6)$$

Dabei ist $m_{1,i}$ bzw. $m_{2,i}$ die Molalität von $M_{\nu_M}X_{\nu_{X1}}$ bzw. $N_{\nu_N}X_{\nu_{X2}}$ in den binären Lösungen vor dem Mischungsprozeß, $m_{1,f}$ sowie $m_{2,f}$ die entsprechende Molalität in der ternären Lösung nach dem Mischungsprozeß und $z = m_{1,i}/(m_{1,i} + m_{2,i})$. Die scheinbare relative molare Enthalpie der ternären

Mischung wird über Gleichung 2.13 berechnet.

6. Wärmekapazitäten

Messungen der Wärmekapazität binärer wässriger Lösungen werden zunächst mit Hilfe von Gleichung 2.9 in scheinbare molare Wärmekapazitäten konvertiert. Die Berechnung der dabei benötigten molaren Wärmekapazität reinen Wassers erfolgt mit dem in Abschnitt 3.1 beschriebenen Verfahren. Durch Anpassung von Gleichung 2.15 lassen sich dann die Wärmekapazitätsparameter B_{MX}^J , $B_{MX}^{1,J}$, W_{1MX}^J , U_{1MX}^J und V_{1MX}^J für binäre Systeme bestimmen.

4.2 Regressionsverfahren

Zur Anpassung der Modellgleichungen an die für eine wässrige Lösung vorliegenden Messungen thermodynamischer Eigenschaften wird das Computerprogramm NL2SOL [Dennis Jr. et al., 1981, Bunch et al., 1993] eingesetzt. Dieses Programm beinhaltet ein nichtlineares Regressionsverfahren, das nach der Methode der kleinsten Quadrate vorgeht. Bunch et al. [1993] haben den Algorithmus um die Berücksichtigung einfacher Nebenbedingungen ergänzt. Eine mögliche Nebenbedingung ist $K(T) > 0$ bei der Bestimmung einer Gleichgewichtskonstanten nach Gleichung 3.1.

Die Methode der kleinsten Quadrate liefert ein intuitives Maß für die Wahrscheinlichkeit eines Parametersatzes. Indem sie die Summe der Quadrate der Residuen minimiert, wird gleichbedeutend damit die Wahrscheinlichkeit des entsprechenden Parametersatzes maximiert. Die beste Abschätzung thermodynamischer Eigenschaften durch ein Modell ohne systematischen Fehler wird durch die angemessen gewichtete Regression aller vorliegenden Messungen nach der Methode der kleinsten Quadrate geliefert. Der Meßdatensatz sollte möglichst mehrere verschiedene thermodynamische Eigenschaften beinhalten, auf verschiedenen experimentellen Methoden beruhen und einen möglichst großen Bereich der Zusammensetzung, Konzentration und Temperatur abdecken. Ein Problem liegt in der angemessenen Auswahl der Gewichte, mit denen die für jeden Messwert repräsentative Gleichung in der Regression multipliziert wird, so daß jede gewichtete Gleichung eine ähnliche Varianz hat und somit ähnlich wahrscheinlich ist. Wenn L Datensätze mit jeweils N_l Meßwerten vorliegen, wird das Gewicht w_l für Datensatz l über

$$\frac{1}{w_l} = \frac{1}{N_l} \sum_{k=1}^{N_l} w_{kl} (y_{kl} - y(x_{kl}, P_1, \dots, P_M))^2 \quad \text{für } l = 1, \dots, L \quad (4.7)$$

Tabelle 4.2: Abschätzungen der Differenz zwischen Meß- und Modellwert r_o für verschiedene thermodynamische Eigenschaften wässriger Lösungen zur Berechnung der Gewichte w_l° im ersten Regressionsschritt.

Eigenschaft ^a	r_o	Eigenschaft ^a	r_o
Φ	0,002	γ	0,005
a_1	0,002	E	0,00013
α	0,05	ΦL	20
L_1	5	$\Delta_{\text{dil}}H$	20
$\Delta_{\text{sol}}H$	150	$\Delta_{\text{mix}}H$	2
ΦC_p	1		

^a Φ : osmotischer Koeffizient, γ : mittlerer Aktivitätskoeffizient oder Aktivitätskoeffizient eines Ions, a_1 : Wasseraktivität, E : Elektrodenpotential einer Galvanischen Zelle [V], α : Dissoziationsgrad von HSO_4^- , ΦL : scheinbare relative molare Enthalpie [Jmol^{-1}], L_1 : partielle molare Enthalpie von H_2O [Jmol^{-1}], $\Delta_{\text{dil}}H$: Verdünnungswärme [Jmol^{-1}], $\Delta_{\text{sol}}H$: Lösungswärme [Jmol^{-1}], $\Delta_{\text{mix}}H$: Mischungsenthalpie [Jmol^{-1}], ΦC_p : scheinbare molare Wärmekapazität [$\text{Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$]

definiert. Dabei ist (x_{kl}, y_{kl}) eine Messung aus Datensatz l , $y(x_{kl}, P_1, \dots, P_M)$ der Modellwert zur Messung in Abhängigkeit von den Modellparametern P_1, \dots, P_M und w_{kl} ein Gewicht für den k -ten Meßwert des Datensatzes. $\sqrt{1/w_l}$ kann als Abschätzung der Standardabweichung σ_l für Datensatz l aufgefaßt werden. Damit ist das Problem eng an die sogenannte „Chi-Quadrat“ Datenanpassung angelehnt und es wird die Summe

$$\chi^2 = \sum_{l=1}^L \sum_{k=1}^{N_l} \left(\frac{y_{kl} - y(x_{kl}, P_1, \dots, P_M)}{\sigma_l} \right)^2$$

minimiert. Bis hierhin entspricht die Vorgehensweise derjenigen von Clarke und Glew [1985]. Da die Gewichte w_l a priori nicht bekannt sind, wird die Regression in zwei Schritten vollzogen. Im ersten Schritt wird der Differenz zwischen Meß- und Modellwert für jede thermodynamische Eigenschaft ein abgeschätzter Wert r_o zugewiesen (siehe Tabelle 4.2), so daß das Gewicht für Datensatz l die Form

$$\frac{1}{w_l^\circ} = \frac{r_o^2}{N_l} \sum_{k=1}^{N_l} w_{kl}$$

annimmt. Die mit diesen Gewichten durchgeführte Regression führt zu einem ersten Parametersatz P'_1, \dots, P'_M mit dessen Hilfe dann die endgültigen

Gewichte entsprechend Gleichung 4.7 berechnet werden. Mit diesen Gewichten wird die Regression wiederholt, womit die endgültigen Modellparameter bestimmt sind.

Im Rahmen der in Kapitel 5 folgenden Anwendungen des Regressionsverfahrens werden Werte des mittleren quadratischen Fehlers

$$F_q = \sqrt{\frac{1}{N_l} \sum_{k=1}^{N_l} (y(x_{kl}) - y_{kl})^2}$$

der Modellwerte $y(x_{kl})$ eines Datensatzes mit N_l Meßwerten (x_{kl}, y_{kl}) und des modifizierten mittleren systematischen Fehlers, der durch

$$F_s = \frac{2}{N_l} \sum_{k=1}^{N_l} \frac{y(x_{kl}) - y_{kl}}{y(x_{kl}) + y_{kl}} \quad (4.8)$$

definiert ist, als Maß für die Güte der Regression angegeben.

KAPITEL 5

Parametrisierung des PSC-Modells

Das vollständige thermodynamische Modell des Systems $\text{H}^+ - \text{NH}_4^+ - \text{Na}^+ - \text{SO}_4^{2-} - \text{NO}_3^- - \text{Cl}^- - \text{H}_2\text{O}$ basiert auf den Parametrisierungen des PSC-Modells für alle auftretenden binären Teilsysteme. Darauf aufbauend erfolgt die Parametrisierung des Modells für möglichst alle ternären Teilsysteme, wobei die Modellparameter für die beiden binären Teilsysteme eines ternären Systems unverändert bleiben. Eine darüber hinausgehende Einbeziehung der quaternären Teilsysteme ist i.a. aufgrund der sehr dünnen Datenbasis nicht möglich. Glücklicherweise schließen Clegg et al. [1992] aus der Untersuchung einiger quaternärer Systeme, daß eine über die ternären Systeme hinausreichende Parametrisierung nicht erforderlich sein sollte. Tabelle 5.1 enthält diejenigen binären Teilsysteme, für die das PSC-Modell bereits in früheren Studien parametrisiert wurde. Modellparameter aus diesen Arbeiten werden hier unverändert übernommen. In Tabelle 5.2 sind binäre und ternäre Systeme aufgeführt, für die das PSC-Modell in der vorliegenden Arbeit wiederholt oder erstmalig temperaturabhängig parametrisiert wird. Die Verwendung von Gleichungssatz I (siehe Kapitel 2) für das PSC-Modell erfordert die erneute Behandlung einiger Teilsysteme, die bereits von Clegg et al. [1998b] temperaturabhängig parametrisiert wurden ($\text{NH}_4\text{NO}_3 - \text{H}_2\text{O}$, $\text{HNO}_3 - \text{NH}_4\text{NO}_3 - \text{H}_2\text{O}$, $\text{H}_2\text{SO}_4 - (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ und $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 - \text{NH}_4\text{NO}_3 - \text{H}_2\text{O}$). Diejenigen Systeme, die erstmalig mit dem PSC-Modell temperaturabhängig behandelt werden, sind in den Tabellen 5.1 und 5.2 durch Fettdruck hervorgehoben. Dabei nimmt das PSC-Modell für das Sys-

Tabelle 5.1: Binäre Systeme, für die auf bereits veröffentlichte Parametrisierungen zurückgegriffen wird ^a

System	m_{\max}^b	T [K] ^c	
HCl – H ₂ O	20	269,08 – 333,15	Carslaw et al. [1995]
HNO ₃ – H ₂ O	∞	180,00 – 333,00	Carslaw et al. [1995]
NaCl – H₂O	10,4	236,00 – 603,00	Archer und Carter [2000]
(NH ₄) ₂ SO ₄ – H ₂ O	36,0	252,75 – 381,35	Clegg et al. [1995a]

^a Systeme, für die das PSC-Modell erstmalig temperaturabhängig parametrisiert wird, sind fett gedruckt. ^b Maximalkonzentration der untersuchten Lösungen.

^c Temperaturbereich der verwendeten Messungen.

tem NaCl – H₂O eine Sonderstellung ein, da für dessen Parametrisierung

Tabelle 5.2: Parametrisierte binäre und ternäre Systeme. ^a

System	m_{\max}^b	T [K] ^c
H ₂ SO ₄ – H ₂ O	39,652	180,00 – 383,46
NaNO₃ – H₂O	339,280	234,00 – 373,45
Na ₂ SO ₄ – H ₂ O	3,814	272,48 – 383,14
NH₄Cl – H₂O	22,757	258,15 – 373,15
NH ₄ NO ₃ – H ₂ O	237,346	298,15 – 373,15
HCl – NaCl – H₂O	6,000	258,50 – 323,15
HCl – NH₄Cl – H₂O	25,606	198,15 – 313,15
HNO ₃ – H ₂ SO ₄ – H ₂ O	39,378	190,00 – 298,15
HNO₃ – NaNO₃ – H₂O	28,814	247,85 – 338,15
HNO ₃ – NH ₄ NO ₃ – H ₂ O	103,846	237,65 – 328,15
H₂SO₄ – Na₂SO₄ – H₂O	29,488	273,15 – 383,46
H ₂ SO ₄ – (NH ₄) ₂ SO ₄ – H ₂ O	59,880	253,05 – 323,15
NaCl – NaNO₃ – H₂O	26,860	248,65 – 373,15
NaCl – Na₂SO₄ – H₂O	6,862	251,45 – 373,15
NaCl – NH₄Cl – H₂O	11,040	263,15 – 333,15
NaNO₃ – Na₂SO₄ – H₂O	16,793	273,15 – 348,15
NaNO₃ – NH₄NO₃ – H₂O	69,426	246,75 – 333,15
Na₂SO₄ – (NH₄)₂SO₄ – H₂O	10,178	252,15 – 373,15
NH₄Cl – NH₄NO₃ – H₂O	86,016	253,15 – 348,15
NH₄Cl – (NH₄)₂SO₄ – H₂O	13,923	273,15 – 353,15
NH₄NO₃ – (NH₄)₂SO₄ – H₂O	73,323	273,15 – 313,15

^a Systeme, für die das PSC-Modell erstmalig temperaturabhängig parametrisiert wird, sind fett gedruckt. ^b Maximalkonzentration der untersuchten Lösungen.

^c Temperaturbereich der verwendeten Messungen.

anstelle von Labormessungen die von Archer und Carter [2000] berechneten thermodynamischen Eigenschaften verwendet werden. Grundsätzlich ist es vorzuziehen, eine Parametrisierung auf Messungen zu stützen, aber in diesem Fall erscheint eine erneute Auswertung der großen Zahl für NaCl – H₂O Lösungen vorliegender Labormessungen zu aufwendig.

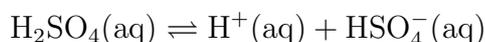
5.1 H₂SO₄ – H₂O

Sulfat hat oft einen hohen Anteil an der Gesamtmasse des atmosphärischen Aerosols [Putaud et al., 2004]. Stratosphärische Aerosolpartikel bestehen hauptsächlich aus wässrigem H₂SO₄ [Hendricks, 1997]. Aufgrund der Bedeutung der wässrigen Schwefelsäure für das atmosphärische Aerosol wird die Parametrisierung des PSC-Modells für das System H₂SO₄–H₂O hier ausführlich behandelt. Wegen ihrer Bedeutung für die chemische Industrie werden die thermodynamischen Eigenschaften wässriger Schwefelsäure seit vielen Jahren eingehend untersucht. Einige der neueren Studien sind die Arbeiten von Staples [1981], Zeleznik [1991], Clegg et al. [1994b] oder Clegg und Brimblecombe [1995a]. Für atmosphärische Anwendungen ist eine Behandlung der thermodynamischen Eigenschaften wässriger Schwefelsäure bis hin zu hohen Konzentrationen (ca. 80 Gew. %) und sehr niedrigen Temperaturen von ca. 180 K erforderlich.

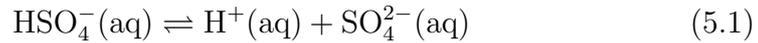
Clegg und Brimblecombe [1995a] haben das PSC-Modell bereits für den Bereich von 0 bis 40 mol kg⁻¹ H₂SO₄ bei Temperaturen von unter 200 bis 328 K parametrisiert. Seitdem sind zwei Veröffentlichungen erschienen, die Messungen des Dissoziationsgrades von HSO₄⁻ über einen großen Konzentrations- und Temperaturbereich beinhalten [Knopf et al., 2003, Lund Myhre et al., 2003]. Das Modell von Clegg und Brimblecombe ist insbesondere bei hohen Konzentrationen und niedrigen Temperaturen nicht in der Lage diese Messungen zu reproduzieren [Knopf et al., 2003]. Da zu erwarten ist, daß eine verbesserte Approximation des Dissoziationsgrads von HSO₄⁻ zu einer höheren Genauigkeit bei der Berechnung von Aktivitäten in mehrkomponentigen Lösungen führt, die H₂SO₄ enthalten, wird hier eine erneute Parametrisierung des PSC-Modells für H₂SO₄ – H₂O Lösungen unter Einschluß der Resultate von Knopf et al. [2003] und Lund Myhre et al. [2003] durchgeführt.

5.1.1 Dissoziationskonstante von HSO₄⁻

Spektroskopische Messungen haben ergeben, daß die erste Dissoziation von Schwefelsäure



bei Konzentrationen unterhalb von 40 mol kg^{-1} und $298,15 \text{ K}$ größtenteils abgeschlossen ist [Young et al., 1959]. Hier wird angenommen, daß dies für den genannten Konzentrationsbereich auch bei anderen Temperaturen der Fall ist. Die zweite Dissoziation



mit der Dissoziationskonstante auf Basis des Molenbruchs

$${}^x K_{\text{HSO}_4^-} = \frac{x_{\text{H}^+} f_{\text{H}^+} x_{\text{SO}_4^{2-}} f_{\text{SO}_4^{2-}}}{x_{\text{HSO}_4^-} f_{\text{HSO}_4^-}} \quad (5.2)$$

muß explizit berücksichtigt werden. Clegg und Brimblecombe [1995a] verwenden den Ausdruck

$$\begin{aligned} \log {}^x K_{\text{HSO}_4^-} = & 560,9505 - 102,5154 \ln T \\ & - 1,117033 \cdot 10^{-4} T^2 + 0,2477538 T - \frac{13273,75}{T} \end{aligned} \quad (5.3)$$

für die Dissoziationskonstante des Hydrogensulfat-Ions. Diese Beziehung beruht auf einer Abschätzung des Wertes für die molare Dissoziationskonstante $K_{\text{HSO}_4^-}$ bei $298,15 \text{ K}$ von $0,0105 \text{ mol kg}^{-1}$ [Pitzer et al., 1977] und der von Dickson et al. [1990] vorgeschlagenen Temperaturabhängigkeit. Die Verwendung dieses Ausdrucks für niedrige Temperaturen stellt allerdings eine Extrapolation dar, da Dickson et al. den Temperaturbereich von $283,15$ bis 523 K untersucht haben. Knopf et al. [2003] bemerken, daß die zweite Dissoziationsreaktion des $\text{H}_2\text{SO}_4(\text{aq})$ bei Verwendung der Dissoziationskonstante von Dickson et al. [1990] für Temperaturen unterhalb ca. 233 K einen endothermen Charakter annimmt, obwohl sie für Raumtemperatur und höhere Temperaturen exotherm ist. Knopf et al. schlagen basierend auf ihren Messungen des Dissoziationsgrads von HSO_4^- eine alternative Beziehung für die Dissoziationskonstante vor, die einen exothermen Charakter der zweiten Dissoziationsreaktion über den Temperaturbereich von etwa 100 bis 500 K gewährleistet.¹ Allerdings haben im Rahmen der vorliegenden Arbeit durchgeführte Testrechnungen gezeigt, daß osmotische Koeffizienten und insbesondere die scheinbare relative molare Enthalpie von $\text{H}_2\text{SO}_4(\text{aq})$

¹Die in Knopf et al. [2003] angegebene Dissoziationskonstante von HSO_4^- soll mit dem Theorem von Nernst konsistent sein, das besagt, daß die Entropieänderung jeder Reaktion verschwindet, wenn die Temperatur gegen 0 K strebt [Berry et al., 2000]. Bei näherer Betrachtung ist diese Konsistenz allerdings nur oberhalb ca. 100 K gegeben. Unterhalb dieser Temperatur strebt die aus der in Knopf et al. vorgeschlagenen Gleichgewichtskonstante berechnete Entropieänderung der Reaktion 5.1 gegen $-\infty$.

bei Verwendung der von Knopf et al. [2003] vorgeschlagenen Beziehung für die Dissoziationskonstante mit dem PSC-Modell nicht zufriedenstellend approximiert werden können. Aus Mangel an Alternativen wird daher in der vorliegenden Arbeit auf den Ausdruck 5.3 nach Clegg und Brimblecombe [1995a] für die Dissoziationskonstante der Reaktion 5.1 zurückgegriffen.

Die HSO₄⁻-Konzentration muß während der Anpassung des PSC-Modells an verfügbare thermodynamische Daten zur Berechnung der Residuen bekannt sein. Zu diesem Zweck wird Gleichung 5.2 mit dem Verfahren von Brent [Brent, 1973] iterativ gelöst.

5.1.2 Modifikation der Modellgleichungen

Da der Dissoziationsgrad des Hydrogensulfat-Ions nicht a priori bekannt ist, müssen die Gleichungen des PSC-Modells auf vollständig dissoziiertes HSO₄⁻ umgestellt werden [Clegg und Brimblecombe, 1995a]. Auf Basis vollständiger Dissoziation ist die überschüssige Gibbs-Energie durch

$$\frac{g'^E}{RT} = x'_1 \ln f'_1 + x'_I \ln f'_\pm \quad (5.4)$$

gegeben. Dabei ist x'_1 bzw. x'_I der Molenbruch des Lösungsmittels bzw. der Summe aller auftretenden Ionen auf Basis der vollständigen Dissoziation von HSO₄⁻:

$$x'_1 = \frac{\frac{1}{M_1}}{\frac{1}{M_1} + m_{\text{H}^+} + 2m_{\text{HSO}_4^-} + m_{\text{SO}_4^{2-}}},$$

$$x'_I = 1 - x'_1.$$

Der entsprechende stöchiometrische mittlere Aktivitätskoeffizient f'_\pm bzw. Aktivitätskoeffizient des Lösungsmittels f'_1 werden durch

$$f'_\pm = \frac{3}{x'_I} \sqrt[3]{\frac{1}{4}(x_{\text{H}^+} f_{\text{H}^+})^2 x_{\text{SO}_4^{2-}} f_{\text{SO}_4^{2-}}},$$

$$f'_1 = f_1 \frac{x_1}{x'_1}$$

erhalten. Der stöchiometrische osmotische Koeffizient ist durch

$$\Phi_{\text{st}} = -\frac{a_1}{3M_1 m_{\text{H}_2\text{SO}_4}}$$

gegeben. Partielle Differentiation von Gleichung 5.4 bezüglich der Temperatur liefert die scheinbare relative molare Enthalpie auf Basis vollständiger

Dissoziation des HSO_4^- :

$$\Phi_{L'} = - \frac{3RT^2}{x'_I} \frac{\partial}{\partial T} \frac{g'^E}{RT} \Big|_x. \quad (5.5)$$

Der Ausdruck für die scheinbare molare Wärmekapazität lautet

$$\begin{aligned} \Phi_{C_p} &= \Phi_{C_p^o} + \frac{\partial \Phi_L}{\partial T} \Big|_x \\ &= \Phi_{C_p^o} - \frac{3RT}{x'_I} \left(2 \frac{\partial}{\partial T} \frac{g'^E}{RT} \Big|_x + T \frac{\partial^2}{\partial T^2} \frac{g'^E}{RT} \Big|_x \right). \end{aligned} \quad (5.6)$$

Da die Temperaturabhängigkeit der zweiten Dissoziation des $\text{H}_2\text{SO}_4(\text{aq})$ zu sehr komplizierten analytischen Ableitungen der Gleichungen 5.5 und 5.6 führen würde, wird die Differentiation numerisch mit einfachen zentrierten Differenzen der Schrittweite 0,01 K durchgeführt.

5.1.3 Anwendung des Regressionsverfahrens

Für wässrige H_2SO_4 Lösungen stehen eine Vielzahl von Meßdaten zur Verfügung, deren Veröffentlichung teilweise über ein Jahrhundert zurückliegt. Der hier verwendete Datensatz setzt sich aus isopiestic Messungen, direkten Dampfdruckmessungen, EMK Messungen, Messungen der Verdünnungswärme, des Dissoziationsgrads von HSO_4^- , der Gefrierpunktsniedrigung und der Löslichkeit von Schwefelsäuretetrahydrat zusammen. Abgesehen von verschiedenen aktuellen Messungen des osmotischen Koeffizienten bei 298,15 K [Rard, 1996], der Verdünnungsenthalpie bei 283,15, 293,15 und 313,15 K [Rütten et al., 1998] sowie des Dissoziationsgrads [Knopf et al., 2003, Lund Myhre et al., 2003] entspricht der Datensatz demjenigen, den Clegg und Brimblecombe [1995a] verwendet haben. Für genauere Informationen zu den verwendeten Labormessungen wird auf diese Arbeit verwiesen.

Das in Abschnitt 4.2 beschriebene Regressionsverfahren wird in zwei Schritten angewandt. Im ersten Schritt fließen ausschließlich osmotische Koeffizienten, EMK Messungen und der Dissoziationsgrad von HSO_4^- bei 298,15 K in die Regression ein. Der auf diese Art und Weise gewonnene Parametersatz für 298,15 K wird im zweiten Regressionsschritt zusammen mit Messungen der oben genannten thermodynamischen Eigenschaften bei anderen Temperaturen, Löslichkeitsmessungen und Messungen kalorimetrischer Größen verwendet um die Temperaturabhängigkeit der Modellparameter zu bestimmen. In Tabelle 5.3 sind die in der Regression verwendeten Datensätze aufgeführt.

Tabelle 5.3: Messungen thermodynamischer Eigenschaften wässriger Schwefelsäurelösungen

	N_{mess}^a	m_{min}^b	m_{max}^b	c	Gew. ^d	T [K]	m.q.F. ^e	Verzerrung ^f	
Φ (iso)	32(32)(5)	0,091	4,376	NaCl	g,i	298,15	$3,82 \cdot 10^{-3}$	$-3,26 \cdot 10^{-3}$	Scatchard et al. [1938]
Φ (iso)	23(23)(2)	0,091	2,830	KCl	g,i	298,15	$5,12 \cdot 10^{-3}$	$-5,17 \cdot 10^{-3}$	Scatchard et al. [1938]
Φ (iso)	18(18)(3)	0,019	4,349	NaCl	0,25 g	298,15	$3,43 \cdot 10^{-3}$	$2,44 \cdot 10^{-3}$	Sheffer et al. [1939]
Φ (iso)	53(53)(0)	0,195	3,136	KCl	0,25 g	298,15	$3,88 \cdot 10^{-3}$	$-3,79 \cdot 10^{-3}$	Robinson [1939]
Φ (dd)	20(20)(5)	1,918	22,63		1,0 g	298,15	$3,61 \cdot 10^{-3}$	$-1,06 \cdot 10^{-3}$	Shankman und Gordon [1939]
Φ (iso)	33(33)(27)	4,376	7,937	NaOH	1,0 g	298,15	$3,32 \cdot 10^{-3}$	$9,30 \cdot 10^{-4}$	Stokes [1945]
Φ (iso)	12(12)(0)	2,083	4,354	NaCl	1,0 g	298,15	$3,37 \cdot 10^{-3}$	$2,65 \cdot 10^{-3}$	Robinson [1945]
Φ (gp)	23(23)(5)	0,188	6,130		1,0 h	200,05 – 272,56	$1,38 \cdot 10^{-2}$	$1,52 \cdot 10^{-3}$	Gable et al. [1950]
Φ (dd)	12(11)(7)	1,133	40,79		0,1 g	298,15	$3,89 \cdot 10^{-3}$	$-1,41 \cdot 10^{-3}$	Jones [1951]
Φ (dd)	3(3)(0)	13,88	27,74		1,0 g	298,15	$1,78 \cdot 10^{-3}$	$-3,69 \cdot 10^{-4}$	Hornung und Giauque [1955b]
Φ (iso)	8(8)(2)	1,450	4,096	NaCl	1,0 h	273,15	$3,97 \cdot 10^{-3}$	$-7,17 \cdot 10^{-4}$	Platford [1973]
Φ (iso)	4(4)(0)	0,141	0,170	KCl	1,0 g	298,15	$3,61 \cdot 10^{-3}$	$-5,21 \cdot 10^{-3}$	Rard und Miller [1981b]
Φ (iso)	16(16)(0)	2,091	4,356	NaCl	1,0 g	298,15	$1,64 \cdot 10^{-3}$	$-5,93 \cdot 10^{-4}$	Rard und Miller [1981a]
Φ (iso)	44(44)(0)	0,346	4,361	NaCl	1,0 g	298,15	$1,62 \cdot 10^{-3}$	$4,96 \cdot 10^{-4}$	Rard [1983]
Φ (dd)	108(67)(40)	1,000	>100 Gew%		j	298,15	$1,70 \cdot 10^{-3}$	$1,07 \cdot 10^{-4}$	Giauque et al. [1960]
Φ (iso)	10(10)(0)	0,275	0,705	KCl	1,0 g	298,15	$1,55 \cdot 10^{-3}$	$1,67 \cdot 10^{-3}$	Rard [1996]
Φ (iso)	44(44)(5)	0,504	4,189	NaCl	1,0 h	323,15	$2,70 \cdot 10^{-3}$	$1,60 \cdot 10^{-4}$	Clegg et al. [1996]
α	7(7)(0)	0,0003	0,050		1,0 g	298,15	$7,81 \cdot 10^{-3}$	$-0,012$	Sherrill und Noyes [1926]
α	16(15)(5)	0,050	40,06		1,0 g	298,15	$3,45 \cdot 10^{-2}$	$-0,090$	Hood und Reilly [1957]
α	13(13)(3)	0,552	29,23	k	1,0 g	298,15	$2,59 \cdot 10^{-2}$	0,048	Young et al. [1959]
α	13(13)(0)	0,336	21,20	k	1,0 h	273,15 – 323,15	$5,33 \cdot 10^{-2}$	$-0,046$	Young et al. [1959]
α	13(13)(0)	0,0009	2,634		1,0 g	298,15	$1,67 \cdot 10^{-2}$	0,024	Lindstrom und Wirth [1969]
α	18(17)(0)	0,264	42,62		1,0 g	298,15	$3,85 \cdot 10^{-2}$	0,068	Chen und Irish [1981]
α	84(77)(1)	1,430	44,04		1,0 h	213,00 – 296,00	$5,96 \cdot 10^{-2}$	$-0,070$	Lund Myhre et al. [2003]

Fortsetzung auf der nächsten Seite

^a Anzahl der Messungen. Die erste bzw. zweite Zahl in Klammern ist die Anzahl der Messungen innerhalb des berücksichtigten Konzentrationsbereichs von 0 – 40 mol kg⁻¹ bzw. der nicht verwendeten Messungen innerhalb dieses Bereichs. ^b Minimale bzw. maximale Molalität der untersuchten Lösungen, ^c Bezugsstandard bei isopiestic Messungen bzw. Typ der Galvanischen Zelle bei EMK Messungen. ^d Gewicht der Residuen in der Regression. ^e mittlerer quadratischer Fehler des Modells, ^f modifizierter mittlerer systematischer Fehler (Gleichung 4.8), ^g verwendet im ersten Regressionsschritt, ^h verwendet im zweiten Regressionsschritt, ⁱ Meßwerte bei Konzentrationen unterhalb bzw. oberhalb 1 mol kg⁻¹ werden mit 0,25 bzw. 0,75 gewichtet. ^j In Giauque et al. [1960] ist die aus Dampfdruckmessungen und anderen Daten berechnete relative partielle molare Gibbs-Energie von Wasser $G_1^o - G_1$ tabuliert. Dieser Wert steht mit der Wasseraktivität a_1 über $G_1 - G_1^o/RT = \ln a_1$ in Beziehung. ^k Konzentrationsangaben in mol dm⁻³ werden unter Verwendung der in Sönel und Novotný [1985] tabellierten Dichten in Molalitäten umgerechnet.

Tabelle 5.3: Fortsetzung

	N_{mess}^a	m_{min}^b	m_{max}^b	c	Gew. ^d	T [K]	m.q.F. ^e	Verzerrung ^f	
α	96(96)(0)	0,540	15,23		^{h,l}	181,00 – 326,00	$7,63 \cdot 10^{-2}$	-0,15	Knopf et al. [2003]
EMK ^m	5(5)(1)	0,051	8,206	II	1.0 ^g	298,15	$1,55 \cdot 10^{-4}$	$1,11 \cdot 10^{-5}$	Randall und Cushman [1918]
EMK ^m	10(10)(0)	0,054	3,499	III	1.0 ^g	298,15	$2,38 \cdot 10^{-4}$	$-4,33 \cdot 10^{-6}$	Vosburgh und Craig [1929]
EMK ^m	7(7)(1)	0,051	2,386	II	1.0 ^g	298,15	$1,17 \cdot 10^{-4}$	$-1,96 \cdot 10^{-5}$	MacDougall und Blumer [1933]
EMK ^m	6(6)(3)	0,0050	1,041	II ⁿ	1.0 ^g	298,15	$1,44 \cdot 10^{-4}$	$3,55 \cdot 10^{-5}$	Trimble und Ebert [1933]
EMK ^m	5(5)(0)	0,0010	0,020	IV ^m	1.0 ^g	298,15	$1,37 \cdot 10^{-4}$	$7,84 \cdot 10^{-5}$	Shrawder und Cowperthwaite [1934]
EMK	20(20)(8)	0,0010	0,020	IV ^m	1.0 ^h	273,15 – 323,15	$2,17 \cdot 10^{-4}$	$-2,81 \cdot 10^{-5}$	Shrawder und Cowperthwaite [1934]
EMK ^m	7(7)(2)	0,100	4,000	II	1.0 ^g	298,15	$1,82 \cdot 10^{-4}$	$3,87 \cdot 10^{-5}$	Tartar et al. [1941]
EMK ^{m,o}	17(17)(0)	0,100	7,199	I	1.0 ^g	298,15	$1,40 \cdot 10^{-4}$	$-4,66 \cdot 10^{-5}$	Beck et al. [1959]
EMK	60(60)(0)	0,100	7,199	I	1.0 ^h	278,15 – 328,15	$2,36 \cdot 10^{-4}$	$-1,03 \cdot 10^{-5}$	Beck et al. [1959]
EMK	9(9)(0)	0,100	7,972	II	1.0 ^g	298,15	$6,62 \cdot 10^{-5}$	$-1,18 \cdot 10^{-6}$	Beck et al. [1960]
EMK	45(45)(6)	0,100	7,972	II	1.0 ^h	278,15 – 328,15	$2,33 \cdot 10^{-4}$	$1,02 \cdot 10^{-5}$	Beck et al. [1960]
EMK	5(5)(0)	0,0073	0,096	I	1.0 ^g	298,15	$1,93 \cdot 10^{-4}$	$7,71 \cdot 10^{-5}$	Covington et al. [1965b]
EMK	13(13)(0)	0,0073	0,096	II ⁿ	1.0 ^g	298,15	$1,80 \cdot 10^{-4}$	$-3,01 \cdot 10^{-5}$	Covington et al. [1965b]
$\Delta_{\text{dil}}H$	45(45)(7)	0,0031	3,679		1.0 ^h	298,15	22,4	-0,022	Groenier [1931]
$\Delta_{\text{dil}}H$	11(11)(6)	0,0031	0,050		1.0 ^h	298,15	215	-0,016	Lange et al. [1933]
$\Delta_{\text{dil}}H$	60(25)(5)	0,506	>100 Gew%	^{p,q}	1.0 ^h	298,15	32,1	$2,94 \cdot 10^{-3}$	Kunzler und Giauque [1952a]
$\Delta_{\text{dil}}H$	24(24)(0)	0,0010	6,423		1.0 ^h	298,15	13,6	-0,013	Wu und Young [1980]
$\Delta_{\text{dil}}H$	10(10)(0)	6,074	30,86	^{p,q,r}	1.0 ^h	253,15	71,5	0,013	Kunzler und Giauque [1952a]
$\Delta_{\text{dil}}H$	33(33)(7)	6,808	6,808		0.25 ^h	283,15 – 313,15	74,2	-0,010	Rütten et al. [1998]
C_p	36(30)(0)	0,035	100 Gew%		1.0 ^h	293,15	2,87	$1,52 \cdot 10^{-3}$	Biron [1899]

Fortsetzung auf der nächsten Seite

^a Anzahl der Messungen. Die erste bzw. zweite Zahl in Klammern ist die Anzahl der Messungen innerhalb des berücksichtigten Konzentrationsbereichs von 0 – 40 mol kg⁻¹ bzw. der nicht verwendeten Messungen innerhalb dieses Bereichs. ^b Minimale bzw. maximale Molalität der untersuchten Lösungen, ^c Bezugsstandard bei isopiastischen Messungen bzw. Typ der Galvanischen Zelle bei EMK Messungen. ^d Gewicht der Residuen in der Regression. ^e mittlerer quadratischer Fehler des Modells, ^f modifizierter mittlerer systematischer Fehler (Gleichung 4.8), ^g verwendet im ersten Regressionsschritt, ^h verwendet im zweiten Regressionsschritt, ^l Für Temperaturen unter- bzw. oberhalb von 290 K wird das Gewicht 1,0 bzw. 0,1 verwendet. ^m Umrechnung von internationalen auf absolute Volt. ⁿ Für Konzentrationen unterhalb von 0,04 mol kg⁻¹ wird ein Gewicht von 0,5 verwendet, da das Elektrodenpotential in diesem Konzentrationsbereich durch gelöstes Hg₂SO₄ beeinflusst wird [Clegg et al., 1994b]. ^o Elektrodenpotentiale sind in V(int) angegeben. ^p Die Verdünnungswärme wird über $\Delta_{\text{dil}}H = \Phi L(m_2) - \Phi L(m_1) = (\Delta A)L_1$ aus der relativen partiellen Enthalpie L_1 von H₂O berechnet [Clegg und Brimblecombe, 1995a] (siehe Tabelle III in Kunzler und Giauque [1952a]). ^q Korrektur der Konzentrationen entsprechend den Angaben in Giauque et al. [1960]. ^r Die tabulierten Werte für L_1 beruhen auf $H_1^\circ = 0$ bei 298,15 K und werden durch Addition von 820,86 cal mol⁻¹ korrigiert ([Clegg und Brimblecombe, 1995a]).

Tabelle 5.3: Fortsetzung

	N _{mess} ^a	m _{min} ^b	m _{max} ^b	Gew. ^d	T [K]	m.q.F. ^e	Verzerrung ^f	
C_p	16(13)(1)	0,658	126	1.0 ^h	313,15	1,46	$-1,41 \cdot 10^{-3}$	Socolik [1932]
C_p	13(13)(4)	0,044	2,230	1.0 ^h	298,15	4,60	0,060	Randall und Taylor [1941]
C_p	67(31)(3)	1,149	>100 Gew%	1.0 ^h	298,15	0,86	$1,90 \cdot 10^{-3}$	Kunzler und Giauque [1952a]
C_p	11(11)(0)	4,509	30,87	1.0 ^h	253,15	2,55	-0,041	Kunzler und Giauque [1952a]
C_p	12(12)(0)	27,75	27,75	1.0 ^h	238,71 – 306,41	1,38	$9,13 \cdot 10^{-4}$	Rubin und Giauque [1952]
C_p	12(12)(4)	18,50	18,50	1.0 ^h	181,74 – 297,62	2,12	-0,028	Kunzler und Giauque [1952c]
C_p	3(3)(0)	18,50	18,50	1.0 ^h	244,31 – 258,93	2,02	-0,021	Hornung und Giauque [1955a]
C_p	8(8)(0)	13,88	13,88	1.0 ^h	250,96 – 305,06	2,10	-0,019	Hornung und Giauque [1955a]
C_p	11(11)(3)	9,247	9,247	1.0 ^h	213,74 – 299,76	2,77	0,046	Hornung und Giauque [1956]
C_p	10(10)(1)	8,538	8,538	1.0 ^h	230,18 – 296,61	3,64	0,088	Hornung und Giauque [1956]
C_p	11(11)(3)	6,938	6,938	1.0 ^h	213,17 – 295,68	4,14	0,054	Hornung und Giauque [1956]
C_p	9(9)(0)	0,052	0,563	1.0 ^h	298,15	1,83	-0,013	Larson et al. [1982]
C_p	8(8)(2)	0,103	1,013	1.0 ^h	298,15	3,98	-0,066	Hovey und Hepler [1990]
C_p	24(24)(4)	0,103	1,013	1.0 ^h	283,15 – 328,15	2,49	-0,017	Hovey und Hepler [1990]
ΔK	20(20)(0)	7,846	22,24	1.0 ^h	221,35 – 244,74	1,50	2,00	Gable et al. [1950]
L_1 ^t	40(40)(0)	2,000	40,00	^{h,u}	170,00 – 210,00	269	-0,13	Clegg und Brimblecombe [1995a]
	1426(1295)(181)	0,0010	>100 Gew%		170,00 – 328,15			

Φ : stöchiometrischer osmotischer Koeffizient aus isopiesterischer Messung (iso), direkter Dampfdruckmessung (dd) oder Messung der Gefrierpunktserniedrigung (gp), α : Dissoziationsgrad von HSO₄⁻, EMK: Elektrodenpotential, $\Delta_{\text{dil}}H$: Verdünnungswärme, C_p : Wärmekapazität, ΔK : Differenz der Aktivitätsprodukte bei Sättigung bezüglich H₂SO₄·4H₂O(cr) bei zwei verschiedenen Temperaturen, L_1 : Partielle molare Enthalpie von H₂O. ^a Anzahl der Messungen. Die erste bzw. zweite Zahl in Klammern ist die Anzahl der Messungen innerhalb des berücksichtigten Konzentrationsbereichs von 0 – 40 mol kg⁻¹ bzw. der nicht verwendeten Messungen innerhalb dieses Bereichs. ^b Minimale bzw. maximale Molalität der untersuchten Lösungen, ^d Gewicht der Residuen in der Regression. ^e mittlerer quadratischer Fehler des Modells, ^f modifizierter mittlerer systematischer Fehler (Gleichung 4.8), ^g verwendet im ersten Regressionsschritt, ^h verwendet im zweiten Regressionsschritt, ^q Korrektur der Konzentrationen entsprechend den Angaben in Giauque et al. [1960]. ^s Die tabellierten Wärmekapazitäten beziehen sich auf Gramm H₂O. ^t 40 Werte der partiellen molaren Enthalpie von H₂O, berechnet mit dem Modell von Clegg und Brimblecombe [1995a]. ^u Die Wahl des Gewichts resultiert aus der Schwankung von L_1 im Konzentrationsbereich von 2 bis 40 mol kg⁻¹ über mehr als zwei Größenordnungen: $w_{kl} = 1/(2m_{\text{H}_2\text{SO}_4}^{1,25})$

a) *Isopiestic und direkte Dampfdruckmessungen*

Seit Abschluß der Arbeit von Clegg und Brimblecombe [1995a] wurden einige weitere Studien veröffentlicht, die sich mit den thermodynamischen Eigenschaften von H_2O in wässriger Schwefelsäure beschäftigen. Rard [1996] hat isopiestic Messungen bei 298,15 K mit KCl als Bezugsnorm durchgeführt. Becker et al. [1995] bzw. Yao et al. [1999] variieren in ihren Messungen des H_2O -Dampfdrucks die Temperatur bei konstanter Schwefelsäurekonzentration von 16 und 35 Gewichtsprozent bzw. $10,19 \text{ mol kg}^{-1}$. Mascucci et al. [1996] und Zhang et al. [1993a] haben Messungen des H_2O -Dampfdrucks über ausgedehnte Konzentrations- und Temperaturbereiche veröffentlicht. In den genannten vier Studien liegt der Schwerpunkt auf tiefen Temperaturen. Die Resultate von Zhang et al. liegen nur in graphischer Form oder in Form von Regressionsgleichungen vor. Die genannten Dampfdruckmessungen werden zur Kontrolle der Parametrisierung verwendet.

Die Wichtung und Selektion der Messungen orientiert sich an Clegg et al. [1994b]. Da die Datenmenge für stark konzentrierte Lösungen sehr begrenzt ist, werden für Konzentrationen oberhalb $16 \text{ mol kg}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ 27 osmotische Koeffizienten in die Regression einbezogen, die sich aus den Angaben in Tabelle 1 der Arbeit von Giaque et al. [1960] bestimmen lassen. Neben den Messungen bei 298,15 K stehen nur zwei Datensätze osmotischer Koeffizienten bei 273,15 [Platford, 1973] und 323,15 K [Clegg et al., 1996] zur Verfügung. Abbildung 5.1 zeigt die Differenzen zwischen den gemessenen und modellierten stöchiometrischen osmotischen Koeffizienten. Daß die Differenzen teilweise einen zyklischen Verlauf mit der Konzentration aufweisen, deutet darauf hin, daß die optimale Anpassung des Modells an die Meßdaten nicht vollständig gelungen ist. Im Hinblick auf die Größe des abgedeckten Konzentrationsbereichs sind die Abweichung allerdings vertretbar.

b) *EMK Messungen*

Messungen der Elektrodenpotentiale sind für die folgenden Galvanischen Zellen verfügbar:

$$\begin{aligned} & (\text{Pt})\text{H}_2|\text{H}_2\text{SO}_4(m)|\text{PbSO}_4,\text{PbO}_2(\text{Pt}) && \text{(Zelle I)} \\ E = E^\circ + \frac{RT}{2F} \ln \frac{m_{\text{H}^+}^2 \gamma_{\text{H}^+}^2 m_{\text{SO}_4^{2-}} \gamma_{\text{SO}_4^{2-}}}{a_1^2}, \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} & (\text{Pt})\text{H}_2|\text{H}_2\text{SO}_4(m)|\text{Hg}_2\text{SO}_4,\text{Hg}(\text{Pt}) && \text{(Zelle II)} \\ E = E^\circ - \frac{RT}{2F} \ln(m_{\text{H}^+}^2 \gamma_{\text{H}^+}^2 m_{\text{SO}_4^{2-}} \gamma_{\text{SO}_4^{2-}}), \end{aligned}$$

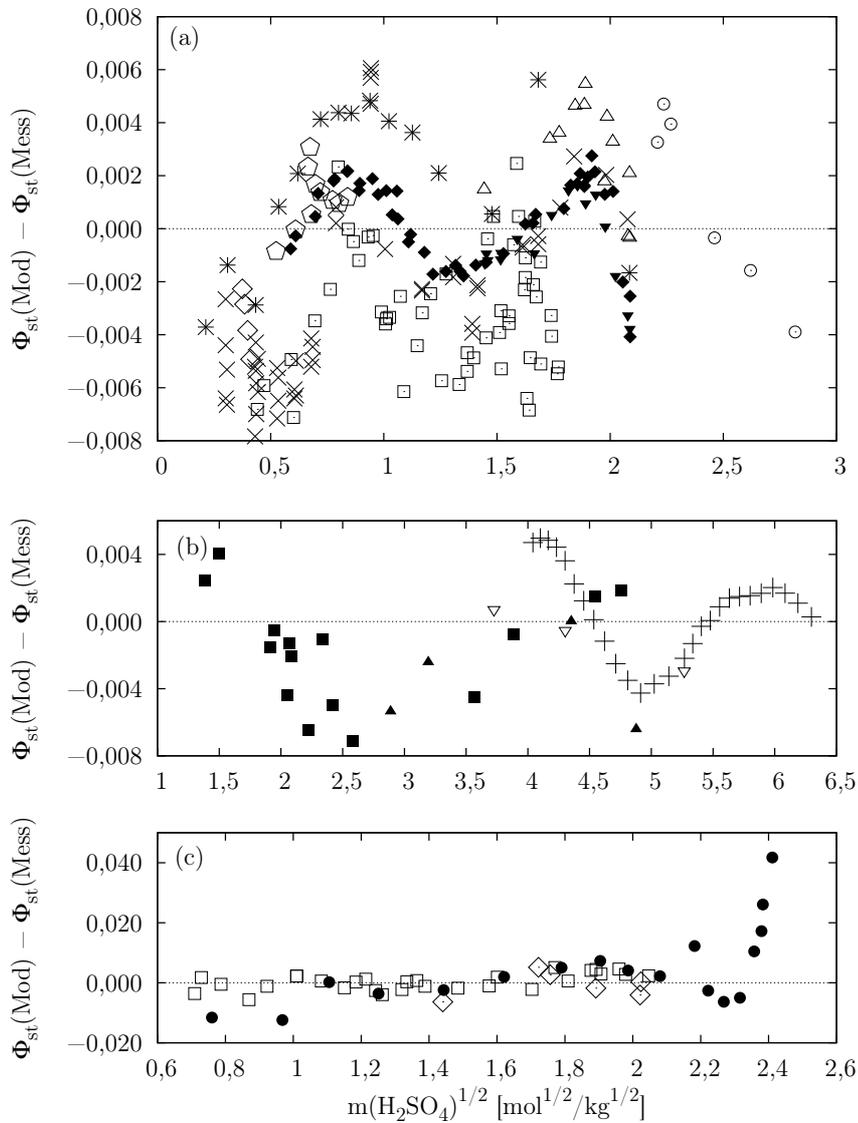
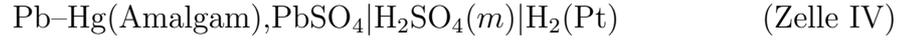


Abbildung 5.1: Residuen des stöchiometrischen osmotischen Koeffizienten in wässriger Schwefelsäure in Abhängigkeit von der Quadratwurzel der H₂SO₄ Konzentration. (a): für isopiestic Messungen bei 298,15 K; (b): für direkte Dampfdruckmessungen und nach Giauque et al. [1960] berechnete osmotische Koeffizienten bei 298,15 K; (c): für isopiestic Messungen bei anderen Temperaturen und aus der Gefrierpunktniedrigung berechnete osmotische Koeffizienten. Symbole: × Scatchard et al. [1938], * Sheffer et al. [1939], □ Robinson [1939], ■ Shankman und Gordon [1939], ○ Stokes [1945], △ Robinson [1945], ● Gable et al. [1950], ▲ Jones [1951], ▽ Hornung und Giauque [1955b], + Giauque et al. [1960], ◇ Platford [1973], ◇ Rard und Miller [1981b], ▼ Rard und Miller [1981a], ◆ Rard [1983], □ Clegg et al. [1996], ◇ Rard [1996].



$$E = E^\circ + \frac{RT}{F} \ln \frac{m_{\text{H}^+}^2 \gamma_{\text{H}^+}^2 m_{\text{SO}_4^{2-}} \gamma_{\text{SO}_4^{2-}}}{a_1},$$



$$E = E^\circ + \frac{RT}{2F} \ln(m_{\text{H}^+}^2 \gamma_{\text{H}^+}^2 m_{\text{SO}_4^{2-}} \gamma_{\text{SO}_4^{2-}}).$$

Bei niedrigen Molalitäten kann gelöstes PbSO_4 oder Hg_2SO_4 bedeutend zur Konzentration der Lösung beitragen. Aus diesem Grund werden einige Messungen mit den Zellen II und IV bei niedriger Molalität ausgeschlossen oder mit einem niedrigeren Gewicht versehen (siehe Tabelle 5.3). Die Vorgehensweise entspricht derjenigen von Clegg et al. [1994b]. Bei 298,15 K liegen zwei bzw. sechs Datensätze für die Zellen I bzw. II vor. Clegg et al. [1994b] bemerken teilweise systematische Differenzen zwischen den in den verschiedenen Studien verwendeten Standardelektrodenpotentialen, die auf feinen Unterschieden im physischen und chemischen Zustand des Elektrodenmaterials beruhen. Zur Korrektur wird das Standardelektrodenpotential E_\circ für die einzelnen Messungen bei 298,15 K berechnet und die Abweichung ΔE_\circ mittels der Regressionsgleichung

$$E_\circ(\text{Experiment}) = E_\circ(\text{Modell}) + \Delta E_\circ$$

bestimmt. Zur Berechnung der hierzu benötigten Aktivitätskoeffizienten wird das Modell ohne Berücksichtigung der Korrekturen angewendet. Nennenswerte Abweichungen ergeben sich für die Resultate von Covington et al. [1965b] (Zelle I) und MacDougall und Blumer [1933] bzw. Trimble und Ebert [1933] (Zelle II). Die zugehörigen Werte für ΔE_\circ sind $-0,79$, $-0,28$ und $-0,35$ mV. Zur Beschreibung der Temperaturabhängigkeit der Standardelektrodenpotentiale wird die allgemeine Form

$$E_\circ = r_1 + 10 r_2 \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_\circ} \right) + 1 \cdot 10^{-3} r_3 (T \ln T - T_\circ \ln T_\circ) \quad (5.7)$$

mit der Referenztemperatur $T_\circ = 298,15$ K gewählt [Clegg und Brimblecombe, 1995a]. Die Parameter r_i werden simultan mit den anderen Modellparametern bestimmt und sind in Tabelle 5.4 aufgelistet.

Abbildung 5.2 zeigt die Residuen der Elektrodenpotentiale. Die Residuen der Daten von Beck et al. [1959] weisen eine starke Periodizität mit der Konzentration auf.

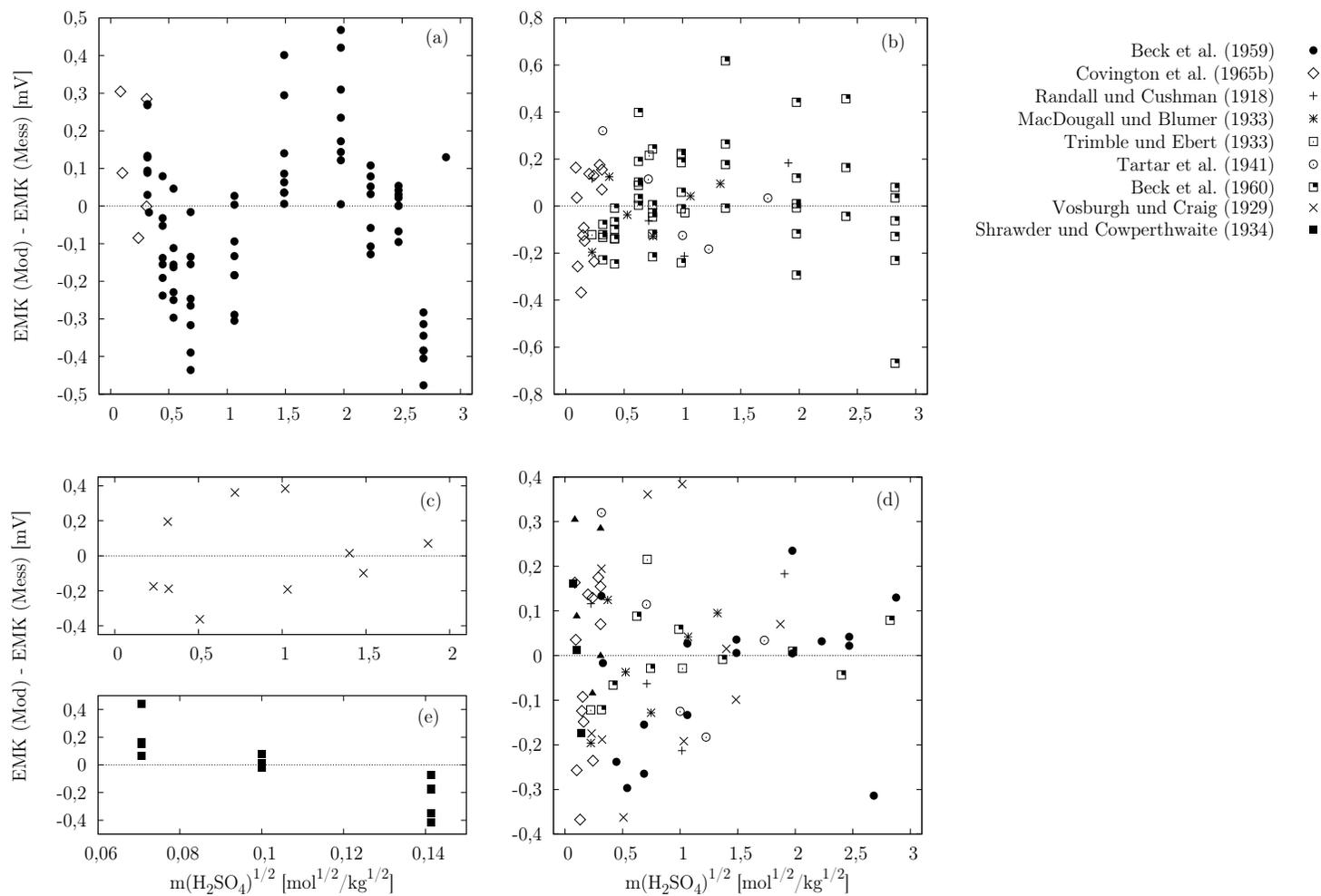


Abbildung 5.2: Residuen der Elektrodenpotentiale verschiedener Galvanischer Zellen im System $\text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ in Abhängigkeit von der Quadratwurzel der H_2SO_4 Konzentration. (a): Zelle I, (b): Zelle II, (c): Zelle III, (d): Zelle I-IV bei 298,15 K, (e): Zelle IV.

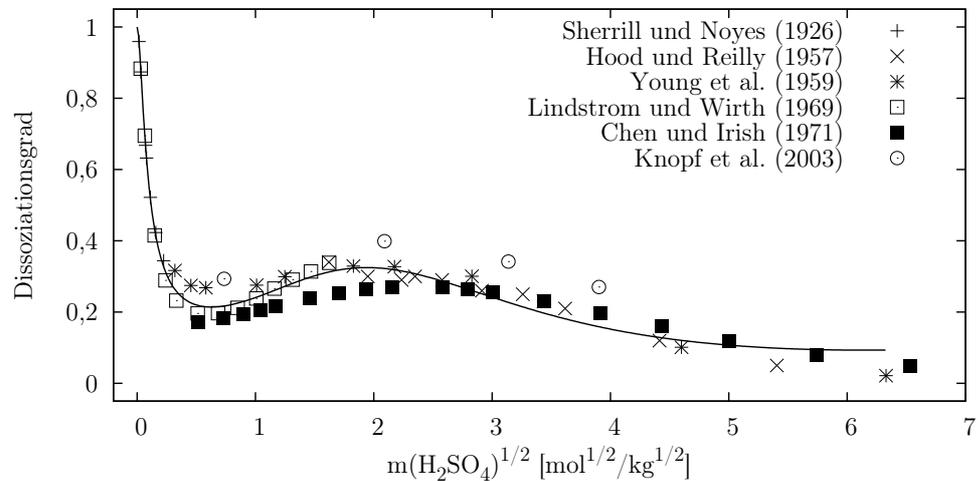


Abbildung 5.3: Dissoziationsgrad des Hydrogensulfat-Ions bei 298,15 K in Abhängigkeit von der Quadratwurzel der H_2SO_4 Konzentration. Die Daten von Knopf et al. [2003] sind auf 298,15 K interpoliert. Die Linie entspricht der Berechnung mit dem in der vorliegenden Arbeit parametrisierten Modell.

c) Dissoziationsgrad des Hydrogensulfat-Ions

Mehrere Spektroskopische Studien fallen in den Zeitraum nach der Veröffentlichung der Evaluierung von Clegg und Brimblecombe [1995a]. Die Ergebnisse von Tomikawa und Kanno [1998] liegen nur in graphischer Form vor. Knopf et al. [2003] und Lund Myhre et al. [2003] haben den Dissoziationsgrad des Hydrogensulfat-Ions über ausgedehnte Konzentrations- und Temperaturbereiche bestimmt. Die Resultate von Knopf et al. sind bei 298,15 K im Vergleich mit anderen Studien zu hoch (siehe Abbildung 5.3) und werden deshalb in der Regression bei Temperaturen oberhalb von 290 K mit einem reduzierten Gewicht versehen. Wie in Abbildung 5.4 zu sehen ist, gelingt die Anpassung der Modellgleichungen an die Messungen von Lund Myhre et al. [2003] und Knopf et al. [2003] nicht vollständig. Der Dissoziationsgrad wird unterhalb von ca. 210 K bzw. oberhalb von ca. 250 K über- bzw. unterschätzt (siehe Abbildung 5.10 und 5.11).

d) Enthalpie

Mit den Messungen von Rütten et al. [1998] bei 283,15, 293,15 und 313,15 K liegt neben den Resultaten von Kunzler und Giauque [1952a] eine weitere Meßreihe der Verdünnungswärme wässriger Schwefelsäure bei anderen Temperaturen als 298,15 K vor. Die Daten von Rütten et al. weisen allerdings eine breite Streuung auf (siehe Abbildung 5.5 unten) und werden daher mit einem reduzierten Gewicht versehen. Die in der Regression verwendete

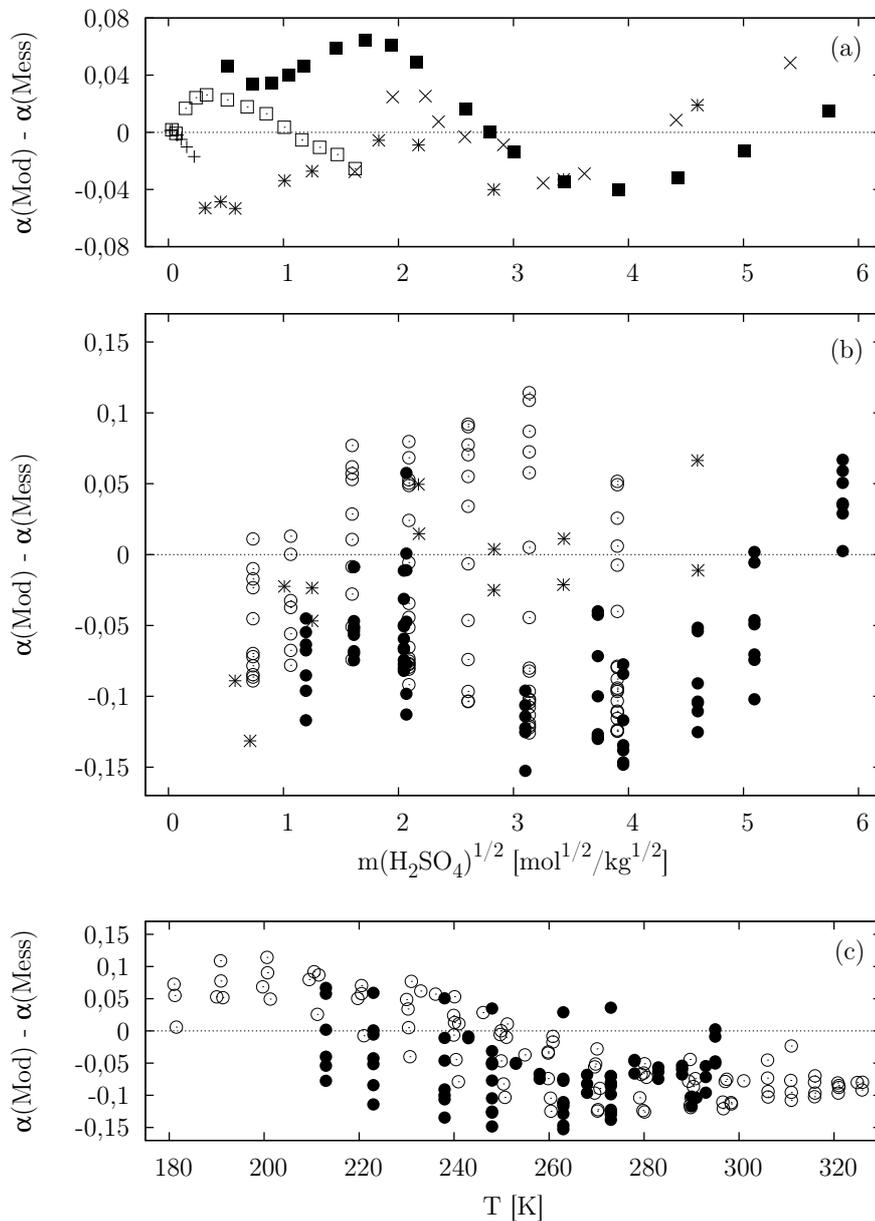


Abbildung 5.4: Residuen des Dissoziationsgrads von HSO_4^- . (a) bzw. (b): In Abhängigkeit von der Quadratwurzel der H_2SO_4 Konzentration bei 298,15 K bzw. anderen Temperaturen; (c): in Abhängigkeit von der Temperatur. + Sherrill und Noyes [1926], × Hood und Reilly [1957], * Young et al. [1959], □ Lindstrom und Wirth [1969], ■ Chen und Irish [1981], ○ Knopf et al. [2003], ● Lund Myhre et al. [2003].

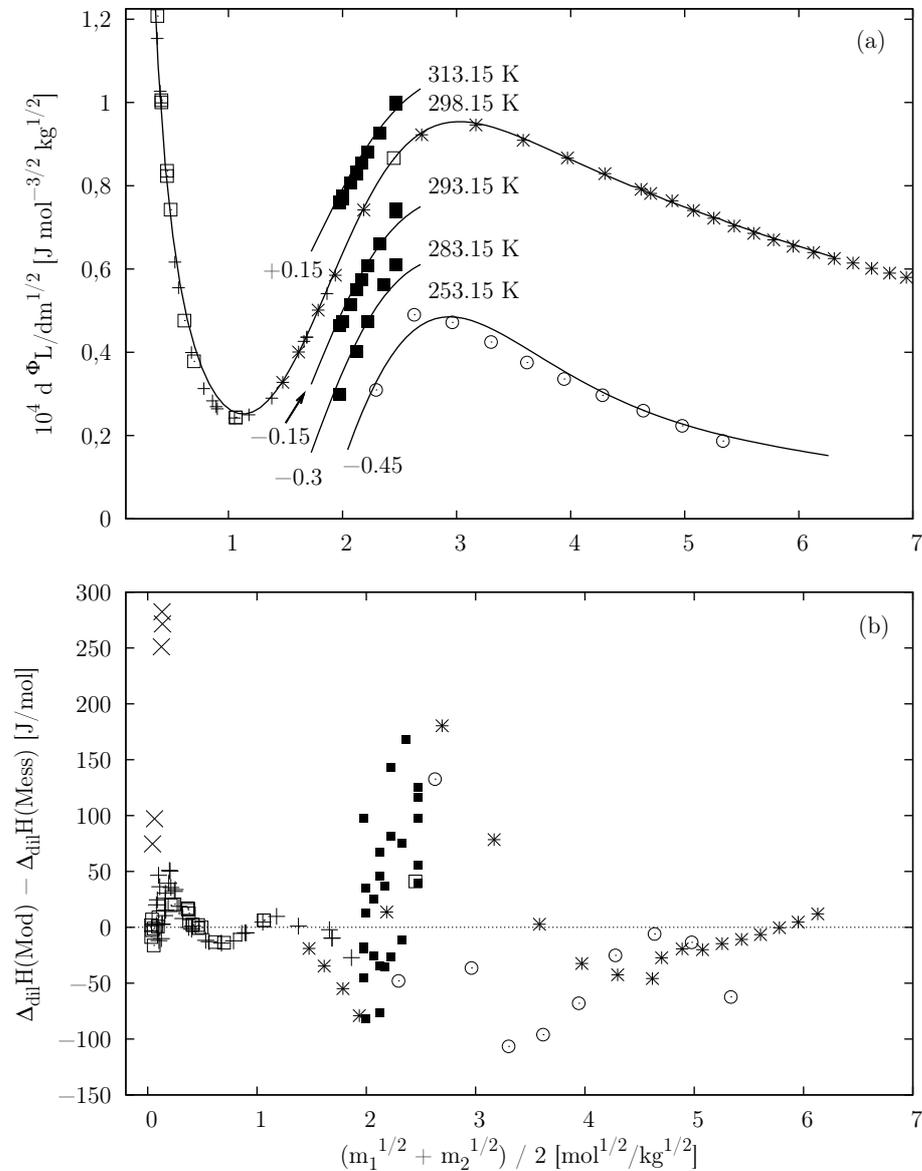


Abbildung 5.5: Verdünnungsenthalpie von wässriger Schwefelsäure in Abhängigkeit vom Mittelwert der Quadratwurzeln aus der Molalität vor und nach der Verdünnung. (a): Ableitung der scheinbaren relativen molaren Enthalpie bezüglich $\sqrt{m_{\text{H}_2\text{SO}_4}}$. Die Linien entsprechen den Berechnungen mit dem in der vorliegenden Arbeit parametrisierten Modell. Für eine Darstellung der Daten bei niedriger Molalität siehe Abbildung 1a in Wu und Young [1980]. (b): Residuen der Verdünnungswärme. Die Symbole in (a) und (b) entsprechen den Messungen von Groenier [1931] (+), Lange et al. [1933] (×), Kunzler und Giauque [1952a] bei 298,15 (*) und 253,15 K (○), Wu und Young [1980] (□) und Rütten et al. [1998] (■).

ten Meßwerte der Verdünnungswärme sind im oberen Teil der Abbildung 5.5 als numerische Ableitung der scheinbaren relativen molaren Enthalpie bezüglich der Quadratwurzel der H₂SO₄ Molalität dargestellt.

Clegg und Brimblecombe [1995a] passen ihr Modell bei Temperaturen unterhalb von 240 K an partielle molare Enthalpien von H₂O an, die von Zeleznik [1991] berechnet wurden, um das Verhalten ihres Modells bei niedrigen Temperaturen zu stabilisieren. Aus demselben Grund werden in der vorliegenden Arbeit für Konzentrationen von 2 bis 40 mol kg⁻¹ bei Temperaturen von 180 bis 210 K 40 mit dem Modell von Clegg und Brimblecombe [1995a] berechnete partielle molare Enthalpien von H₂O in der Regression verwendet.

e) Wärmekapazität

Zur Bestimmung der scheinbaren molaren Wärmekapazität von H₂SO₄(aq) ist die Kenntnis ihres Wertes bei höchstgradiger Verdünnung ${}^{\Phi}C_p^{\circ}$ erforderlich. Für diese Größe wird die Beziehung

$${}^{\Phi}C_p^{\circ} = s_1 + s_2(T - T_o) + s_3(T - T_o)^2 + s_4(T - T_o)^3 + s_5(T - T_o)^4 \quad (5.8)$$

angesetzt. Die Parameter s_1 bis s_5 werden zusammen mit den anderen Modellparametern in der Regression bestimmt. Ihre Werte sind in Tabelle 5.4 aufgelistet. ${}^{\Phi}C_p^{\circ}$ steht mit der Wärmekapazitätsänderung $\Delta_r C_p$ der Dissoziationsreaktion 5.1 des Hydrogensulfat-Ions in Beziehung:

$$\begin{aligned} \Delta_r C_p &= {}^{\Phi}C_p^{\circ}(\text{SO}_4^{2-}) + {}^{\Phi}C_p^{\circ}(\text{H}^+) - {}^{\Phi}C_p^{\circ}(\text{HSO}_4^-) \\ &= {}^{\Phi}C_p^{\circ}(\text{SO}_4^{2-}) - {}^{\Phi}C_p^{\circ}(\text{HSO}_4^-) \\ &= {}^{\Phi}C_p^{\circ} - {}^{\Phi}C_p^{\circ}(\text{HSO}_4^-). \end{aligned}$$

Basierend auf eigenen Wärmekapazitätsmessungen haben Hovey et al. [1988] und Hovey und Hepler [1990] Werte für ${}^{\Phi}C_p^{\circ}$ ($-282,3 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$) und ${}^{\Phi}C_p^{\circ}(\text{HSO}_4^-)$ ($-17,8 \pm 0,8 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$) bei 298,15 K bestimmt. Aus diesen Angaben ergibt sich ein Wert von $-264,5 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ für $\Delta_r C_p$. Gleichung 5.8 liefert bei Verwendung des Werts für ${}^{\Phi}C_p^{\circ}(\text{HSO}_4^-)$ von Hovey und Hepler $-261,2 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ für $\Delta_r C_p$ bei 298,15 K. Der bei Dickson et al. [1990] angegebene Wert, der auch implizit in der in der vorliegenden Arbeit verwendeten Dissoziationskonstante des Hydrogensulfat-Ions enthalten ist, lautet $-275 \pm 17 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$. Die drei Werte stimmen gut überein, und auch die in der Regression bestimmte Wärmekapazität bei höchstgradiger Verdünnung ${}^{\Phi}C_p^{\circ}$ ist bei 298,15 K konsistent mit der Dissoziationskonstante des Hydrogensulfat-Ions.

Da die scheinbaren molaren Eigenschaften von Ionen bei höchstgradiger Verdünnung additiv sind, läßt sich ${}^{\Phi}C_p^{\circ}$ auch aus Eigenschaften

anderer Elektrolyte bestimmen. Gardner et al. [1969] haben zu diesem Zweck integrale Lösungswärmen verwendet und erhielten bei 298,15 K einen Wert von $-295,4 \pm 17 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$. Gleichung 5.8 liefert bei dieser Temperatur $-279 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$. Abbildung 5.6 zeigt Wärmekapazitäten bei höchstgradiger Verdünnung für Temperaturen von 235 bis 330 K.

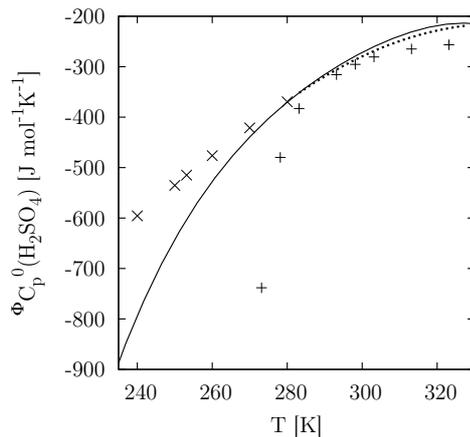


Abbildung 5.6: Scheinbare molare Wärmekapazität von $\text{H}_2\text{SO}_4(\text{aq})$ bei höchstgradiger Verdünnung in Abhängigkeit von der Temperatur. Geschlossene Linie: berechnet nach Gleichung 5.8; fett gepunktete Linie und Symbol x: Clegg und Brimblecombe [1995a], +: Gardner et al. [1969].

Messungen bei 313,15 K verwendet. Clegg und Brimblecombe [1995a] haben die Wärmekapazitätsmessungen von Rubin und Giauque [1952], Kunzler und Giauque [1952c], Hornung und Giauque [1955a] und Hornung und Giauque [1956] bei konstanter Molalität in Abhängigkeit von der Temperatur bei jeder der untersuchten Molalitäten von 240 bis 290 K auf 10 K Intervalle interpoliert. Im Gegensatz zu dieser Vorgehensweise werden diese Messungen hier unmodifiziert verwendet. Abbildung 5.7 zeigt die Residuen aller in der Regression verwendeten Wärmekapazitätsmessungen.

f) Festkörpereigenschaften

Zehn verschiedene Studien beschäftigen sich mit der Gefrierpunktniedrigung in wässriger Schwefelsäure [Staples, 1981]. Clegg et al. [1994b] sowie Rard [1983] und auch Rard und Platford [1991] kommen zu dem Ergebnis,

Die mit Gleichung 5.8 berechneten Werte liegen unterhalb von ca. 280 K deutlich oberhalb bzw. unterhalb den Ergebnissen von Gardner et al. [1969] bzw. Clegg und Brimblecombe [1995a]. Da die über Gleichung 5.8 berechneten Werte für $\Phi_{C_p}^0$ bei niedrigen Temperaturen von der nur ungenau bekannten Temperaturabhängigkeit der Dissoziationskonstante des Hydrogensulfat-Ions und der Extrapolation des Modells hin zu höchstgradiger Verdünnung abhängen, ist es fraglich ob sie in thermodynamischer Hinsicht sinnvoll sind.

Zusätzlich zu den von Clegg und Brimblecombe [1995a] berücksichtigten Meßreihen der Wärmekapazität wässriger Schwefelsäure werden in der vorliegenden Arbeit die von Socolik [1932] tabulierten

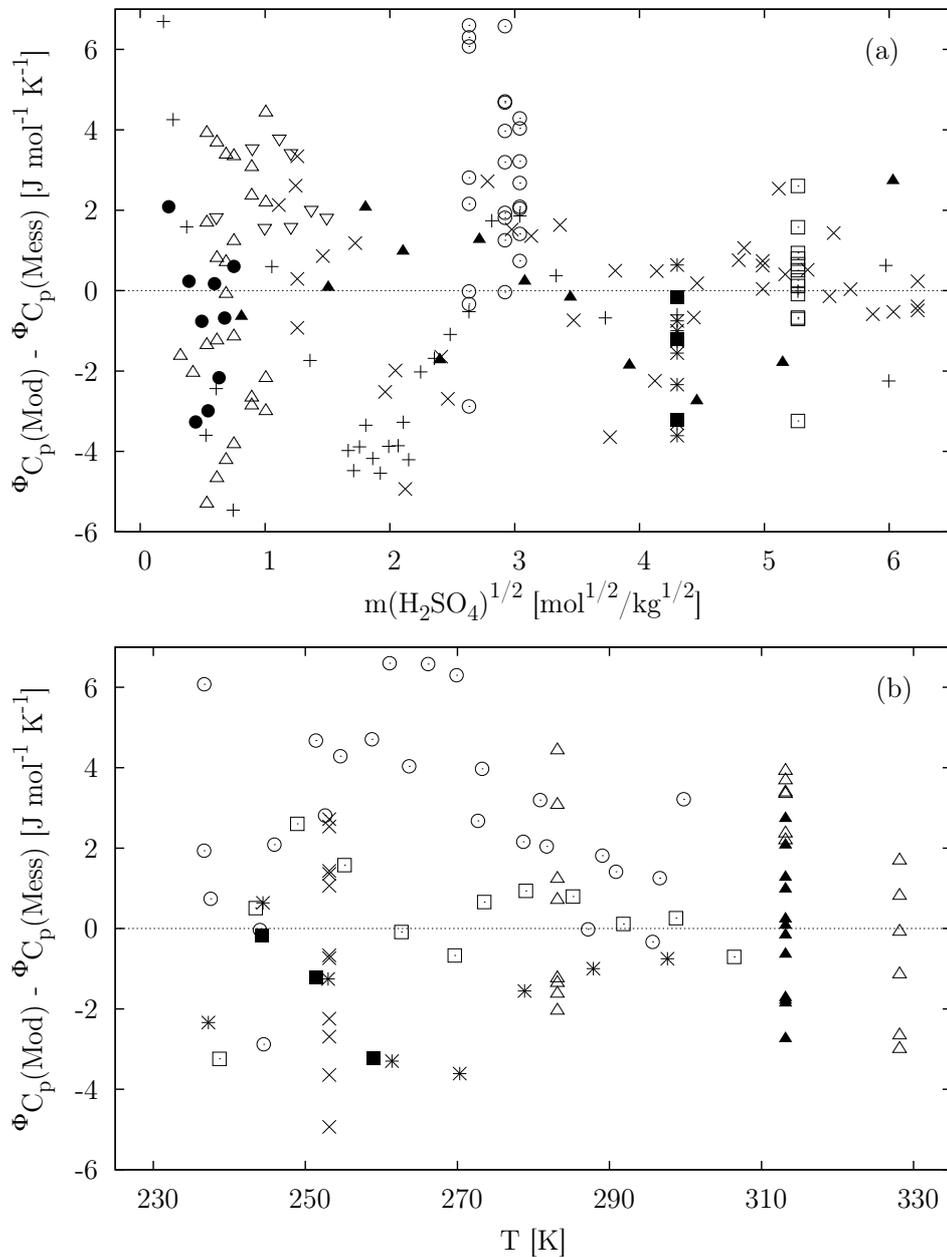


Abbildung 5.7: Residuen der scheinbaren molaren Wärmekapazität von wässrigem H₂SO₄. (a): In Abhängigkeit von der Quadratwurzel der H₂SO₄ Konzentration; (b): in Abhängigkeit von der Temperatur (ohne Messungen bei 298,15 K). + Biron [1899], ▲ Socolik [1932], ▼ Randall und Taylor [1941], × Kunzler und Giauque [1952a], * Kunzler und Giauque [1952c], □ Rubin und Giauque [1952], ■ Hornung und Giauque [1955a], ○ Hornung und Giauque [1956], ● Larson et al. [1982], △ Hovey und Hepler [1990].

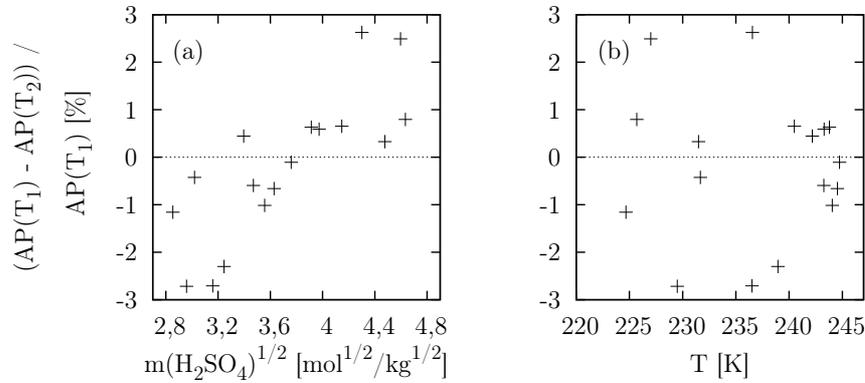


Abbildung 5.8: Residuen der Aktivitätsproduktendifferenz von $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}(\text{cr})$, dargestellt in Prozent des Aktivitätsprodukts bei der Temperatur T_1 . (a): In Abhängigkeit von der Quadratwurzel der H_2SO_4 -Konzentration; (b): Temperaturabhängigkeit.

daß diese Daten systematische Fehler aufweisen. Der Vorgehensweise von Clegg und Brimblecombe [1995a] folgend, werden von Gable et al. [1950] gemessene Frostpunkte von Eis und $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}(\text{cr})$ berücksichtigt. Wie Abbildung 5.1 zeigt, treten größere Abweichungen zwischen gemessenen und modellierten osmotischen Koeffizienten am Gefrierpunkt von H_2O bei den tiefsten gemessenen Temperaturen auf. Die Frostpunkte des Schwefelsäuretetrahydrats werden gemäß der Vorgehensweise von Zeleznik [1991] behandelt: Über einen Temperaturbereich von ca. 25 K gibt es zu jeder Temperatur zwei Konzentrationen an denen die Lösung bezüglich $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}(\text{cr})$ gesättigt ist (siehe Abbildung 5.9). Zu jeder gemessenen Konzentration auf einer Seite der Sättigungskurve wird bei gleicher Temperatur die Konzentration auf der anderen Seite der Kurve interpoliert. Die Differenz der Aktivitätsprodukte $a_{\text{H}^+} a_{\text{SO}_4^{2-}} - a_1^4$ für diese Datenpaare, die verschwinden muß, fließt in die Regression ein. Abbildung 5.8 zeigt die diesem Verfahren zugehörigen Residuen.

5.1.4 Ergebnisse

Tabelle 5.4 listet neben den Modellparametern auch die zur Bestimmung der Standardelektrodenpotentiale der Zellen I – IV und der Wärmekapazität bei höchgradiger Verdünnung erforderlichen Konstanten auf.

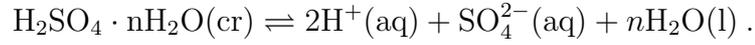
In wässrigen Schwefelsäurelösungen kann innerhalb des Konzentrationsbereichs bis 40 mol kg^{-1} Sättigung bezüglich fünf verschiedener Hydrate auftreten. Das Aktivitätsprodukt einer gesättigten Lösung im Gleichgewicht

Tabelle 5.4: Modellparameter für wässrige Schwefelsäurelösungen

	p_1	p_2	p_3	p_4	p_5	p_8	p_9
B_{H,SO_4}	-35,210 028 5	-15,337 255 1	-5,882 430 70	0,936 327 610	-0,005 191 866 37	-1 445,586 57	143,324 567
U_{1,H,SO_4}	5,821 014 32	1,184 070 67	-0,225 147 849	0,049 175 060 2	-0,000 442 944 316	-15,996 178 8	28,196 383 6
V_{1,H,SO_4}	-14,999 359 2	-0,417 415 775	0,211 756 355	-0,065 987 152 5	0,000 357 416 157	3,392 035 03	-19,782 737 9
W_{1,H,SO_4}	-5,953 317 38	0,953 958 781	-0,105 562 709	-0,000 173 813 385	-0,000 172 540 921	-26,387 913 9	15,665 182 0
B_{H,HSO_4}	24,563 362 9	-24,532 478 0	4,201 287 19	-0,212 244 677	0,001 105 725 70	-3 369,810 76	-403,566 094
U_{1,H,HSO_4}	-1,694 379 17	-0,038 596 561 5	-0,235 672 433	0,076 817 405 4	-0,000 283 785 580	66,225 604 9	24,930 416 4
V_{1,H,HSO_4}	-2,673 028 75	0,407 262 554	0,211 541 809	-0,079 797 401 6	0,000 570 553 533	-122,199 570	-13,725 140 2
W_{1,H,HSO_4}	-11,376 129 5	0,681 282 473	-0,075 984 353 1	0,019 026 967 9	0,000 103 511 989	-17,131 205 1	9,602 802 13
$W_{SO_4,HSO_4,H}$	-	-1,997 347 82	-0,223 293 849	0,073 749 433 3	-	-	-
$U_{SO_4,HSO_4,H}$	-	-1,312 496 29	-0,485 887 548	-0,013 170 669 2	-	-	-
$Q_{1,SO_4,HSO_4,H}$	-	1,315 261 18	0,132 966 185	-0,053 060 207 0	-	-	-
	r_1	r_2	r_3				
Zelle I	1,691 248 55	9,260 554 31	0,207 130 763				
Zelle II	0,612 101 545	-7,484 848 73	-0,250 402 470				
Zelle III	1,077 978 18	-	-				
Zelle IV	0,352 792 362	6,885 349 27	0,266 203 656				
	s_1	s_2	s_3	s_4	s_5		
$\Phi_{C_p}^\circ$	-279,003 639	4,021 441 37	-0,052 467 380 2	-0,001 833 024 93	-0,000 932 218 124		
	a	b	c	d			
H ₂ SO ₄ ·H ₂ O(cr)	996,166 529	-45 592,194 7	1,642 441 52	-76,453 738 6			
H ₂ SO ₄ ·2H ₂ O(cr)	15,084 792 9	-870,434 761	-	-			
H ₂ SO ₄ ·3H ₂ O(cr)	109,201 662	-12 805,629 0	-0,200 569 319	-			
H ₂ SO ₄ ·4H ₂ O(cr)	93,808 279 1	-11 956,759 1	-0,163 048 761	-			
H ₂ SO ₄ ·6,5H ₂ O(cr)	27,347 424 1	-5 719,466 06	-	-			

Die Parameter α_{H,SO_4} bzw. α_{H,HSO_4} haben den Wert 9,5 bzw. 17. Zur Bedeutung der Parameter p_1 bis p_9 siehe Gleichung 2.18. Die Referenztemperaturen T_o bzw. T_r sind 298,15 bzw. 160 K. Standardelektrodenpotentiale der Galvanischen Zellen bzw. die scheinbare molare Wärmekapazität von H₂SO₄(aq) bei höchstgradiger Verdünnung $\Phi_{C_p}^\circ$ werden über die Gleichungen 5.7 bzw. 5.8 bestimmt. Die Berechnung der Gleichgewichtskonstanten der Lösungsreaktionen der verschiedenen Hydrate erfolgt mittels Gleichung 5.9.

mit dem Hydrat $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}(\text{cr})$ ist durch $a_{\text{H}^+} a_{\text{SO}_4^{2-}} a_1^n$ gegeben und entspricht der Gleichgewichtskonstanten der Reaktion



Mit Hilfe des parametrisierten Modells werden Aktivitätsprodukte der verschiedenen Hydrate für jeden der von Gable et al. [1950] und Kunzler und Giauque [1952b] gemessenen Frostpunkte berechnet. Anschließend wird eine Beziehung der Form

$$\ln(a_{\text{H}^+} a_{\text{SO}_4^{2-}} a_1^n) = a + \frac{b}{T} + cT + d\sqrt{T} \quad (5.9)$$

nach der Methode der kleinsten Quadrate an die berechneten Aktivitätsprodukte angepaßt. Parameter zur Berechnung der Gleichgewichtskonstanten der fünf verschiedenen Hydrate sind in Tabelle 5.4 aufgeführt. Zur Überprüfung der Parameter zeigt Abbildung 5.9 die gemessenen und berechneten Sättigungskonzentrationen. Beyer et al. [2003; 2004] haben Schmelztemperaturen im System $\text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ experimentell bestimmt. Da die Resultate dieser Autoren im Vergleich mit denjenigen von Gable et al. [1950] und

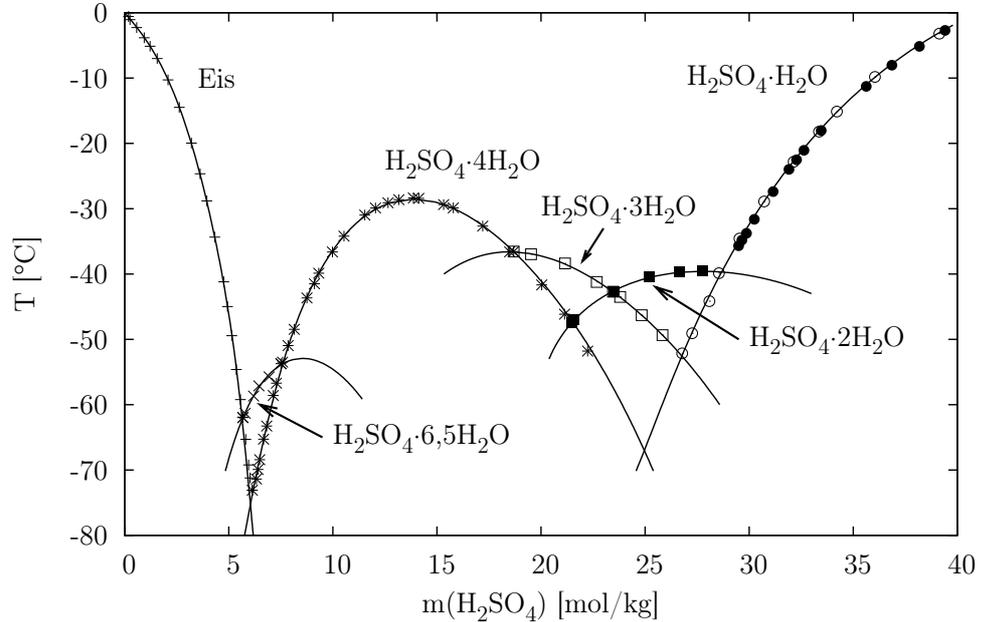


Abbildung 5.9: Sättigung wässriger Schwefelsäure bezüglich $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}(\text{cr})$ für $n = 1, 2, 3, 4,$ und $6,5$. Die Symbole entsprechen den Messungen von Gable et al. [1950] (+ Eis, \odot $n = 1$, \blacksquare $n = 2$, \square $n = 3$, $*$ $n = 4$, \times $n = 6,5$) und Kunzler und Giauque [1952b] (\bullet $n = 1$).

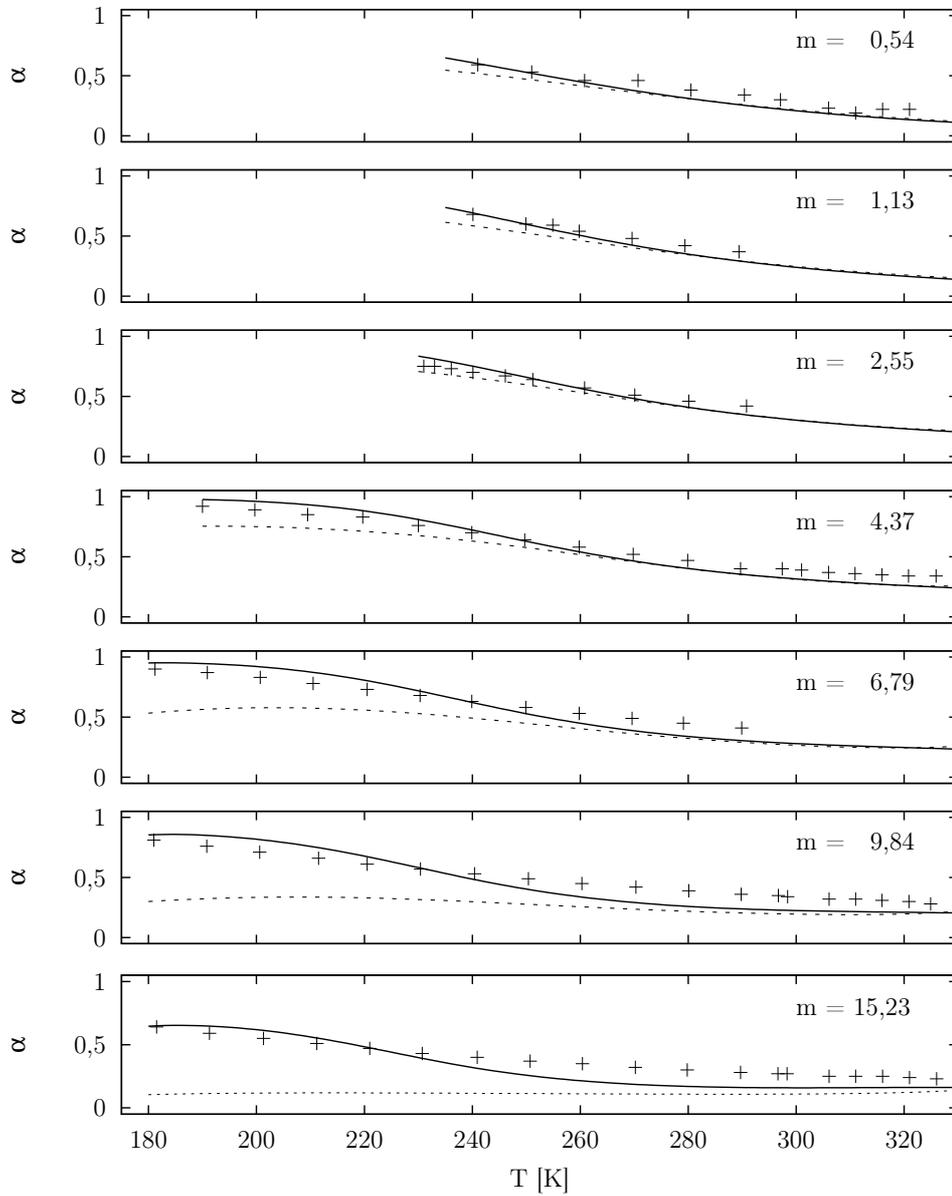


Abbildung 5.10: Temperaturabhängigkeit des Dissoziationsgrads von HSO_4^- in wässriger Schwefelsäure für verschiedene Molalitäten. Geschlossene Linie: Berechnet mit dem hier parametrisierten PSC-Modell unter Verwendung der Parameter aus Tabelle 5.4; gestrichelte Linie: Modell von Clegg und Brimblecombe [1995a]; +: Messungen von Knopf et al. [2003].

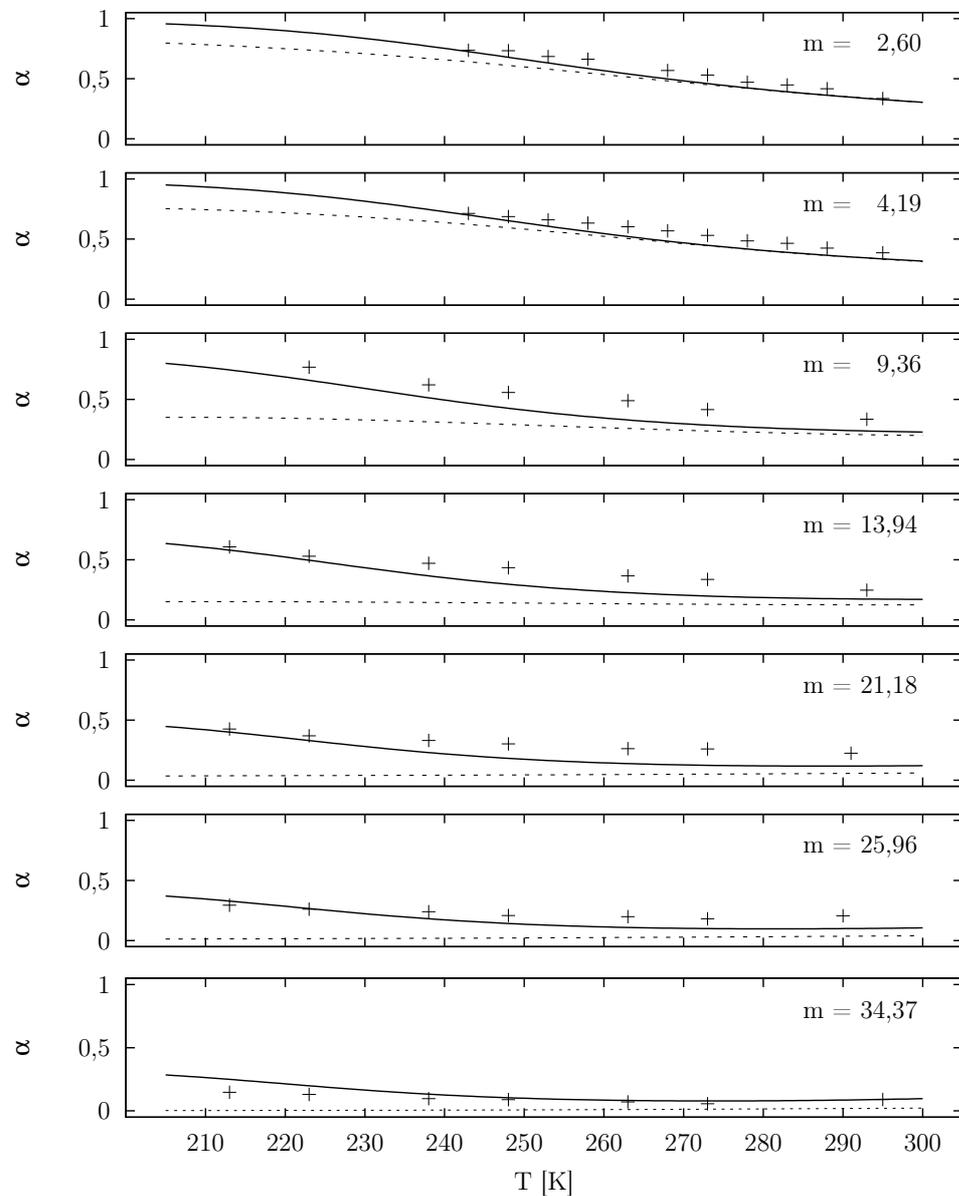


Abbildung 5.11: Temperaturabhängigkeit des Dissoziationsgrads von HSO_4^- in wässriger Schwefelsäure für verschiedene Molalitäten. Geschlossene Linie: Berechnet mit dem hier parametrisierten PSC-Modell unter Verwendung der Parameter aus Tabelle 5.4; gestrichene Linie: Modell von Clegg und Brimblecombe [1995a]; +: Messungen von Lund Myhre et al. [2003].

Kunzler und Giaque [1952b] eine stärkere Streuung aufweisen, werden sie nicht in die Berechnung der Aktivitätsprodukte einbezogen.

Die Abbildungen 5.10 bzw. 5.11 zeigen Vergleiche der von Knopf et al. [2003] bzw. Lund Myhre et al. [2003] gemessenen Dissoziationsgrade von HSO₄⁻ mit den Berechnungen des in der vorliegenden Arbeit parametrisierten PSC-Modells und des Modells von Clegg und Brimblecombe [1995a]. Besonders bei niedrigen Temperaturen und hohen Konzentrationen wird der Dissoziationsgrad nun besser repräsentiert.

Sechs verschiedene Studien [Daudt, 1923, Collins, 1933, Zhang et al., 1993a, Becker et al., 1995, Massucci et al., 1996, Yao et al., 1999], deren Ergebnisse nicht in der Regression verwendet wurden, liefern Messungen des Dampfdrucks von Wasser über wässriger Schwefelsäure.

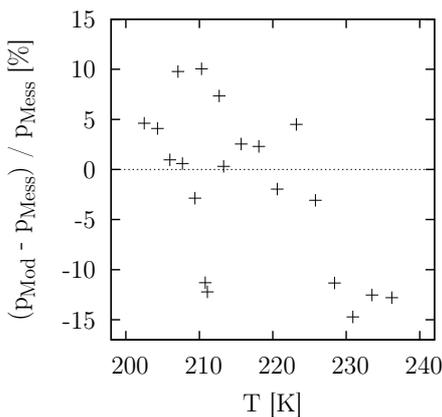


Abbildung 5.12: Prozentuale Abweichung zwischen Modellwerten dieser Arbeit und den Messungen von Becker et al. [1995] des H₂O-Dampfdrucks über einer 35 prozentigen wässrigen Schwefelsäurelösung in Abhängigkeit von der Temperatur.

innerhalb von $\pm 2\%$ überein. Bei höheren Konzentrationen liefert das Modell systematisch bis zu 4% unter den Messungen liegende Resultate. Die Übereinstimmung mit den Messungen von Becker et al. [1995] für eine 35 prozentige Lösung ist im Hinblick auf die tiefen Temperaturen zwischen ca. 200 und 235 K mit $\pm 15\%$ gut (siehe Abbildung 5.12). Becker et al. haben auch Messungen des Dampfdrucks über einer 16 prozentigen Schwefelsäurelösung durchgeführt. Im untersuchten Temperaturbereich ist die Lösung bezüglich

Mit Ausnahme von Daudt [1923] und Collins [1933] liegt der Schwerpunkt dieser Studien auf niedrigen Temperaturen. Da die Daten von Daudt [1923] und Zhang et al. [1993a] teilweise größere systematische Fehler enthalten [Massucci et al., 1996], werden sie nicht zur Überprüfung der Parametrisierung verwendet. Die Abbildungen 5.12 bis 5.15 zeigen die Resultate der anderen Studien im Vergleich mit den Berechnungen des in dieser Arbeit parametrisierten Modells zusammen mit den prozentualen Abweichungen zwischen Meß- und Modellwert. Das Modell stimmt mit den Daten von Collins [1933] bei Konzentrationen bis ca. 53 Gewichtsprozent Schwefelsäure inner-

Eis stark übersättigt, und die Bildung von Eis kann die starken Abweichungen dieser Messungen von theoretischen Berechnungen erklären [Massucci et al., 1996].

Die Dampfdruckmessungen von Massucci et al. [1996] über einen weiten Temperaturbereich bei neun verschiedenen Konzentrationen zwischen $5,05$ und $26,18 \text{ mol kg}^{-1}$ stimmen abgesehen von den Ergebnissen bei $24,61 \text{ mol kg}^{-1}$ oberhalb bzw. unterhalb von 235 K innerhalb von ca. $\pm 8\%$ bzw. $\pm 15\%$ mit den Modellberechnungen überein. Bei $24,61 \text{ mol kg}^{-1}$ liegen die Meßwerte unterhalb von 230 K bis zu 80% über den Berechnungen des Modells (siehe Abbildung 5.15). Massucci et al. [1996] entdecken sehr ähnliche Abweichungen bei einem Vergleich ihrer Messungen mit Berechnungen, die auf den bei Giaque et al. [1960] tabulierten thermodynamischen Eigenschaften beruhen, und schließen experimentelle Fehler als Ursache für die Abweichungen nicht aus. Bei $10,19 \text{ mol kg}^{-1}$ Schwefelsäure innerhalb des Temperaturbereichs von ca. 241 bis 298 K stimmt das Modell bis auf eine geringe systematische Abweichung mit Messungen von Yao et al. [1999] überein. Diese Abweichung von ca. 3% zwischen Messungen und Modellwerten wird auch von Yao et al. [1999] bei einem Vergleich ihrer Ergebnisse mit dem Modell von Clegg et al. [1998a] bemerkt und auf einen möglichen systematischen Meßfehler zurückgeführt.

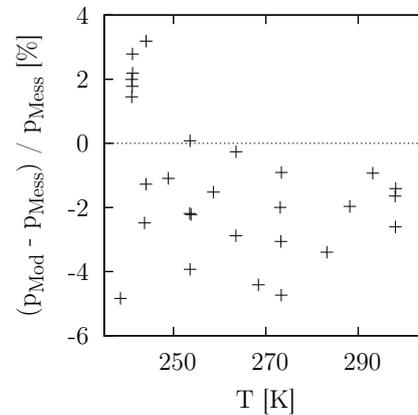


Abbildung 5.13: Prozentuale Abweichung zwischen Modellwerten dieser Arbeit und den Messungen von Yao et al. [1999] des H_2O -Dampfdrucks über einer $10,19 \text{ mol kg}^{-1}$ Schwefelsäurelösung in Abhängigkeit von der Temperatur.

Abbildung 5.16 zeigt den mit dem PSC-Modell berechneten und den aus den Angaben von Giaque et al. [1960] mit Hilfe von Gleichung 4.1 abgeleiteten Gleichgewichtsdampfdruck von H_2O über wässriger Schwefelsäure in Abhängigkeit von der Schwefelsäurekonzentration und der Temperatur. Nennenswerte Abweichungen treten bei Temperaturen unterhalb von ca. 215 K im Bereich meist hoher Übersättigung bezüglich der vorkommenden Hydrate auf, besonders für niedrige Schwefelsäurekonzentrationen.

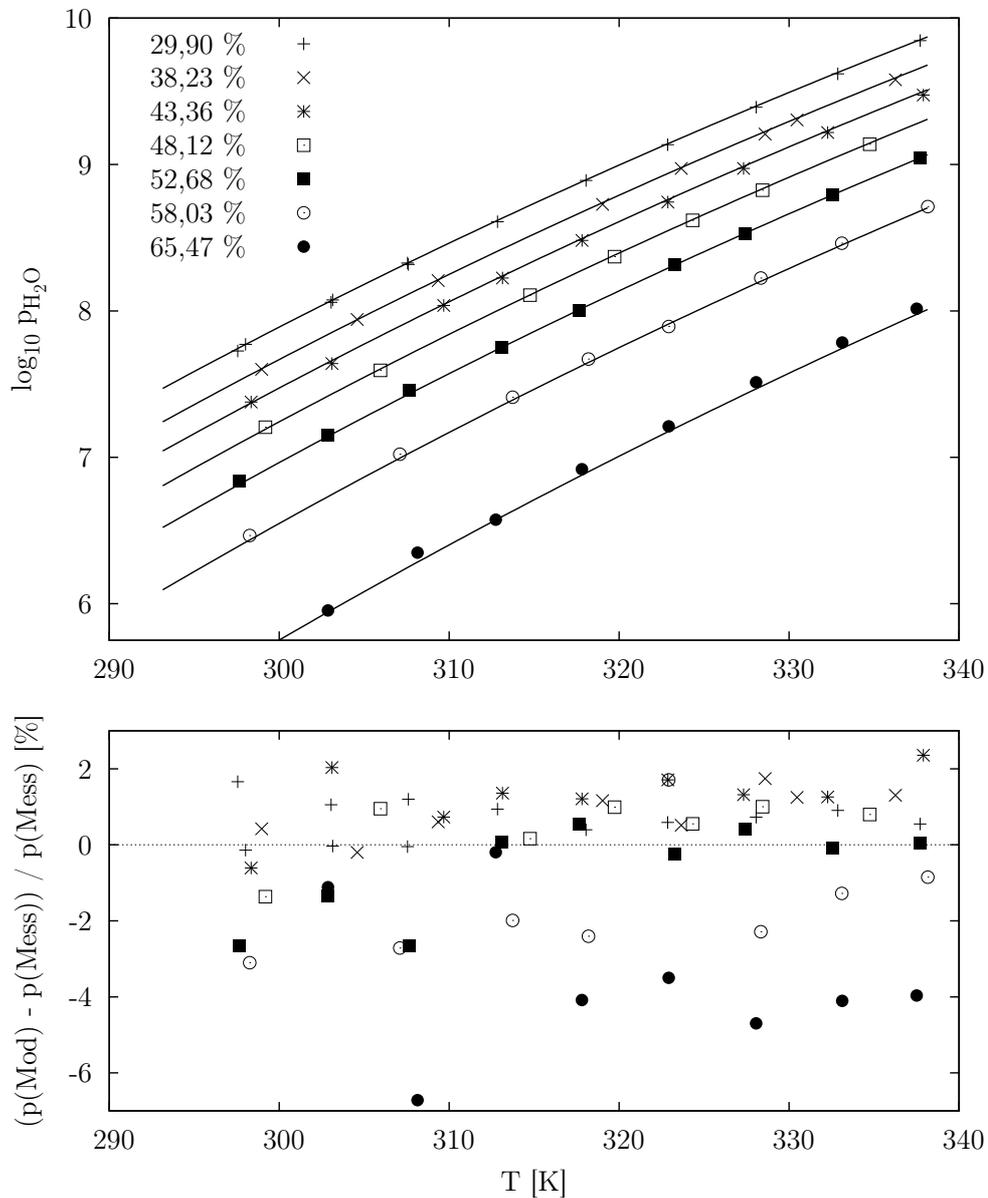


Abbildung 5.14: H₂O–Dampfdruck über wässriger Schwefelsäure in Abhängigkeit von der Temperatur für verschiedene Schwefelsäurekonzentrationen. (a): Die geschlossenen Linien sind mit dem in der vorliegenden Arbeit parametrisierten Modell berechnet. Die Symbole entsprechen den Messungen von Collins [1933]. (b): Prozentuale Abweichungen zwischen Modell- und Meßwerten.

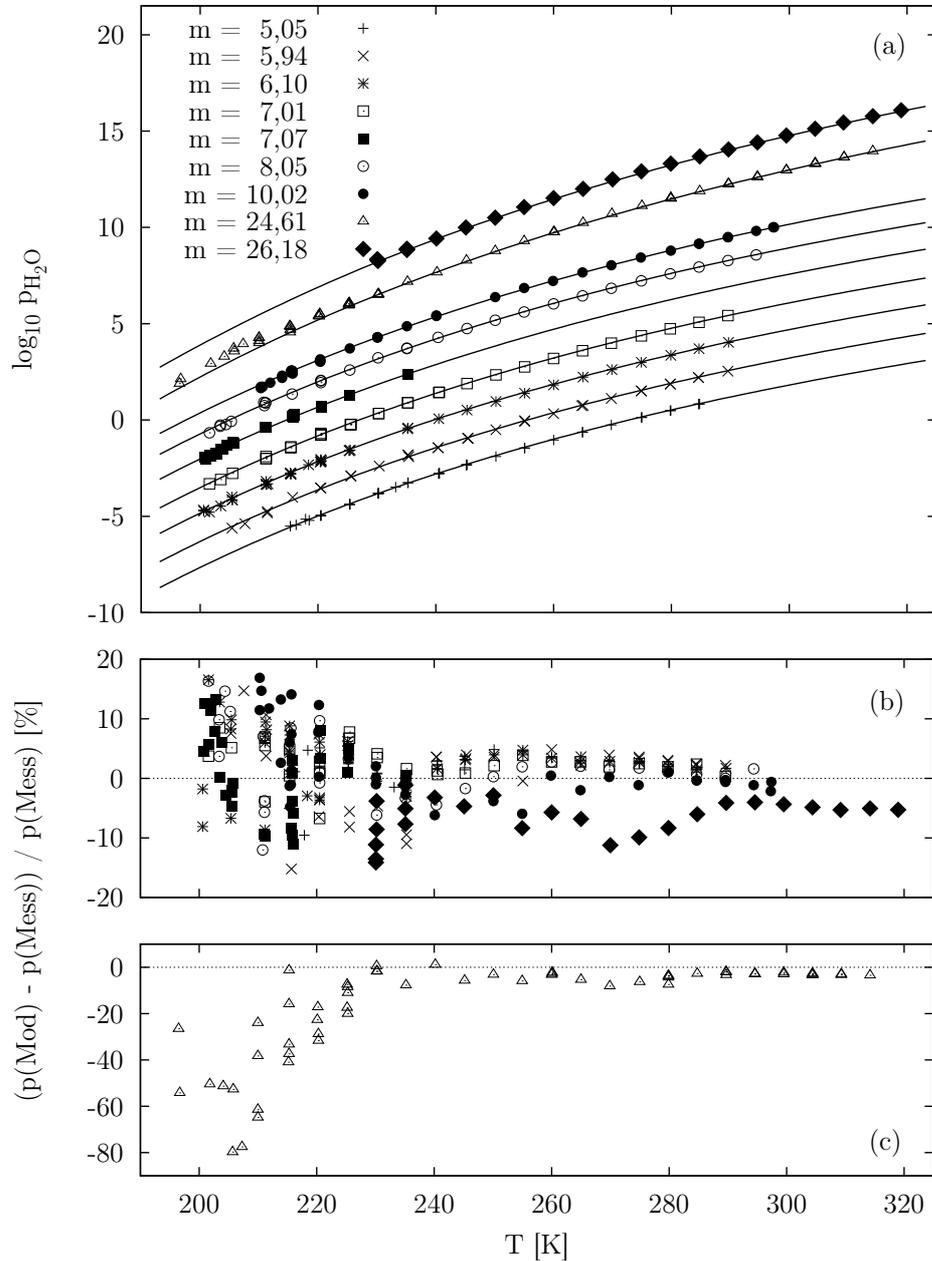


Abbildung 5.15: H_2O -Dampfdruck über $\text{H}_2\text{SO}_4(\text{aq})$ in Abhängigkeit von der Temperatur für verschiedene H_2SO_4 Molalitäten. (a): Die geschlossenen Linien sind mit dem in der vorliegenden Arbeit parametrisierten Modell berechnet. Die Symbole entsprechen den Messungen von Massucci et al. [1996]. (b) und (c): Prozentuale Abweichung zwischen Modell- und Meßwerten; in (c) sind die Differenzen für $24,61 \text{ mol kg}^{-1}$ dargestellt.

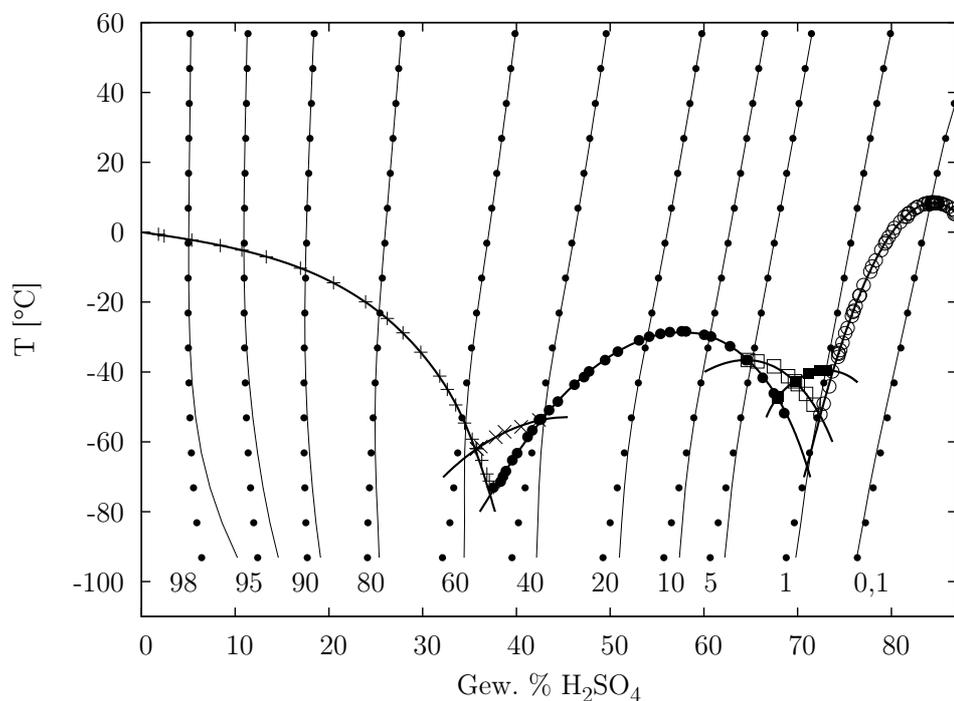


Abbildung 5.16: Phasendiagramm des Systems H₂SO₄ – H₂O. Kleine schwarze Kreise: Aus den in Giauque et al. [1960] tabulierten thermodynamischen Eigenschaften berechnete relative Gleichgewichtsfeuchte von 0,1 bis 98 %; dünne geschlossene Linien: mit dem in dieser Arbeit parametrisierten Modell berechnete Gleichgewichtsfeuchte; fette geschlossene Linien: Berechnete Sättigungskurven wässriger Schwefelsäure bezüglich Eis und verschiedener H₂SO₄ Hydrate; Symbole auf den Sättigungskurven: Messungen von Gable et al. [1950] und Kunzler und Giauque [1952b]; + Eis, ○ H₂SO₄·H₂O(cr), ■ H₂SO₄·2H₂O(cr), □ H₂SO₄·3H₂O(cr), ● H₂SO₄·4H₂O(cr), × H₂SO₄·6,5H₂O(cr)

5.2 HCl – H₂O und HNO₃ – H₂O

Die Modellparameter für wässrige Salz- und Salpetersäurelösungen sind der Arbeit von Carslaw et al. [1995] entnommen. Clegg und Brimblecombe [1990] haben osmotische Koeffizienten und Aktivitätskoeffizienten von wässriger Salpetersäure sowie partielle molare Enthalpien und Wärmekapazitäten für 0 bis 100 % Säure bei Temperaturen von etwa 215 bis 394 K ausgewertet. Carslaw et al. [1995] haben partielle molare Enthalpien und Wärmekapazitäten mit dem Modell von Clegg und Brimblecombe [1990] berechnet und diese mit experimentell bestimmten mittleren Aktivitätskoeffizienten von HNO₃ bei 298,15 K kombiniert um Aktivitätskoeffizienten für Temperaturen zwischen 180 und 330 K und Konzentrationen $x_I <$

Tabelle 5.5: Modellparameter für wässrige HNO₃ Lösungen. ^a

	$B_{\text{H,NO}_3}$	$W_{1,\text{H,NO}_3}$	$U_{1,\text{H,NO}_3}$	$V_{1,\text{H,NO}_3}$
r_1	24,708 832 2	-3,301 004 52	-1,009 606 76	1,807 488 77
r_2	8,537 056 07	0,181 261 775	-0,091 914 660 3	-
r_3	-	0,011 387 921 6	-	-0,261 501 380
r_4	-5,686 459 90	0,003 112 011 37	-	-0,057 443 508 2
r_5	-2,282 434 43	-	-	-
r_6	-0,260 630 914	-	0,000 441 954 470	0,000 515 160 862
r_7	-0,009 318 482 81	0,000 005 981 401 89	0,000 044 699 651 9	-

^a Nach Carslaw et al. [1995]. Der Koeffizient $\alpha_{\text{H,NO}_3}$ hat den Wert 29,031 7.

Tabelle 5.6: Modellparameter für wässrige HCl Lösungen. ^a

	$B_{\text{H,Cl}}$	$W_{1,\text{H,Cl}}$	$U_{1,\text{H,Cl}}$	$V_{1,\text{H,Cl}}$
r_1	63,713 045 3	-	7,575 875 83	-15,359 124 5
r_2	-1,279 615 71	0,712 414 208	1,217 921 08	-0,389 164 072
r_3	-0,855 184 587	-	0,230 535 499	-0,089 104 501 3
r_4	-0,483 462 259	-0,025 376 307 7	0,057 630 474 7	-
r_5	-0,076 960 691 8	-0,007 253 011 84	-	0,006 540 550 55
r_6	0,000 227 428 690	-	-	-
r_7	-	-	-	-

^a Nach Carslaw et al. [1995]. Der Koeffizient $\alpha_{\text{H,Cl}}$ hat den Wert 2,432 9.

0,76 zu bestimmen. Diese Daten zusammen mit Frostpunkten von Eis, HNO₃·H₂O(cr) und HNO₃·3H₂O(cr) bilden die Grundlage des thermodynamischen Modells von Carslaw et al. [1995]. Modellparameter für HNO₃ – H₂O sind in Tabelle 5.5 aufgeführt.

Das Modell von Carslaw et al. [1995] für wässrige Salzsäurelösungen mit Konzentrationen bis 20 mol kg⁻¹ bei Temperaturen von 194 bis 333 K beruht auf Dampfdruckmessungen, EMK Messungen über einen ausgedehnten Temperatur- und Konzentrationsbereich, Messungen der Gefrierpunktserniedrigung und kalorimetrischer Größen. Unterhalb von 273,15 K stehen nur Angaben zur Gefrierpunktserniedrigung zur Verfügung. Tabelle 5.6 enthält die Modellparameter für das System HCl – H₂O.

Die Temperaturabhängigkeit eines Modellparameters P ist für die Systeme HNO₃ – H₂O und HCl – H₂O durch

$$P(T) = r_1 + 0,1r_2(T - T_o) + 10^{-2}\frac{r_3}{2}(T - T_o)^2 + 10^{-3}\frac{r_4}{6}(T - T_o)^3 + 10^{-4}\frac{r_5}{12}(T - T_o)^4 + 10^{-5}\frac{r_6}{20}(T - T_o)^5 + 10^{-6}\frac{r_7}{30}(T - T_o)^6$$

gegeben.

5.3 (NH₄)₂SO₄ – H₂O

Clegg et al. [1995a] haben das PSC-Modell zur Beschreibung der thermodynamischen Eigenschaften von wässrigem Ammoniumsulfat bis hin zu hoher Übersättigung temperaturabhängig parametrisiert. Die dieser Parametrisierung zugrunde liegenden Daten bestehen aus isopiesticen und direkten Messungen des H₂O-Dampfdrucks, Messungen des Siedepunkts, der Sättigung bezüglich Eis und kristallinem Ammoniumsulfat, sowie einigen wenigen Messungen der Lösungswärme und der Wärmekapazität (siehe Tabelle 2 in Clegg et al. [1995a]). Das Modell von Clegg et al. ist in der Lage den Wasserdampfdruck und die Sättigung bezüglich Eis und kristallinem Ammoniumsulfat von 253 bis über 373 K für Konzentrationen bis zu 8–10 mol kg⁻¹ und den Wasserdampfdruck von 278,15 bis 313,15 K für Konzentrationen bis zu ca. 25 mol kg⁻¹ zu repräsentieren. Tabelle 5.7 enthält die erforderlichen Modellparameter.

Tabelle 5.7: Modellparameter für das System (NH₄)₂SO₄ – H₂O bei 298,15 K. ^a

Parameter	Wert	Parameter	Wert	Parameter	Wert
$B_{\text{NH}_4,\text{SO}_4}$	13,993 85	$B_{\text{NH}_4,\text{SO}_4}^L$	0,0	$B_{\text{NH}_4,\text{SO}_4}^J$	-0,021 032
$B_{\text{NH}_4,\text{SO}_4}^1$	-17,132 43	$B_{\text{NH}_4,\text{SO}_4}^{1,L}$	0,846 18	$B_{\text{NH}_4,\text{SO}_4}^{1,J}$	0,004 688 1
$W_{1,\text{NH}_4,\text{SO}_4}$	-1,904 921	$W_{1,\text{NH}_4,\text{SO}_4}^L$	0,079 118	$W_{1,\text{NH}_4,\text{SO}_4}^J$	0,000 648 04
$U_{1,\text{NH}_4,\text{SO}_4}$	2,125 957	$U_{1,\text{NH}_4,\text{SO}_4}^L$	-0,007 160 2	$U_{1,\text{NH}_4,\text{SO}_4}^J$	0,000 258 44
$V_{1,\text{NH}_4,\text{SO}_4}$	-2,291 087	$V_{1,\text{NH}_4,\text{SO}_4}^L$	-0,037 725	$V_{1,\text{NH}_4,\text{SO}_4}^J$	-0,000 439 65

^a Nach [Clegg et al., 1995a]. Die Parameter $\alpha_{\text{NH}_4,\text{SO}_4}$ bzw. $\alpha_{\text{NH}_4,\text{SO}_4}^1$ haben die Werte 13,0 bzw. 1,5. Die Temperaturabhängigkeit der Aktivitätsparameter ergibt sich aus obigen Parametern durch Anwendung von Gleichung 2.17.

5.4 NH₄NO₃ – H₂O

Die thermodynamischen Eigenschaften wässriger NH₄NO₃ Lösungen wurden bereits von Clegg et al. [1998b] temperaturabhängig mit dem PSC-Modell beschrieben. Da Clegg et al. allerdings Gleichungssatz II verwendeten, wird die Parametrisierung des PSC-Modells für wässriges Ammoniumnitrat in dieser Arbeit wiederholt um für das Gesamtsystem einen konsistenten Parametersatz zu erhalten. Die für die Parametrisierung verwendeten Daten sind in Tabelle 5.9 aufgeführt. Der Vorgehensweise von Clegg et al. folgend werden zunächst die Modellparameter für 298,15 K durch Anpassung der Modellgleichungen an die verfügbaren isopiesticen und EDG

Messungen bestimmt.

Tabelle 5.8: Modellparameter für wässrige NH_4NO_3 Lösungen bei 298,15 K. ^a

Parameter	Wert	Parameter	Wert	Parameter	Wert
$B_{\text{NH}_4,\text{NO}_3}$	15,928 1	$B_{\text{NH}_4,\text{NO}_3}^L$	0,246 597	$B_{\text{NH}_4,\text{NO}_3}^J$	-0,007 267 76
$B_{\text{NH}_4,\text{NO}_3}^1$	-20,170 1	$B_{\text{NH}_4,\text{NO}_3}^{1,L}$	-0,039 679 5	$B_{\text{NH}_4,\text{NO}_3}^{1,J}$	0,004 755 94
$W_{1,\text{NH}_4,\text{NO}_3}$	0,650 319	$W_{1,\text{NH}_4,\text{NO}_3}^L$	-0,007 857 01	$W_{1,\text{NH}_4,\text{NO}_3}^J$	-0,000 019 961 5
$U_{1,\text{NH}_4,\text{NO}_3}$	-0,047 170 2	$U_{1,\text{NH}_4,\text{NO}_3}^L$	0,000 319 162	$U_{1,\text{NH}_4,\text{NO}_3}^J$	0,000 075 165 4
$V_{1,\text{NH}_4,\text{NO}_3}$	-0,766 911	$V_{1,\text{NH}_4,\text{NO}_3}^L$	0,005 050 50	$V_{1,\text{NH}_4,\text{NO}_3}^J$	0,000 017 080 1

^a Die Parameter $\alpha_{\text{NH}_4,\text{NO}_3}$ bzw. $\alpha_{\text{NH}_4,\text{NO}_3}^1$ haben die Werte 7,0 bzw. 13,0. Die Temperaturabhängigkeit der Aktivitätsparameter ergibt sich mit obigen Parametern durch Anwendung von Gleichung 2.17.

Die stark mit der Temperatur bis auf ca. 90 Gew.% bei 373,15 K ansteigende Löslichkeit von $\text{NH}_4\text{NO}_3(\text{cr})$ (siehe Abbildung 5.17) erlaubt durch Extrapolation des H_2O -Gleichgewichtsdampfdrucks oder der Wärmekapazität bei hohen Temperaturen auf 298,15 K die Bestimmung von Aktivitätskoeffizienten in Lösungen, die bei typischen troposphärischen Temperaturen bezüglich $\text{NH}_4\text{NO}_3(\text{cr})$ übersättigt sind. Othmer und Frohlich [1960] verwenden ihre eigenen Messungen, diejenigen von Campbell et al. [1956] und scheinbare relative molare Enthalpien von Parker [1965] um temperaturabhängige Beziehungen zur Berechnung des H_2O -Gleichgewichtsdampfdrucks von 10 bis 95 Gew.% NH_4NO_3 aufzustellen. Die Gleichungen von Othmer und Frohlich für 80 und 95 Gew.% ermöglichen die Berechnung des H_2O -Dampfdrucks für übersättigte Lösungen (siehe Abbildung 4 in Clegg et al. [1998b]). Die Messungen von Gladushko et al. [1985] werden verwendet um zwei Werte der Wärmekapazität von wässrigem Ammoniumnitrat bei 298,15 K für die Konzentrationen 29,15 bzw. 49,97 mol kg⁻¹, die oberhalb der Sättigungskonzentration von ca. 26,7 mol kg⁻¹ [Silcock, 1979] liegen, zu extrapolieren (siehe Abbildung 3 in Clegg et al. [1998b]). In einer zweiten Regression werden Enthalpie- und Wärmekapazitätsparameter durch Anpassung des PSC-Modells an die verfügbaren kalorimetrischen Daten und Wasseraktivitäten zwischen 313,15 und 373,15 K bestimmt. In Tabelle 5.8 sind die erhaltenen Modellparameter aufgeführt.

Abbildung 5.17 zeigt Löslichkeiten von Eis und kristallinem Natriumnitrat in $\text{NH}_4\text{NO}_3(\text{aq})$ sowie osmotische Koeffizienten bei Sättigung bezüglich $\text{NH}_4\text{NO}_3(\text{cr})$, die zur Überprüfung der Parametrisierung verwendet werden. Das parametrisierte Modell ist in der Lage die Löslichkeit von $\text{NH}_4\text{NO}_3(\text{cr})$ bis ca. 330 K zufriedenstellend zu bestimmen.

Tabelle 5.9: Messungen thermodynamischer Eigenschaften wässriger NH₄NO₃ – Lösungen

	N _{mess} ^a	m _{min} ^b	m _{max} ^b	^c	Gewicht ^d	T [K]	m.q.F. ^e	Verzerrung ^f	
Φ (iso)	37(0)	0,114	13,34	NaCl	1,0	298,15	1,12 · 10 ⁻³	-1,64 · 10 ⁻⁴	Wishaw und Stokes [1953]
Φ (iso)	20(0)	13,10	27,07	H ₂ SO ₄	1,0	298,15	2,71 · 10 ⁻³	2,80 · 10 ⁻³	Wishaw und Stokes [1953]
Φ (iso)	6(0)	4,779	12,64	NaCl	1,0	298,15	1,56 · 10 ⁻³	6,17 · 10 ⁻⁴	Kirgintsev und Luk'yanov [1965]
Φ	6(0)	0,0010	0,050	g	1,0	298,15	7,66 · 10 ⁻⁴	6,29 · 10 ⁻⁴	Hamer und Wu [1972]
Φ (EDG)	35(0)	10,13	111	h	0,3	298,15	6,91 · 10 ⁻³	-8,49 · 10 ⁻³	Chan et al. [1992]
v _p	68(39)	1,388	237	j	1,0	303,15 – 373,15	2,86 · 10 ⁻³	1,90 · 10 ⁻³	Campbell et al. [1956]
v _p	47(10)	3,241	18,97	i	1,0	324,55 – 386,25	1,89 · 10 ⁻²	2,40 · 10 ⁻³	Othmer und Frohlich [1960]
Φ _L	66(0)	0,0001	20,00		1,0	298,15	45,3	8,58 · 10 ⁻³	Parker [1965]
Φ _L	69(0)	0,0001	25,00		1,0	298,15	27,5	0,018	Vanderzee et al. [1980]
Φ _{C_p}	46(0)	0,0006	22,20	k	1,0	298,15	1,94	-0,20	Parker [1965]
Φ _{C_p}	17(0)	0,050	22,43	k	1,0	298,15	1,00	0,085	Roux et al. [1978]
C _p	23(0)	0,995	11,96	k	1,0	298,15	3,68	0,044	Epikhin et al. [1977]
C _p	2(0)	23,44	35,68	k	1,0	298,15	0,58	3,97 · 10 ⁻⁴	Sorina et al. [1977]
C _p	2(0)	29,15	49,97	k,l	1,0	298,15	5,97 · 10 ⁻²	5,21 · 10 ⁻⁵	Gladushko et al. [1985]
	444(49)	0,0001	237			298,15 – 386,25			

Φ: osmotischer Koeffizient aus isopiesterischer Messung (iso) oder Messung des elektrodynamischen Gleichgewichts (EDG), v_p: direkte Messung des H₂O–Dampfdrucks, Φ_L: scheinbare relative molare Enthalpie, Φ_{C_p}: scheinbare molare Wärmekapazität, C_p: Wärmekapazität. ^a Anzahl der Messungen. Die Zahl in Klammern ist die Anzahl der nicht verwendeten Messungen. ^b NH₄NO₃ Molalität; ^c Bezugsstandard bei isopiesterischen Messungen; ^d Gewicht der Residuen in der Regression; ^e mittlerer quadratischer Fehler des Modells; ^f modifizierter mittlerer systematischer Fehler (Gleichung 4.8); ^g: tabulierte osmotische Koeffizienten; ^h Für äquidistante Werte der Wasseraktivität zwischen 0,290 4 und 0,8 wird der Massenanteil NH₄NO₃ mit der Regressionsgleichung von Chan et al. [1992] berechnet. ⁱ Ausschluß der Dampfdruckmessungen für 10, 20, 30, 50 und 90 Gew.% [Clegg et al., 1998b]. ^j Ausschluß der Messungen oberhalb von 373,15 K. Insgesamt 12 Werte für 70 Gew.% (1), 80 Gew.% (3) und 95 Gew.% (8) NH₄NO₃ werden mit den Regressionsgleichungen von Othmer und Frohlich [1960] berechnet. ^k Für die scheinbare molare Wärmekapazität bei höchstgradiger Verdünnung Φ_{C_p}^o wird der Wert -4,2 J mol⁻¹K⁻¹ verwendet [Roux et al., 1978]. ^l Extrapolation auf 298,15 K durch Anpassung der Beziehung C_p(w, T) = a + bT + cw + dT² + ew² + fTw an die Wärmekapazitätsmessungen von Gladushko et al. [1985]. Dabei ist w die Ammoniumnitratkonzentration in Gewichtsprozent.

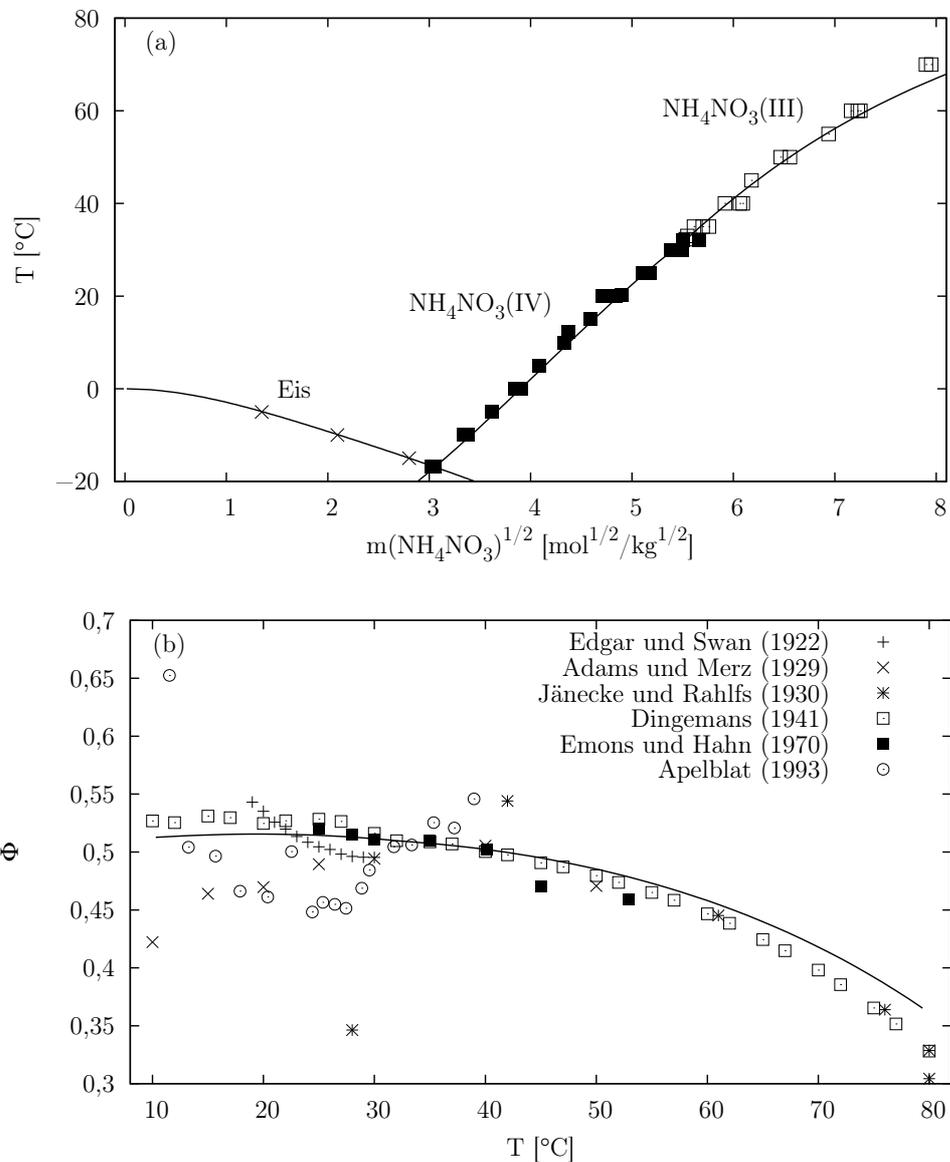


Abbildung 5.17: (a): Löslichkeit bezüglich Eis und $\text{NH}_4\text{NO}_3(\text{IV})$ (rhombisch) sowie $\text{NH}_4\text{NO}_3(\text{III})$ (rhomboedrisch) in $\text{NH}_4\text{NO}_3(\text{aq})$. Die Symbole entsprechen den in Silcock [1979] tabellierten Messungen. (b): Osmotische Koeffizienten bei Sättigung bezüglich $\text{NH}_4\text{NO}_3(\text{III})$ und $\text{NH}_4\text{NO}_3(\text{IV})$. Die Linien in (a) und (b) entsprechen den Berechnungen mit dem in der vorliegenden Arbeit parametrisierten Modell.

5.5 $\text{NH}_4\text{Cl} - \text{H}_2\text{O}$

Die Aktivitätsparameter für das System $\text{NH}_4\text{Cl} - \text{H}_2\text{O}$ werden durch Anpassung des PSC-Modells an die verfügbaren isopiesticen, hygrometrischen und EDG Messungen bei 298,15 K (siehe Tabelle 5.10) bestimmt. Osmotische Koeffizienten bei niedrigen Molalitäten werden durch Anwendung von Gleichung 4.1 auf die Messungen der Gefrierpunktserniedrigung von Garnsey und Prue [1966] berechnet. Zur Bestimmung der dafür erforderlichen scheinbaren relativen molaren Enthalpie bzw. scheinbaren molaren Wärmekapazität werden die Gleichungen 2.11 bzw. 2.15 an die Daten von Parker [1965], Epikhin et al. [1977], Roux et al. [1978] und Allred und Woolley [1981] angepaßt. Die Messungen der Gefrierpunktserniedrigung von Scatchard und Prentiss [1932] werden nicht verwendet, da sie fehlerbehaftet sind [Garnsey und Prue, 1966]. Sowohl die EDG Messungen von Liang und Chan [1997] und Ha et al. [2000] für übersättigte Lösungen als auch die von El Guendouzi et al. [2001] mit der hygrometrischen Methode bestimmten Aktivitäten des Lösungsmittels fließen mit reduziertem Gewicht in die Regression ein, da sie eine starke Streuung aufweisen. Die EDG Messungen von Cohen [1987] der Wasseraktivität bei 293,15 K bis hin zu hoher Übersättigung bleiben hier unberücksichtigt. Abbildung 5.18 zeigt experimentell bestimmte und modellierte osmotische Koeffizienten im Vergleich.

Durch eine weitere Regression werden Enthalpie- und Wärmekapazitätsparameter bei 298,15 K durch Verwendung der in Tabelle 5.10 aufgeführten kalorimetrischen Daten und Messungen der Löslichkeit von $\text{NH}_4\text{Cl}(\text{cr})$ bestimmt. Parker [1965] hat durch Auswertung der im Zeitraum vor 1965 verfügbaren Enthalpie- und Wärmekapazitätsmessungen Werte der scheinbaren relativen molaren Enthalpie und Wärmekapazität bei 298,15 K bis zur Sättigungskonzentration bei ca. $7,3 \text{ mol kg}^{-1}$ bestimmt. Mishchenko und Ponomareva [1956] haben die integrale Lösungswärme von $\text{NH}_4\text{Cl}(\text{cr})$ und Wärmekapazität wässriger Ammoniumchloridlösungen bei 298,15, 323,15 und 348,15 K konzentrationsabhängig jeweils bis ungefähr zur Sättigungskonzentration gemessen. Die mit der Temperatur ansteigende Löslichkeit von $\text{NH}_4\text{Cl}(\text{cr})$ (siehe Abbildung 5.20) ermöglicht eine Extrapolation der Daten von Mishchenko und Ponomareva auf 298,15 K zur Bestimmung der scheinbaren relativen molaren Enthalpie und Wärmekapazität übersättigter Lösungen bei 298,15 K. Allred und Woolley [1981] haben die scheinbare molare Wärmekapazität von schwach konzentrierten wässrigen Ammoniumchloridlösungen neben 298,15 K auch bei 283,15 und 313,15 K bestimmt. Abbildung 5.19 zeigt die Resultate der Anpassung des PSC-Modells an die verwendeten kalorimetrischen Daten.

Tabelle 5.10: Messungen thermodynamischer Eigenschaften wässriger NH₄Cl Lösungen

	N _{mess} ^a	m _{min} ^b	m _{max} ^b	^c	Gewicht ^d	T [K]	m.q.F. ^e	Verzerrung ^f	
Φ(iso)	14(0)	0,203	4,647	KCl	1,0	298,15	1,54 · 10 ⁻⁴	3,30 · 10 ⁻⁴	Wishaw und Stokes [1953]
Φ(iso)	10(0)	5,043	7,390	NaCl	1,0	298,15	3,49 · 10 ⁻³	2,57 · 10 ⁻³	Wishaw und Stokes [1953]
Φ(iso)	11(4)	1,904	7,418	NaCl	1,0	298,15	2,58 · 10 ⁻³	2,19 · 10 ⁻³	Shul'ts et al. [1962]
Φ(iso)	8(0)	2,332	6,209	NaCl	1,0	298,15	1,49 · 10 ⁻⁴	-7,41 · 10 ⁻⁴	Kirgintsev und Luk'yanov [1964]
Φ(gp)	33(2)	0,0037	0,102		1,0	298,15	1,41 · 10 ⁻³	1,01 · 10 ⁻⁴	Garnsey und Prue [1966]
Φ(EDG)	64(0)	6,365	22,76		0,1	298,15	4,86 · 10 ⁻²	-2,34 · 10 ⁻⁴	Liang und Chan [1997]
Φ(EDG)	54(0)	6,258	21,62		0,1	298,15	3,79 · 10 ⁻²	-0,031	Ha et al. [2000]
Φ(HM)	14(0)	0,200	6,000		0,1	298,15	7,09 · 10 ⁻³	3,00 · 10 ⁻⁴	El Guendouzi et al. [2001]
Δ _{sol} H	50(45)	0,203	22,76	g	1,0	298,15	113	5,24 · 10 ⁻³	Mishchenko und Ponomareva [1956]
Φ _L	51(0)	0,0001	7,000		1,0	298,15	21,3	7,20 · 10 ⁻³	Parker [1965]
Φ _{C_p}	36(0)	0,0006	7,401	h	1,0	298,15	0,84	-0,050	Parker [1965]
Φ _{C_p}	8(0)	0,037	0,216	h	1,0	298,15	2,67	0,056	Roux et al. [1978]
Φ _{C_p}	10(0)	0,054	0,404	h	1,0	298,15	0,57	1,61 · 10 ⁻³	Allred und Woolley [1981]
C _p	24(21)	0,0058	11,44	g,h	1,0	298,15	2,94	0,053	Mishchenko und Ponomareva [1956]
C _p	10(0)	1,014	5,469	h	1,0	298,15	4,42	0,081	Epikhin et al. [1977]
sol	17(0)	4,586	14,45		1,0	258,15 – 373,15	1,41 · 10 ⁻²	7,26 · 10 ⁻³	Silcock [1979]
sol	9(0)	6,897	10,09		1,0	293,15 – 333,15	1,96 · 10 ⁻²	-0,017	Ji et al. [2000b]
	423(72)	0,0001	22,76			258,15 – 373,15			

Φ: osmotischer Koeffizient aus isopiesticer Messung (iso), hygrometrischer Methode (HM), Messung der Gefrierpunktserniedrigung (gp) oder des elektrodynamischen Gleichgewichts (EDG), Δ_{sol}H: integrale Lösungsenthalpie von NH₄Cl(cr), Φ_L: scheinbare relative molare Enthalpie, Φ_{C_p}: scheinbare molare Wärmekapazität, C_p: Wärmekapazität, sol: Löslichkeit von NH₄Cl(cr) in NH₄Cl(aq). ^a Anzahl der Messungen. Die Zahl in Klammern ist die Anzahl der nicht verwendeten Messungen. ^b NH₄Cl Molalität; ^c Bezugsstandard bei isopiesticen Messungen; ^d Gewicht der Residuen in der Regression; ^e mittlerer quadratischer Fehler des Modells; ^f modifizierter mittlerer systematischer Fehler (Gleichung 4.8); ^g Fünf bzw. drei Werte der integralen Lösungswärme von NH₄Cl(cr) bzw. Wärmekapazität von NH₄Cl(aq) jenseits der Sättigungskonzentration von NH₄Cl(cr) bei 298,15 K werden durch Extrapolation mittels einer an die Daten von Mishchenko und Ponomareva [1956] angepaßten Gleichung der Form Δ_{sol}H = a + bT + cm + dT² + em² + fTm bestimmt, wobei T die Temperatur in Kelvin und m die NH₄Cl Molalität ist. ^h Für die scheinbare molare Wärmekapazität bei höchstgradiger Verdünnung Φ_{C_p}^o wird der Wert -56,6 J mol⁻¹K⁻¹ verwendet [Desnoyers et al., 1976].

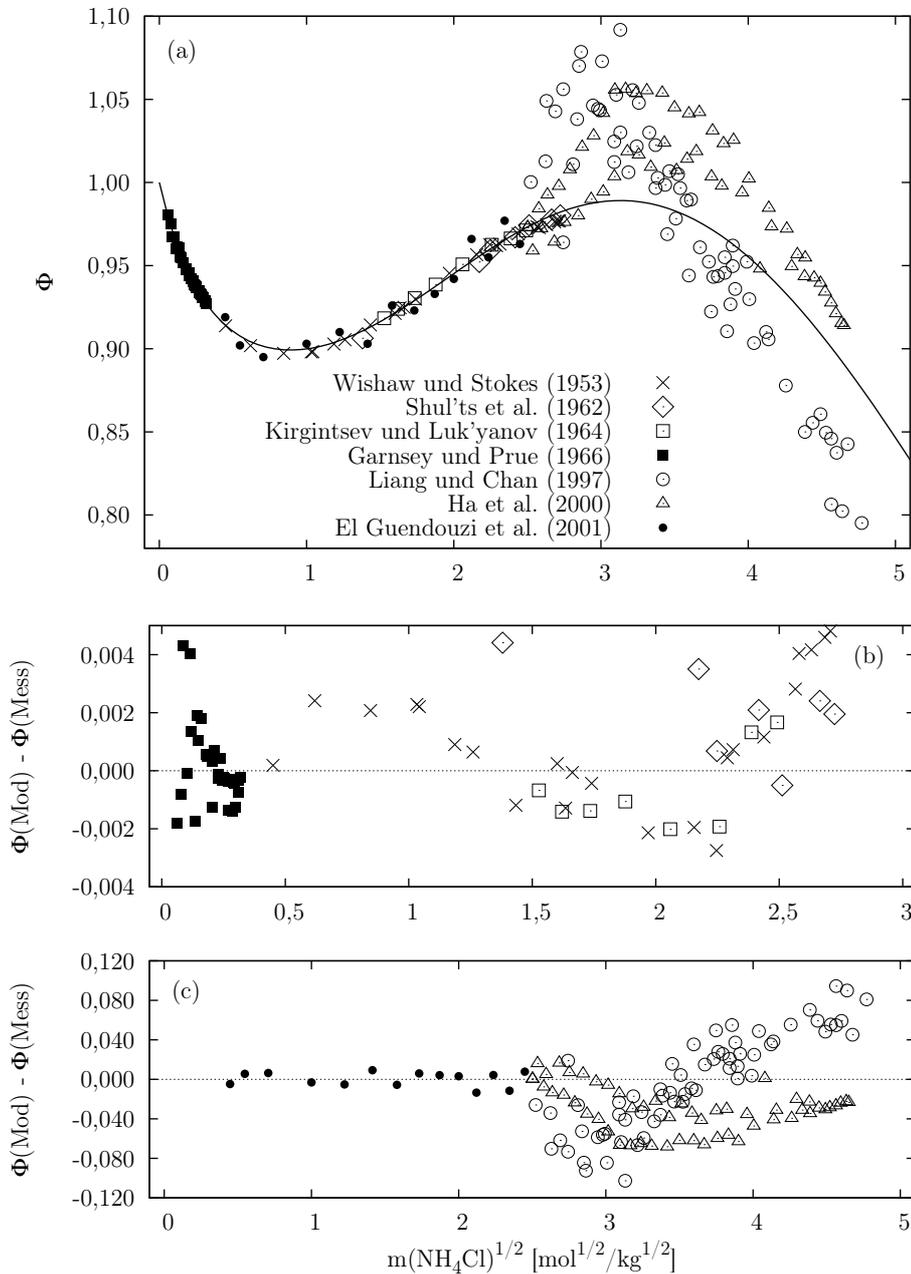


Abbildung 5.18: Osmotische Koeffizienten von $\text{NH}_4\text{Cl} - \text{H}_2\text{O}$ Lösungen bei 298,15 K. (a): In Abhängigkeit von der Quadratwurzel der NH_4Cl Molalität. Die Linie entspricht den Berechnungen des in dieser Arbeit parametrisierten Modells. (b), (c): Residuen des osmotischen Koeffizienten in Abhängigkeit von der Quadratwurzel der NH_4Cl Molalität. Zur Bedeutung der Symbole siehe (a).

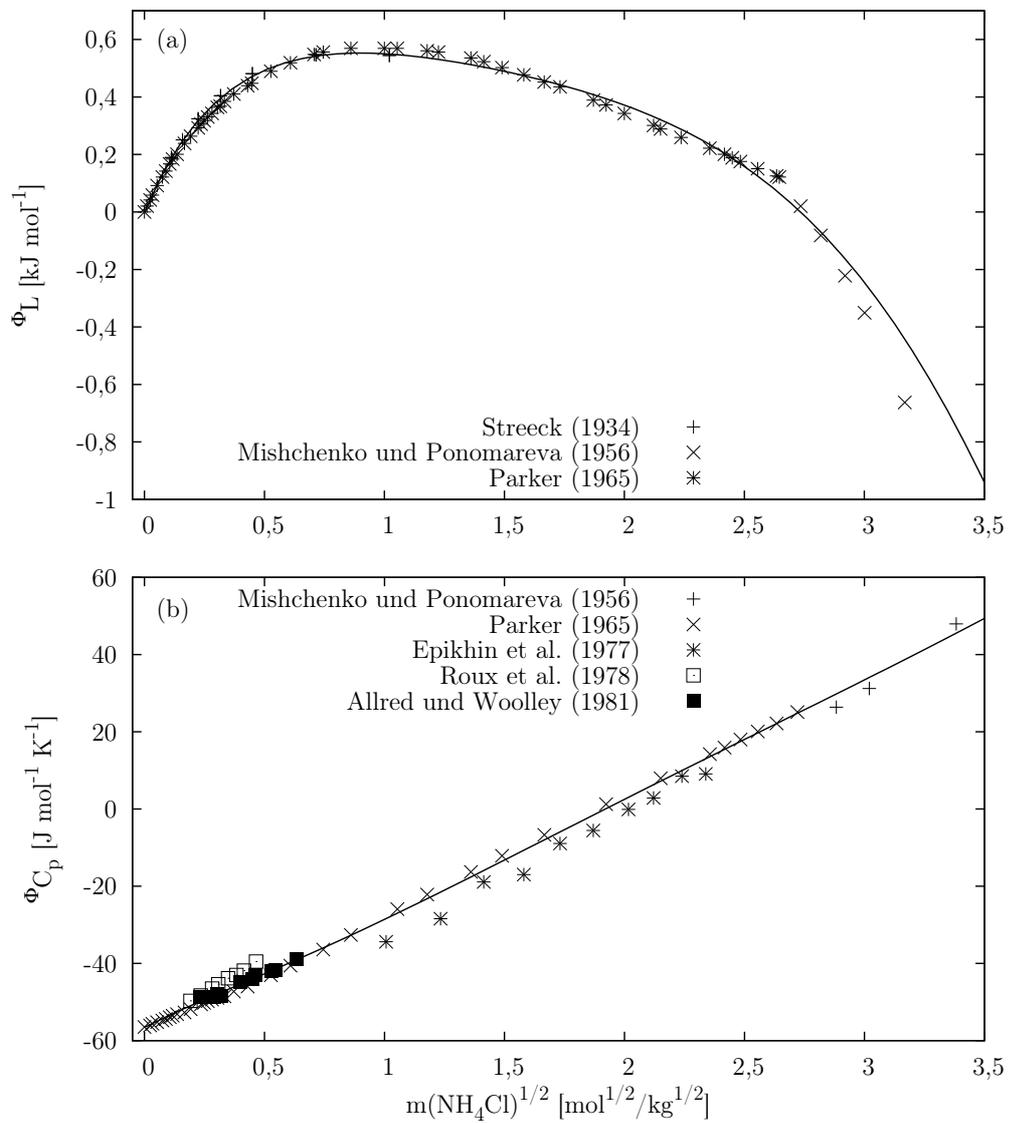


Abbildung 5.19: Scheinbare relative molare Enthalpie (a) und Wärmekapazität (b) von wässrigen NH_4Cl Lösungen bei 298,15 K in Abhängigkeit von der Quadratwurzel der NH_4Cl Molalität. Die Linien entsprechen den Berechnungen mit dem in der vorliegenden Arbeit parametrisierten Modell.

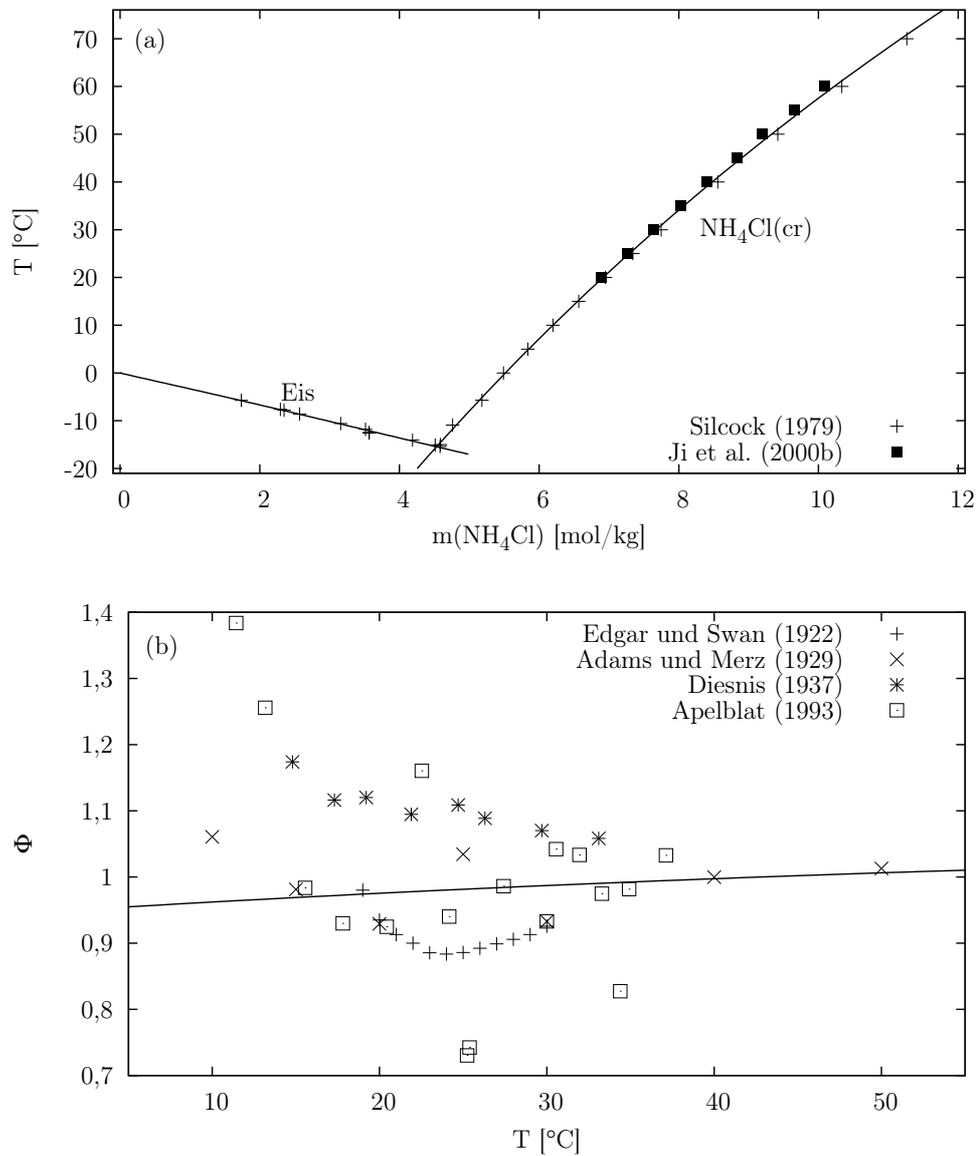


Abbildung 5.20: (a): Löslichkeit von Eis und $\text{NH}_4\text{Cl}(\text{cr})$ in wässrigem Ammoniumchlorid. (b): Osmotische Koeffizienten bei Sättigung bezüglich $\text{NH}_4\text{Cl}(\text{cr})$. Die Linien in (a) und (b) entsprechen den Berechnungen mit dem in dieser Arbeit parametrisierten Modell.

Ji et al. [2000b] haben die Gleichgewichtskonstante $K_{\text{NH}_4\text{Cl}}$ der Reaktion



durch Auswertung verfügbarer thermodynamischer Daten für den Temperaturbereich von 273,15 bis 400 K bestimmt. Ji et al. erhalten bei 298,15 K für die Gleichgewichtskonstante den Wert $17,272 \text{ mol}^2 \text{ kg}^{-2}$ und für die Reaktionsenthalpie $\Delta_r H^\circ$ bzw. die Wärmekapazitätsänderung $\Delta_r C_p$ der Reaktion die Werte $16,2 \text{ kJ mol}^{-1}$ bzw. $-136,83 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$. In der vorliegenden Arbeit wird $K_{\text{NH}_4\text{Cl}}$ simultan mit den Enthalpie- und Wärmekapazitätsparametern bestimmt. Das Verfahren liefert bei 298,15 K die Werte $17,497 \text{ mol}^2 \text{ kg}^{-2}$ für die Gleichgewichtskonstante und $16,822 \text{ kJ mol}^{-1}$ für $\Delta_r H^\circ$ in guter Übereinstimmung mit den Resultaten von Ji et al. [2000b]. Im Gegensatz hierzu weicht der erhaltene Wert von $-34,8 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ für $\Delta_r C_p$ bei 298,15 K stark von dem Resultat von Ji et al. ab. Aus Angaben in Wagman et al. [1982] lassen sich die Werte $\Delta_r H^\circ = 14,761 \text{ kJ mol}^{-1}$ sowie $\Delta_r C_p = -140,6 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ bestimmen.

Tabelle 5.11: Modellparameter für das System $\text{NH}_4\text{Cl} - \text{H}_2\text{O}$ bei 298,15 K ^a.

Parameter	Wert	Parameter	Wert	Parameter	Wert
$B_{\text{NH}_4,\text{Cl}}$	8,634 82	$B_{\text{NH}_4,\text{Cl}}^L$	0,084 786 7	$B_{\text{NH}_4,\text{Cl}}^J$	0,000 188 580
$W_{1,\text{NH}_4,\text{Cl}}$	-0,398 856	$W_{1,\text{NH}_4,\text{Cl}}^L$	-0,045 488 3	$W_{1,\text{NH}_4,\text{Cl}}^J$	0,000 444 588
$U_{1,\text{NH}_4,\text{Cl}}$	2,679 36	$U_{1,\text{NH}_4,\text{Cl}}^L$	-0,098 301 4	$U_{1,\text{NH}_4,\text{Cl}}^J$	0,000 801 184
$V_{1,\text{NH}_4,\text{Cl}}$	-1,821 37	$V_{1,\text{NH}_4,\text{Cl}}^L$	0,058 438 1	$V_{1,\text{NH}_4,\text{Cl}}^J$	-0,000 571 597

^a Der Parameter $\alpha_{\text{NH}_4,\text{Cl}}$ hat den Wert 15. Die Temperaturabhängigkeit der Aktivitätsparameter ergibt sich mit obigen Parametern durch Anwendung von Gleichung 2.17.

5.6 $\text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$

Aufgrund der Vielzahl über große Temperatur- und Konzentrationsbereiche für $\text{Na}_2\text{SO}_4(\text{aq})$ zur Verfügung stehender thermodynamischer Daten [Rard et al., 2000] bietet es sich an, die Temperaturabhängigkeit der Aktivitätsparameter mit Hilfe des Ansatzes 2.18 zu beschreiben. Tabelle 5.12 listet die hierfür verwendeten Datensätze auf, die mit Ausnahme neuerer Wärmekapazitätsmessungen [Magalhães et al., 2002] und verschiedener Studien zur integralen Lösungswärme von $\text{Na}_2\text{SO}_4(\text{cr})$ [Hubert et al., 1995; 1997, Marliacy et al., 2002], auf Basis der kritischen Auswertung veröffentlichter ther-

Tabelle 5.12: Messungen thermodynamischer Eigenschaften wässriger Na₂SO₄ Lösungen

	N _{mess} ^a	m _{min} ^b	m _{max} ^b	c	Gewicht ^d	T [K]	m.q.F. ^e	Verzerrung ^f	
Φ(gp)	9(5)	0,0009	0,103	g,h	1,0	298,15	1,78 · 10 ⁻³	-2,69 · 10 ⁻⁴	Randall und Scott [1927]
Φ(gp)	9(5)	0,0009	0,103	g	1,0	272,70 – 273,15	1,87 · 10 ⁻³	-6,19 · 10 ⁻⁴	Randall und Scott [1927]
Φ(dd)	6(0)	0,960	2,222	i	1,0	298,15	2,50 · 10 ⁻³	3,67 · 10 ⁻³	Gibson und Adams [1933]
Φ(dd)	6(0)	0,960	2,222	j	1,0	300,65	2,70 · 10 ⁻³	3,97 · 10 ⁻³	Gibson und Adams [1933]
Φ(gp)	20(3)	0,0067	0,222	g,h	1,0	298,15	3,00 · 10 ⁻³	2,93 · 10 ⁻³	Indelli [1953]
Φ(gp)	20(3)	0,0067	0,222	g	1,0	272,27 – 273,12	1,98 · 10 ⁻³	1,43 · 10 ⁻³	Indelli [1953]
Φ(iso)	22(0)	0,116	3,814	NaCl	1,0	298,15	1,33 · 10 ⁻³	2,34 · 10 ⁻⁴	Platford [1968]
Φ(iso)	13(0)	0,909	3,440	NaCl	1,0	333,13	1,55 · 10 ⁻³	-1,38 · 10 ⁻³	Humphries et al. [1968]
Φ(iso)	5(1)	0,861	4,445	NaCl ^k	1,0	298,15	2,22 · 10 ⁻³	-3,38 · 10 ⁻³	Wu et al. [1968]
Φ(iso)	14(1)	0,100	3,000	H ₂ SO ₄ /Urea ^k	0,25	288,15	3,20 · 10 ⁻³	4,07 · 10 ⁻³	Childs und Platford [1971]
Φ(iso)	30(1)	0,704	2,975	NaCl	0,67	353,37	1,17 · 10 ⁻³	-5,00 · 10 ⁻⁴	Moore et al. [1972]
Φ(iso)	4(1)	0,664	1,357	NaCl/KCl	1,0	273,15	2,54 · 10 ⁻³	-2,44 · 10 ⁻³	Platford [1973]
Φ(iso)	10(0)	0,217	1,197	NaCl ^k	1,0	298,15	1,45 · 10 ⁻³	1,78 · 10 ⁻³	Downes und Pitzer [1976]
Φ(iso)	53(0)	0,466	3,700	KCl	1,0	298,15	7,02 · 10 ⁻⁴	-3,80 · 10 ⁻⁴	Rard und Miller [1981b]
Φ(iso)	4(1)	1,008	1,845	NaCl ^k	1,0	298,15	3,25 · 10 ⁻³	5,08 · 10 ⁻³	Filippov et al. [1985]
Φ(iso)	28(0)	0,557	2,836	NaCl	1,0	383,14	1,06 · 10 ⁻³	-5,83 · 10 ⁻⁴	Holmes und Mesmer [1986]
Φ(iso)	98(19)	0,110	3,736	NaCl	1,0	298,15	1,67 · 10 ⁻³	2,04 · 10 ⁻³	Rard et al. [2000]
Φ(iso)	49(0)	0,159	3,569	NaCl	1,0	323,15	9,75 · 10 ⁻⁴	5,79 · 10 ⁻⁴	Rard et al. [2000]
Φ(HM)	13(0)	0,100	3,000		0,1	298,15	6,44 · 10 ⁻³	3,16 · 10 ⁻³	El Guendouzi et al. [2003]
EMK	28(5)	0,049	1,975	l,m	1,0	295,15 – 304,15	1,53 · 10 ⁻⁴	-2,34 · 10 ⁻⁷	Shibata und Murata [1931]
EMK	88(9)	0,075	1,300	l,n	1,0	273,10 – 313,10	2,28 · 10 ⁻⁴	-1,25 · 10 ⁻³	Harned und Hecker [1934]

Fortsetzung auf der nächsten Seite

^a Anzahl der Messungen. Die Zahl in Klammern ist die Anzahl der nicht verwendeten Messungen. ^b Na₂SO₄ Molalität; ^c Bezugsstandard bei isopiesticen Messungen; ^d Gewicht der Residuen in der Regression; ^e mittlerer quadratischer Fehler des Modells; ^f modifizierter mittlerer systematischer Fehler (Gleichung 4.8); ^g Bestimmung der osmotischen Koeffizienten bei der Gefrierpunkttemperatur mit der in Abschnitt 3.1 beschriebenen Methode. ^h Das Modell von Rard et al. [2000] liefert die für die Umrechnung der osmotischen Koeffizienten am Gefrierpunkt auf 298,15 K erforderlichen kalorimetrischen Größen. ⁱ Die Messungen von Gibson und Adams [1933] bei 300,65 K wurden von Rard und Miller [1981b] auf 298,15 K transformiert. ^j Verwendung der von Rard et al. [2000] aus den Messungen von Gibson und Adams [1933] bestimmten osmotischen Koeffizienten. ^k Die isopiesticen Molalitäten sind nicht angegeben. ^l Umrechnung von internationalen auf absolute Volt. ^m Die Messungen für 0,049 und 1,975 mol kg⁻¹ werden nicht verwendet. ⁿ Harned und Hecker [1934] geben für 12 Molalitäten Regressionsgleichungen der Form $E(T) = E(T') + a(T - T') + b(T - T')^2$ für die Temperaturabhängigkeit des Elektrodenpotentials an. Dabei ist T' die niedrigste Temperatur bei der für die entsprechende Molalität Messungen durchgeführt wurden. Abgesehen von der niedrigsten (0,075 mol kg⁻¹) werden hier für jede Molalität Elektrodenpotentiale in 5 K Schritten zwischen T' und 313,15 K über die in Harned und Hecker [1934] angegebenen Regressionsgleichungen berechnet.

Tabelle 5.12: Fortsetzung

	N_{mess}^a	m_{min}^b	m_{max}^b		Gewicht ^d	T [K]	m.q.F. ^e	Verzerrung ^f	
EMK	60(10)	0,030	0,270		1,0	283,15 – 343,15	$2,63 \cdot 10^{-4}$	$-2,81 \cdot 10^{-7}$	Rondinini et al. [1988]
$\Delta_{\text{dil}}H$	18(0)	0,0063	0,103	°	1,0	298,15	7,29	$8,74 \cdot 10^{-4}$	Lange und Streeck [1931]
$\Delta_{\text{dil}}H$	20(3)	0,013	0,506	°	1,0	273,41 – 293,46	50,9	0,042	Plake [1932]
$\Delta_{\text{dil}}H$	28(0)	0,013	0,401		1,0	288,15 – 298,15	31,5	$-2,01 \cdot 10^{-3}$	Wallace und Robinson [1941]
$\Delta_{\text{dil}}H$	8(0)	0,243	1,912		1,0	298,15	2,71	$-4,48 \cdot 10^{-3}$	Smith [1942]
$\Delta_{\text{dil}}H$	2(0)	1,250	1,250		1,0	298,15	90,6	-0,017	Greyson und Snell [1971]
$\Delta_{\text{dil}}H$	14(3)	0,385	3,000		1,0	298,15	29,4	$1,89 \cdot 10^{-3}$	Thompson et al. [1974]
$\Delta_{\text{dil}}H$	6(0)	0,994	0,994		1,0	303,15	26,4	$-9,38 \cdot 10^{-3}$	Leung und Millero [1975]
$\Delta_{\text{dil}}H$	9(2)	0,0053	1,393		1,0	373,15	90,9	-0,049	Mayrath und Wood [1983]
$\Delta_{\text{dil}}H$	6(3)	0,050	1,407		1,0	373,00	99,9	0,054	Conti et al. [1988]
$\Delta_{\text{dil}}H$	28(0)	0,500	1,500		1,0	313,20 – 373,40	57,9	0,021	Rumpf et al. [1997]
ΦC_p	11(0)	0,010	1,500		1,0	298,15	6,20	-0,045	Randall und Rossini [1929]
ΦC_p	7(0)	0,022	0,328		1,0	298,15	3,34	0,028	Perron et al. [1975]
ΦC_p	15(0)	0,038	0,287		1,0	298,15	2,58	$-5,26 \cdot 10^{-3}$	Olofsson et al. [1978]
ΦC_p	25(9)	0,050	2,039		1,0	304,62 – 349,18	3,45	0,032	Rogers und Pitzer [1981]
ΦC_p	13(0)	0,010	1,887		1,0	298,15	3,23	-0,036	Magalhães et al. [2002]
ΦC_p^o	7(0)				1,0	275,82 – 363,23	19,2	0,015	Gardner et al. [1969]
C_p	3(0)	0,500	1,500		1,0	298,15	5,62	-0,012	Petrov und Puchkov [1973]
C_p	10(2)	0,143	0,772		1,0	353,15 – 373,15	3,91	-0,024	Likke und Bromley [1973]
C_p	15(2)	0,995	3,007		1,0	333,15 – 373,15	6,16	0,025	Conti et al. [1989]
$\Delta_{\text{sol}}H$	40(12)	0,0010	0,023		1,0	273,96 – 368,15	233	-0,059	Gardner et al. [1969]
$\Delta_{\text{sol}}H$	43(13)	0,282	5,552		1,0	297,55 – 317,45	209	-0,017	Hubert et al. [1995]
$\Delta_{\text{sol}}H$	8(1)	0,475	2,038		1,0	332,35	129	$-6,69 \cdot 10^{-3}$	Hubert et al. [1997]
$\Delta_{\text{sol}}H$	29(3)	0,050	3,003		1,0	287,80 – 352,10	215	-0,022	Marliacy et al. [2002]
	954(117)	0,0009	5,552			272,27 – 383,14			

Φ : osmotischer Koeffizient aus isopiesterischer Messung (iso), direkter Dampfdruckmessung (dd), hygrometrischer Methode (HM) oder Messung der Gefrierpunktserniedrigung (gp), EMK: Elektrodenpotential aus EMK Messung, $\Delta_{\text{dil}}H$: Verdünnungswärme, ΦC_p : scheinbare molare Wärmekapazität, ΦC_p^o : scheinbare molare Wärmekapazität bei höchstgradiger Verdünnung, C_p : Wärmekapazität, $\Delta_{\text{sol}}H$: integrale Lösungsenthalpie von $\text{Na}_2\text{SO}_4(\text{cr})$ in Wasser. ^a Anzahl der Messungen. Die Zahl in Klammern ist die Anzahl der nicht verwendeten Messungen. ^b Na_2SO_4 Molalität; ^d Gewicht der Residuen in der Regression; ^e mittlerer quadratischer Fehler des Modells; ^f modifizierter mittlerer systematischer Fehler (Gleichung 4.8); ° Umrechnung der Molarität auf Molalität mit den in Söhnel und Novotný [1985] angegebenen Dichten.

modynamischer Daten für das System Na₂SO₄ – H₂O von Rard et al. [2000] ausgewählt sind.

Abbildung 5.21 zeigt die Differenzen zwischen modellierten und experimentell bestimmten osmotischen Koeffizienten. Mit Ausnahme geringer systematischer Abweichungen der aus den Messungen der Gefrierpunktserniedrigung von Indelli [1953] bestimmten osmotischen Koeffizienten und der isopiastischen Messungen bei 288,15 K [Childs und Platford, 1971], belegt die Verteilung der Residuen eine sehr gute Anpassung des PSC-Modells an die Meßdaten. Da im Gegensatz hierzu bei Einbeziehung der EDG Messungen von Tang und Munkelwitz [1994] und Chan et al. [1997] für übersättigte Lösungen deutliche systematische Abweichungen über den gesamten Konzentrationsbereich auftreten, wird auf eine Ausdehnung des Gültigkeitsbereichs des Modells auf übersättigte Lösungen verzichtet.

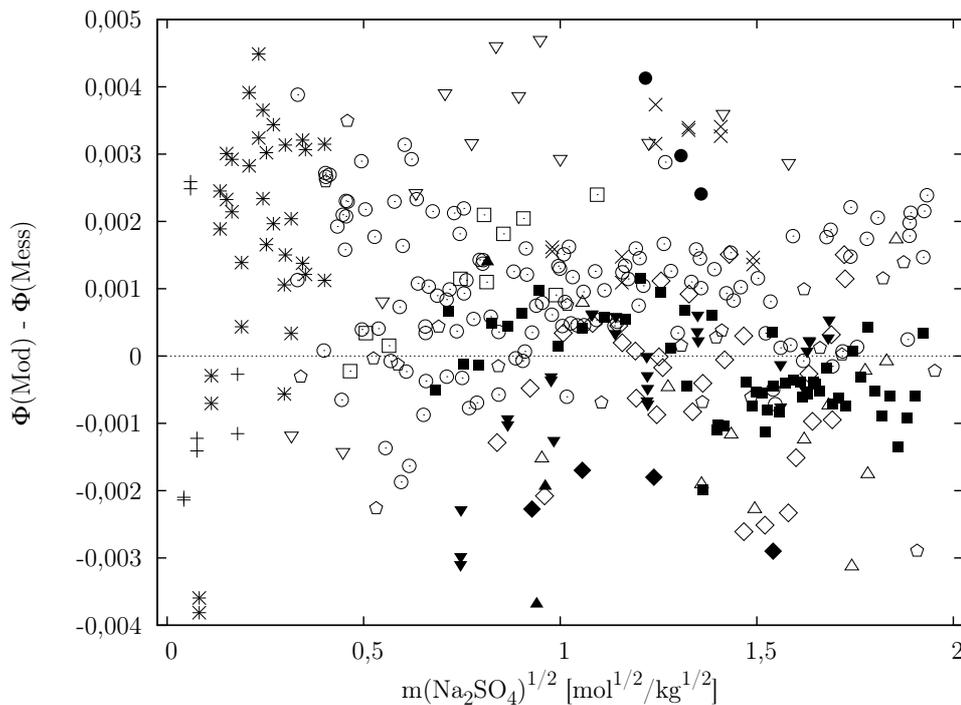


Abbildung 5.21: Residuen des osmotischen Koeffizienten in Abhängigkeit von der Quadratwurzel der Na₂SO₄ Molalität: + Randall und Scott [1927], × Gibson und Adams [1933], * Indelli [1953], ◆ Wu et al. [1968], ◊ Platford [1968], △ Humphries et al. [1968], ▽ Childs und Platford [1971], ◇ Moore et al. [1972], ▲ Platford [1973], □ Downes und Pitzer [1976], ■ Rard und Miller [1981b], ● Filippov et al. [1985], ▼ Holmberg [1968], ○ Rard et al. [2000].

Rard et al. [2000] empfehlen in ihrer Auswertung der für wässriges Natriumsulfat zur Verfügung stehenden EMK Messungen die Verwendung der Resultate von Shibata und Murata [1931] (Zelle A) und Harned und Hecker

[1934] (Zelle E). Die Messungen des Elektrodenpotentials der Zelle A von Rondinini et al. [1988] weisen verglichen mit denjenigen von Shibata und Murata [1931] eine größere Streuung auf, sind aber intern konsistent [Rard et al., 2000]. Im Gegensatz zur Arbeit von Rard et al. werden die Ergebnisse von Rondinini et al. hier verwendet, da sie Aktivitätskoeffizienten über einen weiten Temperaturbereich bei niedrigen Molalitäten liefern.

$$\begin{aligned} & \text{Pt}|\text{Na}_x\text{Hg}_{1-x}|\text{Na}_2\text{SO}_4(\text{aq}, m)|\text{Hg}_2\text{SO}_4|\text{Hg}|\text{Pt} && \text{(Zelle A)} \\ & E = E^\circ + \frac{RT}{F} \ln a(\text{Na}, x, \text{Hg}) - \frac{RT}{2F} \ln a(\text{Na}_2\text{SO}_4) \\ & = E^{\circ'} - \frac{RT}{2F} \ln a(\text{Na}_2\text{SO}_4) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} & \text{Pb}_x\text{Hg}_{1-x}(\text{2 Phasen})|\text{PbSO}_4(\text{cr})|\text{Na}_2\text{SO}_4(\text{aq}, m)|\text{Na}_x\text{Hg}_{1-x}'(\text{l})| \\ & \text{Na}_2\text{SO}_4(\text{aq}, m_r)|\text{PbSO}_4(\text{cr})|\text{Pb}_x\text{Hg}_{1-x}(\text{2 Phasen}) && \text{(Zelle E)} \\ & E = \frac{RT}{2F} (\ln a(\text{Na}_2\text{SO}_4) - \ln a_r(\text{Na}_2\text{SO}_4)) \end{aligned}$$

In den obigen Beziehungen für die Elektrodenpotentiale der Zellen A bzw. E ist x der molare Anteil von Natrium in flüssigem Amalgam, $a(\text{Na}, x, \text{Hg})$ die Aktivität von Natrium in flüssigem Amalgam,

$$a(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 4m_{\text{Na}_2\text{SO}_4}^3 \gamma_{\pm, \text{Na}_2\text{SO}_4}^3$$

die Aktivität von $\text{Na}_2\text{SO}_4(\text{aq})$ und $a_r(\text{Na}_2\text{SO}_4)$ die Aktivität in einer Referenzlösung der Molalität $0,05 \text{ mol kg}^{-1}$. Die Werte für $E^{\circ'}$ bei verschiedenen Temperaturen und molaren Anteilen x werden in der Regression simultan mit den Modellparametern bestimmt. Abbildung 5.22 zeigt Residuen der Elektrodenpotentiale.

Hubert et al. [1995; 1997] und Marliacy et al. [2002] stellen Messungen der integralen Lösungswärme von $\text{Na}_2\text{SO}_4(\text{cr})$ in Wasser über einen ausgedehnten Konzentrations- und Temperaturbereich zur Verfügung (siehe Tabelle 5.12). Gardner et al. [1969] haben Messungen der integralen Lösungswärme bei niedrigen Konzentrationen über den Temperaturbereich von 273,96 bis 368,15 K durchgeführt. Diese Daten werden über den Ansatz

$$\Delta_{\text{sol}}H^\circ = r_1 + r_2(T - T_o) + r_3(T - T_o)^2 \quad (5.10)$$

für die integrale Lösungswärme von Natriumsulfat bei höchstgradiger Verdünnung in die Regression einbezogen. Der bei der Referenztemperatur $T_o = 298,15 \text{ K}$ erhaltene Wert für $\Delta_{\text{sol}}H^\circ$ von -2217 J mol^{-1} ist im Betrag

niedriger als die Ergebnisse von Gardner et al. [1969] bzw. Marliacy et al. [2002], die bei $-2\,435$ bzw. $-2\,410\text{ J mol}^{-1}$ liegen. Die Abbildungen 5.23 und 5.24 zeigen die Resultate der Anpassung des PSC-Modells an Meßwerte der Verdünnungswärme und integralen Lösungsenthalpie.

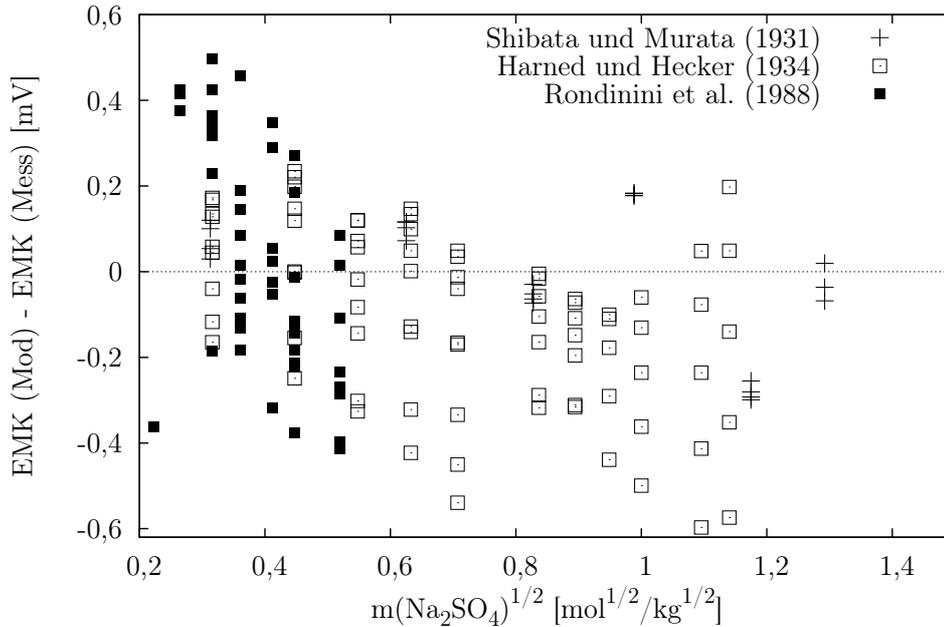


Abbildung 5.22: Residuen von Elektrodenpotentialen der Zellen A [Shibata und Murata, 1931, Rondinini et al., 1988] und E [Harned und Hecker, 1934] in Abhängigkeit von der Quadratwurzel der Na₂SO₄ Molalität.

Magalhães et al. [2002] haben die Wärmekapazität wässriger Natriumsulfatlösungen bei 298,15 K über den Konzentrationsbereich von 0,01 bis 1,8871 mol kg⁻¹ gemessen. Die Ergebnisse dieser Arbeit konnten von Rard et al. [2000] noch nicht verwendet werden. Die Temperaturabhängigkeit der scheinbaren molaren Wärmekapazität bei höchstgradiger Verdünnung ΦC_p° wird über den Ansatz

$$\Phi C_p^\circ = s_1 + s_2(T - T_o) + s_3(T - T_o)^2 + s_4 \frac{T - T_o}{T - T_{r2}} \quad (5.11)$$

mit den Referenztemperaturen $T_o = 298,15\text{ K}$ und $T_{r2} = 225\text{ K}$ parametrisiert. In Tabelle 5.13 sind die Parameter s_1 bis s_4 aufgeführt, deren Werte simultan mit den anderen Modellparametern durch die Regression bestimmt werden. Den Empfehlungen von Rard et al. [2000] folgend wird der Wert von $\Phi C_p^\circ(298,15\text{ K})$ bei $-193,7\text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$ festgehalten. In Abbildung 5.25

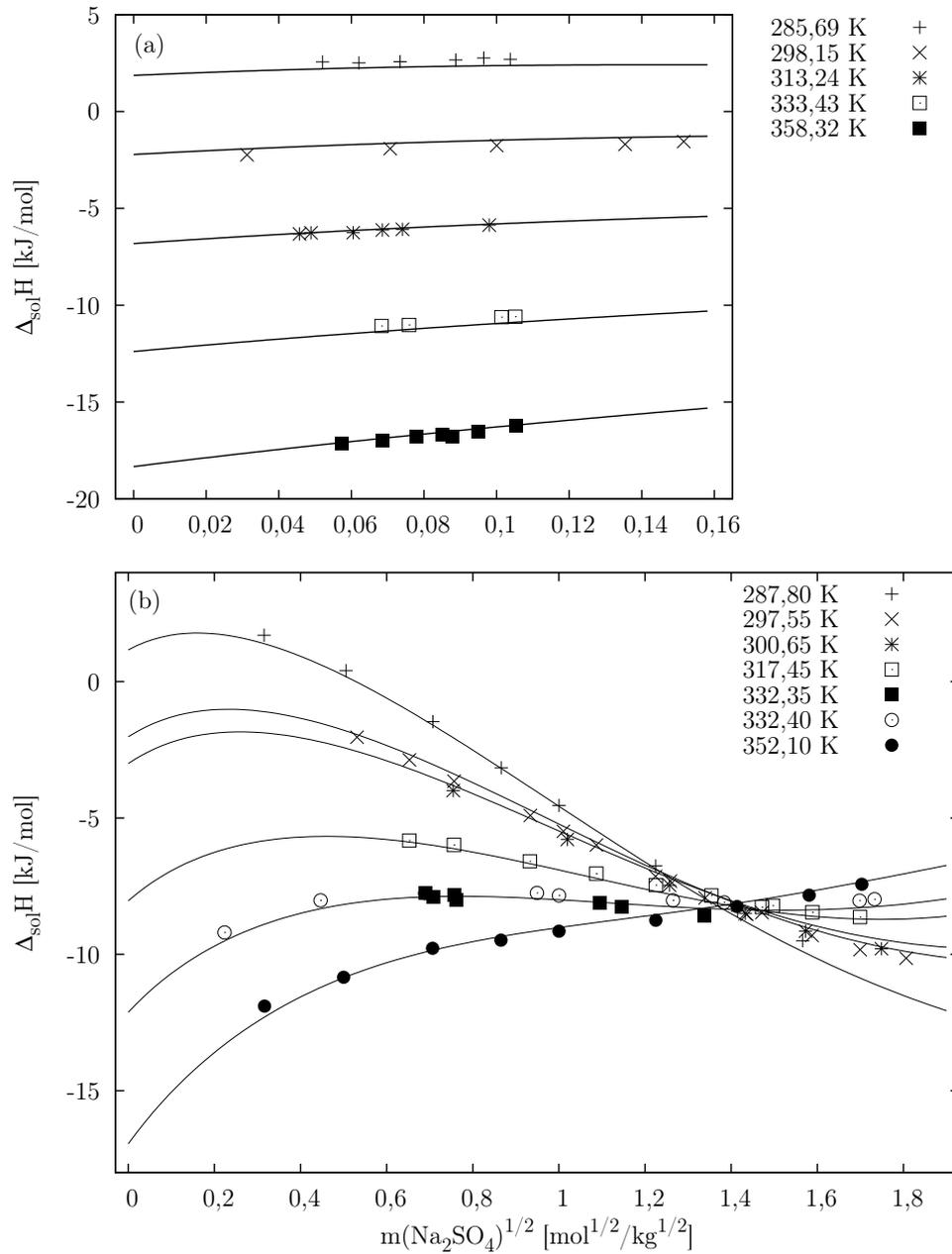


Abbildung 5.23: Integrale Lösungswärme von $\text{Na}_2\text{SO}_4(\text{cr})$ in Wasser in Abhängigkeit von der Quadratwurzel der Na_2SO_4 Molalität. Die Linien entsprechen den Berechnungen mit dem in der vorliegenden Arbeit parametrisierten Modell. (a) Messungen von Gardner et al. [1969] bei verschiedenen Temperaturen. (b) Resultate von Hubert et al. [1995] (x, *, □), Hubert et al. [1997] (■) und Marliacy et al. [2002] (+, ○, ●)

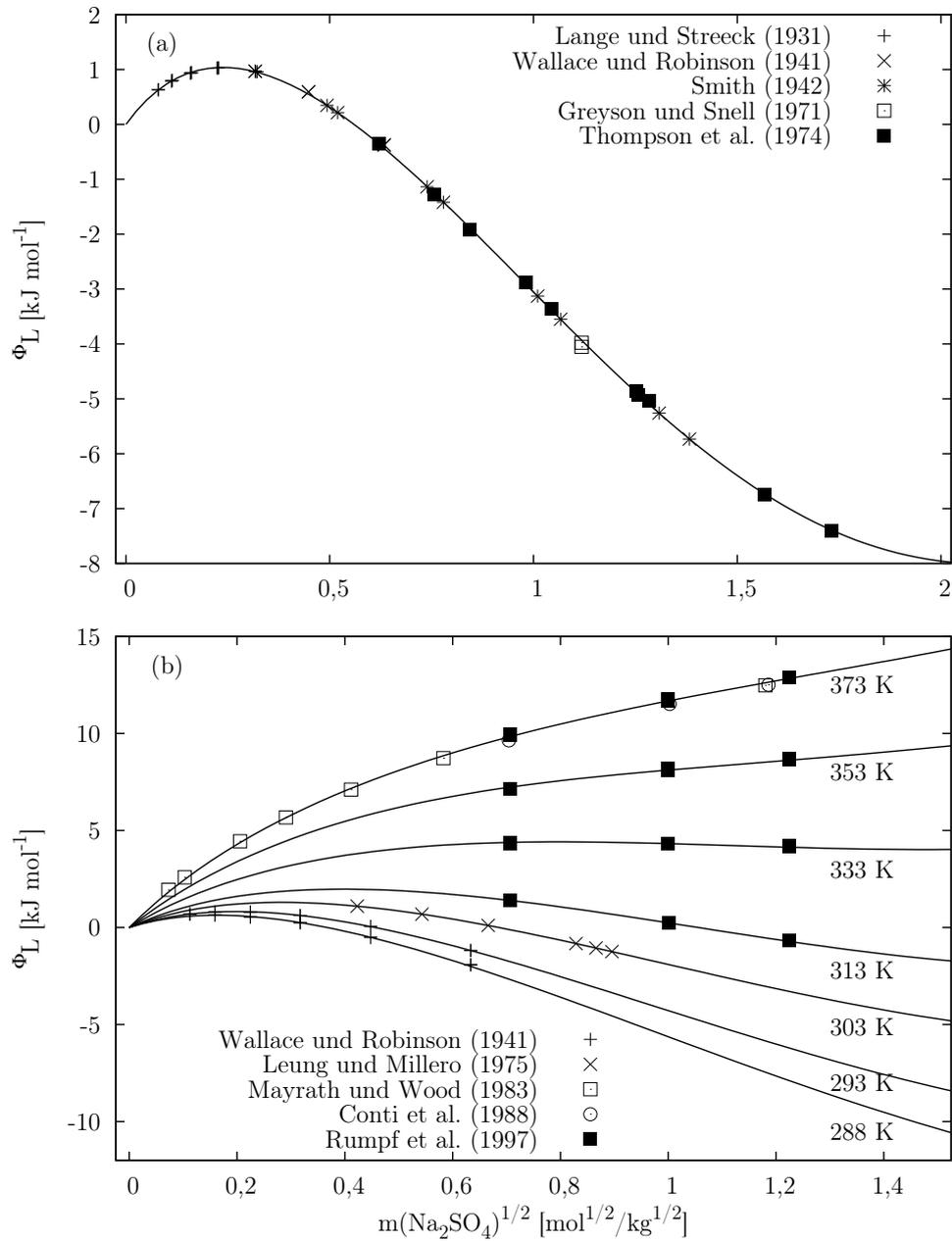


Abbildung 5.24: Scheinbare relative molare Enthalpie von wässrigem Natriumsulfat in Abhängigkeit von der Quadratwurzel der Na₂SO₄ Molalität. Die Linien entsprechen den Berechnungen mit dem in der vorliegenden Arbeit parametrisierten Modell. (a) bei 298,15 K; (b) bei verschiedenen anderen in der Abbildung angegebenen Temperaturen.

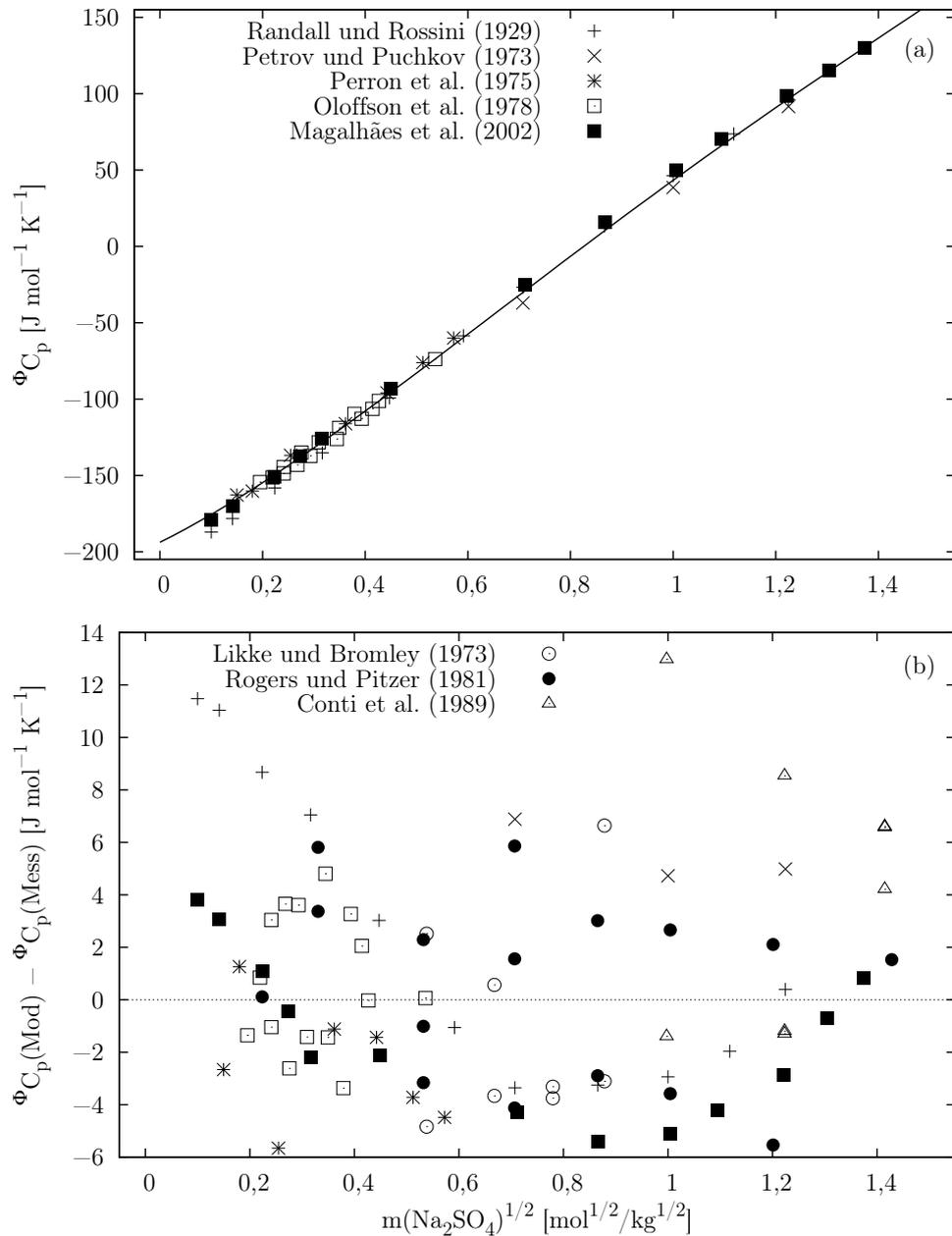


Abbildung 5.25: Scheinbare molare Wärmekapazität von $\text{Na}_2\text{SO}_4(\text{aq})$ in Abhängigkeit von der Quadratwurzel der Na_2SO_4 Molalität. (a) bei 298,15 K. Die Linien entsprechen den Berechnungen mit dem in der vorliegenden Arbeit parametrisierten Modell. (b) Differenzen zwischen modellierten und experimentell bestimmten scheinbaren molaren Wärmekapazitäten.

ist die scheinbare molare Wärmekapazität von Na₂SO₄(aq) zusammen mit den Residuen ihrer in die Regression einbezogenen Messungen dargestellt.

Die Gleichgewichtskonstante der Reaktion



wird durch Anpassung von Gleichung 3.1 an die mit dem vorliegenden PSC-Modell berechneten Löslichkeitsprodukte für die in Silcock [1979] tabellierten Löslichkeiten bestimmt. Dabei wird für die Reaktionsenthalpie $\Delta_r H^\circ$ der Reaktion 5.12 bei 298,15 K der Wert -2430 J mol^{-1} [Wagman et al., 1982] gewählt. Für die Wärmekapazitätsänderung der Reaktion wird bei 298,15 K der Wert $-347,29 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ erhalten, der dem Betrag nach ca. 7% oberhalb des aus den Angaben in Wagman et al. [1982] abgeleiteten Werts liegt. Bei Verwendung der in Clegg et al. [1998a] angegebenen Gleichgewichtskonstante zusammen mit den aus den Angaben in Wagman et al. [1982] abgeleiteten Werten für die Enthalpie- und Wärmekapazitätsänderung bei 298,15 K ist das Modell in der Lage die in Silcock [1979] angegebenen Löslichkeiten von Na₂SO₄·10H₂O(cr) in wässrigem Natriumsulfat hinreichend genau zu repräsentieren. Abbildung 5.26 zeigt Löslichkeiten von Eis, kristallinem Natriumsulfat und Natriumsulfatdekahydrat in Na₂SO₄(aq).

Tabelle 5.13: Modellparameter für das System Na₂SO₄ – H₂O ^a

	p_1 ^b	p_2	p_3	p_4	p_6	p_8
$B_{\text{Na},\text{SO}_4}$	38,472 3	2 650,31	-157,541	4,707 60	123 124	-19 077,8
$U_{\text{Na},\text{SO}_4}$	-19,373 6	10 100,5	-598,546	17,742 5	468 105	-63 494,6
$V_{\text{Na},\text{SO}_4}$	8,502 22	-6 700,69	396,592	-11,731 9	-310 736	42 478,4
$W_{\text{Na},\text{SO}_4}$	-10,652 7	4 310,16	-255,741	7,598 91	199 619	-26 729,2
	r_1	r_2	r_3			
$\Delta_{\text{sol}}H^\circ$ ^c	-2 217,12	-317,532	0.825249			
	s_1	s_2	s_3	s_4		
ΦC_p° ^c	-193,7	-14,924 3	0.0828965	1494.68		

^a Der Parameter $\alpha_{\text{Na},\text{SO}_4}$ hat den Wert 13. ^b Zur Bedeutung der Parameter p_1 bis p_8 siehe Gleichung 2.18. Die Referenztemperaturen T_o bzw. T_r sind 298,15 bzw. 215 K. ^c Die Berechnung der integralen Lösungswärme $\Delta_{\text{sol}}H^\circ$ bzw. Wärmekapazität bei höchstgradiger Verdünnung ΦC_p° erfolgt über die Gleichungen 5.10 bzw. 5.11.

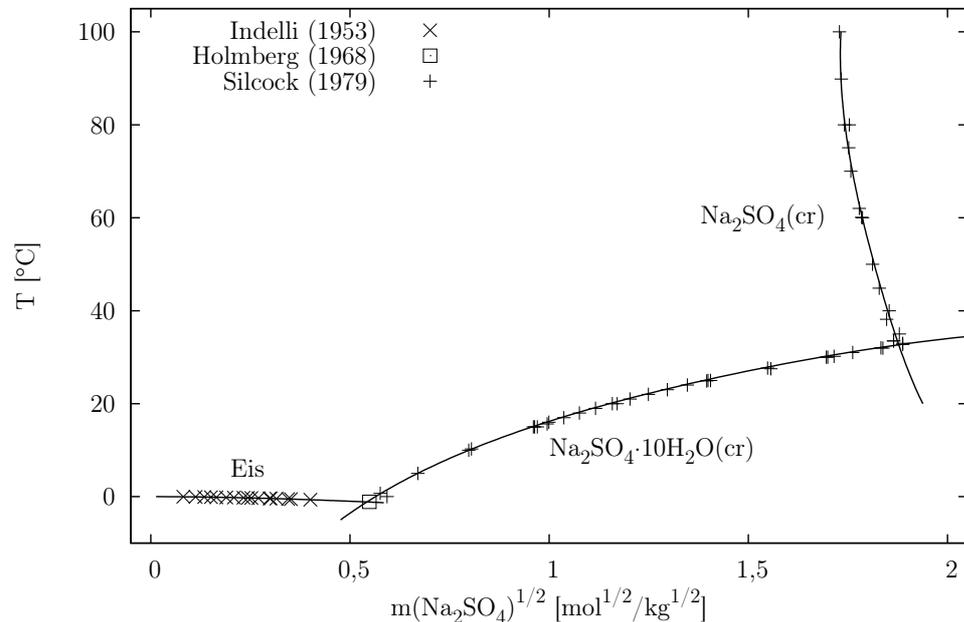


Abbildung 5.26: Löslichkeiten von Eis, $\text{Na}_2\text{SO}_4(\text{cr})$ und $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}(\text{cr})$ in wässrigem Natriumsulfat. Die Linien entsprechen den Berechnungen mit dem in der vorliegenden Arbeit parametrisierten Modell.

5.7 $\text{NaNO}_3 - \text{H}_2\text{O}$

Archer [2000] hat das um einen vierten Parameter erweiterte [Archer, 1991] Ionenwechselwirkungsmodell von Pitzer [1991] verwendet um die thermodynamischen Eigenschaften von wässrigem Natriumnitrat im Temperaturbereich von 236 bis 425 K bis zur jeweiligen Sättigungskonzentration zu beschreiben. Die Auswahl der hier zur Parametrisierung des PSC-Modells für $\text{NaNO}_3(\text{aq})$ verwendeten Meßdaten richtet sich für Temperaturen unterhalb von 373,15[K] im wesentlichen nach Tabelle 3 in Archer [2000] und ist in Tabelle 5.14 wiedergegeben. Zusätzlich zu den von Archer verwendeten Daten werden hier Messungen der Wasseraktivität mit der hygrometrischen Methode [El Guendouzi und Dinane, 2000] und die EDG Messungen von Tang und Munkelwitz [1994] bei 298,15 K einbezogen. Die Verwendung der EDG Messungen verhindert einen starken Anstieg des osmotischen Koeffizienten jenseits der Sättigungskonzentration von $\text{NaNO}_3(\text{cr})$, den das PSC-Modell ohne Verwendung dieser Daten zeigt.

Die Abbildungen 5.27 bzw. 5.28 zeigen die gemessenen und modellierten osmotischen Koeffizienten von wässrigem Natriumnitrat bzw. ihre Residuen. Die in Wu und Hamer [1980] angegebenen osmotischen Koeffizienten

Tabelle 5.14: Messungen thermodynamischer Eigenschaften wässriger NaNO₃ Lösungen

	N_{mess}^a	m_{min}^b	m_{max}^b	c	Gewicht ^d	T [K]	m.q.F. ^e	Verzerrung ^f	
$\Phi(\text{gp})$	6(0)	2,450	7,352	^g	1,0	255,69 – 266,48	$6,31 \cdot 10^{-3}$	$7,20 \cdot 10^{-3}$	Rodebush [1918]
$\Phi(\text{gp})$	33(10)	0,0008	1,677		^h	298,15	$4,72 \cdot 10^{-3}$	$-3,55 \cdot 10^{-3}$	Scatchard und Jones [1932]
$\Phi(\text{gp})$	33(10)	0,0008	1,677	^g	^h	268,36 – 273,15	$5,66 \cdot 10^{-3}$	$-4,55 \cdot 10^{-3}$	Scatchard und Jones [1932]
$\Phi(\text{iso})$	49(0)	0,105	6,025	KCl	1,0	298,15	$2,79 \cdot 10^{-3}$	$-1,55 \cdot 10^{-3}$	Robinson [1935]
$\Phi(\text{dd})$	18(14)	0,100	10,83	ⁱ	1,0	298,15	$2,59 \cdot 10^{-3}$	$-2,49 \cdot 10^{-3}$	Pearce und Hopson [1937]
$\Phi(\text{dd})$	10(1)	1,000	10,00	ⁱ	1,0	298,15	$2,78 \cdot 10^{-3}$	$-2,51 \cdot 10^{-3}$	Kangro und Groeneveld [1962]
$\Phi(\text{dd})$	9(1)	1,000	9,000	ⁱ	1,0	293,15	$1,02 \cdot 10^{-3}$	$-1,07 \cdot 10^{-3}$	Kangro und Groeneveld [1962]
$\Phi(\text{iso})$	6(0)	3,102	5,980	NaCl ^j	1,0	298,15	$3,02 \cdot 10^{-3}$	$-1,68 \cdot 10^{-3}$	Kirgintsev und Luk'yanov [1964]
$\Phi(\text{iso})$	25(0)	0,916	9,889	NaCl ^j	1,0	298,15	$2,55 \cdot 10^{-3}$	$1,93 \cdot 10^{-3}$	Kirgintsev und Luk'yanov [1965]
$\Phi(\text{dd})$	100(38)	0,300	17,00		0,1	274,15 – 348,15	$8,89 \cdot 10^{-3}$	$-3,00 \cdot 10^{-3}$	Shpigel' und Mishchenko [1967]
$\Phi(\text{gp})$	5(0)	2,214	7,188	^g	1,0	255,70 – 267,15	$6,89 \cdot 10^{-3}$	$-2,80 \cdot 10^{-3}$	Holmberg [1968]
$\Phi(\text{iso})$	13(0)	0,757	6,164	NaCl ^k	1,0	298,15	$2,15 \cdot 10^{-3}$	$1,51 \cdot 10^{-3}$	Bezboruah et al. [1970]
$\Phi(\text{iso})$	9(4)	1,014	15,99	CaCl ₂ ^j	1,0	373,45	$2,75 \cdot 10^{-3}$	$-3,75 \cdot 10^{-4}$	Voigt et al. [1990]
$\Phi(\text{EDG})$	58(4)	4,330	339	^l	^m	298,15	$8,20 \cdot 10^{-3}$	$-4,76 \cdot 10^{-5}$	Tang und Munkelwitz [1994]
$\Phi(\text{HM})$	9(2)	0,100	6,000		1,0	298,15	$3,60 \cdot 10^{-3}$	$-1,51 \cdot 10^{-3}$	El Guendouzi und Dinane [2000]
γ_{\pm}	7(0)	0,0005	0,020		1,0	298,15	$9,90 \cdot 10^{-4}$	$9,02 \cdot 10^{-4}$	Harned und Shropshire [1958]
γ_{\pm}	12(1)	0,0010	3,000	ⁿ	1,0	298,15	$2,84 \cdot 10^{-3}$	$-1,93 \cdot 10^{-3}$	Rabinovich und Titov [1975]
γ_{\pm}	15(7)	0,100	3,500	ⁿ	0,5	298,15	$2,65 \cdot 10^{-3}$	$1,53 \cdot 10^{-3}$	Marcos-Arroyo et al. [1996]
$\Delta_{\text{sol}}H$	48(28)	0,011	13,03	^o	1,0	274,15 – 323,15	185	$5,39 \cdot 10^{-3}$	Mishchenko und Shpigel' [1967]
$\Delta_{\text{sol}}H$	6(0)	10,14	12,50		1,0	291,15	136	$2,45 \cdot 10^{-4}$	Khrenova et al. [1970b]
$\Delta_{\text{sol}}H$	17(0)	2,000	12,50		1,0	298,15	349	0,023	Khrenova et al. [1970a]
$\Delta_{\text{sol}}H$	5(0)	0,0066	0,026		1,0	298,15	254	-0,012	Pekárek et al. [1990]

Fortsetzung auf der nächsten Seite

^a Anzahl der Messungen. Die Zahl in Klammern ist die Anzahl der nicht verwendeten Messungen. ^b NaNO₃ Molalität; ^c Bezugsstandard bei isopiestic Messungen; ^d Gewicht der Residuen in der Regression; ^e mittlerer quadratischer Fehler des Modells; ^f modifizierter mittlerer systematischer Fehler (Gleichung 4.8); ^g Bestimmung der osmotischen Koeffizienten bei der Gefrierpunktstemperatur mit der in Abschnitt 3.1 beschriebenen Methode. ^h $w = 1$ für $m_{\text{NaNO}_3} < 0,19565 \text{ mol kg}^{-1}$, $w = 0,5$ für $0,19565 \text{ mol kg}^{-1} \leq m_{\text{NaNO}_3} \leq 0,57485 \text{ mol kg}^{-1}$, $w = 0$ für $m_{\text{NaNO}_3} > 0,57485 \text{ mol kg}^{-1}$; ⁱ Korrektur des nicht-idealen Verhaltens der Gasphase nach Gleichung 4.2. ^j Die isopiestic Molalitäten sind nicht angegeben. ^k Die isopiestic Molalitäten sind nur für drei Messungen angegeben. ^l Die Meßwerte sind Tabelle 1 in Chan et al. [1997] entnommen. ^m $w = 0,1$ für $m_{\text{NaNO}_3} < 10 \text{ mol kg}^{-1}$, $w = 0,5$ für $m_{\text{NaNO}_3} \geq 10 \text{ mol kg}^{-1}$; ⁿ Berechnung von mittleren Aktivitätskoeffizienten aus den angegebenen Aktivitätskoeffizienten von Na⁺(aq) und NO₃⁻(aq). ^o Verwendung der Messungen bei 298,15 K.

Tabelle 5.14: Fortsetzung

	N_{mess}^a	m_{min}^b	m_{max}^b	Gewicht ^d	T [K]	m.q.F. ^e	Verzerrung ^f	
$\Delta_{\text{dif}}H$	39(0)	0,495	10,38	1,0	298,15	150	$-3,11 \cdot 10^{-3}$	Pekárek et al. [1990]
$\Delta_{\text{dil}}H$	19(3)	0,370	7,401	1,0	291,15	40,4	$-5,07 \cdot 10^{-3}$	Stählberg [1914]
$\Delta_{\text{dil}}H$	7(1)	0,0040	0,333	1,0	291,16 – 291,38	21,0	0,28	Naudé [1928]
$\Delta_{\text{dil}}H$	26(0)	0,0063	0,100	1,0	298,15	9,19	$4,02 \cdot 10^{-3}$	Lange und Robinson [1930]
$\Delta_{\text{dil}}H$	2(0)	2,500	2,500	1,0	298,15	17,1	$2,27 \cdot 10^{-3}$	Greyson und Snell [1971]
$\Delta_{\text{dil}}H$	4(2)	0,555	9,251	1,0	291,15	10,7	-0,012	Thomsen [1883]
C_p	9(0)	0,995	5,994	1,0	298,15	1,76	0,022	Epikhin und Stakhanova [1967]
C_p	24(2)	0,624	10,95	1,0	298,15 – 373,15	6,20	0,060	Puchkov et al. [1973]
C_p	2(0)	0,500	1,000	1,0	298,15	3,35	0,26	Petrov und Puchkov [1973]
ΦC_p	6(0)	0,049	0,167	1,0	298,15	0,97	0,045	Enea et al. [1977]
ΦC_p	34(0)	0,027	2,116	1,0	298,15	2,01	0,46	Roux et al. [1978]
ΦC_p	144(12)	0,100	10,02	0,5	234,00 – 285,00	36,9	0,22	Carter und Archer [2000]
sol	7(0)	8,615	19,01	1,0	273,45 – 363,40	$4,01 \cdot 10^{-2}$	$1,01 \cdot 10^{-3}$	Earl of Berkeley [1904]
sol	4(0)	8,975	20,70	1,0	278,15 – 373,15	$4,92 \cdot 10^{-2}$	$-1,44 \cdot 10^{-3}$	Reinders [1915]
sol	19(0)	7,717	20,64	1,0	262,55 – 373,15	$6,28 \cdot 10^{-2}$	$1,42 \cdot 10^{-3}$	Chrétien [1929]
sol	7(0)	8,623	20,64	1,0	273,15 – 373,15	0,24	$4,26 \cdot 10^{-3}$	Cornec und Krombach [1929]
sol	7(0)	7,333	10,86	1,0	255,65 – 303,15	0,39	-0,017	Sphunt [1940]
sol	3(0)	9,432	11,30	1,0	283,15 – 303,15	$5,97 \cdot 10^{-3}$	$-1,66 \cdot 10^{-4}$	Zhravlev et al. [1963]
sol	10(0)	7,188	14,60	1,0	255,70 – 333,15	0,12	$2,40 \cdot 10^{-3}$	Holmberg [1968]
sol	2(0)	10,35	10,82	1,0	293,15 – 298,15	$5,05 \cdot 10^{-3}$	$-2,47 \cdot 10^{-4}$	Plekhotkin und Bobrovskaya [1970]
sol	2(0)	13,37	16,47	1,0	323,15 – 348,15	0,33	-0,010	Kol'ba et al. [1980]
sol	3(0)	10,40	12,30	1,0	293,15 – 313,15	0,56	-0,022	Korin und Soifer [1996]
	873(140)	0,0005	339		234,00 – 373,45			

Φ : osmotischer Koeffizient aus isopiesterischer Messung (iso), hygrometrischer Methode (HM), Messung der Gefrierpunktserniedrigung (gp), des elektrodynamischen Gleichgewichts (EDG) oder direkter Dampfdruckmessung (dd), γ_{\pm} : mittlerer Aktivitätskoeffizient von NaNO_3 , $\Delta_{\text{sol}}H$: integrale Lösungsenthalpie von $\text{NaNO}_3(\text{cr})$ in Wasser, $\Delta_{\text{dif}}H$: differentielle Lösungsenthalpie (siehe Text), $\Delta_{\text{dil}}H$: Verdünnungswärme, ΦC_p : scheinbare molare Wärmekapazität, C_p : Wärmekapazität, sol: Löslichkeit von $\text{NaNO}_3(\text{cr})$ in $\text{NaNO}_3(\text{aq})$. ^a Anzahl der Messungen. Die Zahl in Klammern ist die Anzahl der nicht verwendeten Messungen. ^b NaNO_3 Molalität; ^d Gewicht der Residuen in der Regression; ^e mittlerer quadratischer Fehler des Modells; ^f modifizierter mittlerer systematischer Fehler (Gleichung 4.8)

bei 298,15 K und mit dem Modell von Archer [2000] berechnete kalorimetrische Größen werden zur Transformation der von Scatchard und Jones experimentell bestimmten osmotischen Koeffizienten am Gefrierpunkt über Gleichung 4.1 auf 298,15 K genutzt.

Abbildung 5.29 zeigt Residuen der Verdünnungswärme für das in der vorliegenden Arbeit parametrisierte PSC-Modell und das Modell von Archer [2000]. Während sich das Muster der Residuen unterhalb der NaNO₃ Konzentration von ca. 1 mol kg⁻¹ stark ähnelt, weichen die von Archer [2000] modellierten Verdünnungsenthalpien oberhalb dieser Konzentration stärker von den Meßwerten ab.

Pekárek et al. [1990] haben die Lösungswärme von NaNO₃(cr) in einer wässrigen Natriumnitratlösung experimentell bestimmt. Diese Messungen sind eine Approximation der differentiellen Lösungswärme $\Delta_{dif}H$, die über die Beziehung

$$\Delta_{dif}H \approx \Delta_{sol}H^\circ + \frac{m_e \Phi L(m_e) - m_s \Phi L(m_s)}{m_e - m_s}$$

in die Regression einbezogen werden. Dabei ist m_e die resultierende Molalität, wenn kristallines Natriumnitrat in einer Natriumnitratlösung der Molalität m_s gelöst wird. Die exakte differentielle Lösungswärme, die durch

$$\Delta_{dif}H = \frac{\partial}{\partial m}(m\Delta_{sol}H)$$

gegeben ist [Pekárek et al., 1990], kann über die Beziehung

$$\Delta_{dif}H = \Delta_{sol}H^\circ - \frac{L_1}{M_1 m} + \Phi L,$$

die sich aus den Gleichungen 4.5 und 2.10 ableiten läßt, bestimmt werden. In Abbildung 5.30 ist die von Pekárek et al. [1990] näherungsweise gemessene differentielle Lösungswärme und die modellierte exakte differentielle Lösungswärme zusammen mit der experimentellen und modellierten integralen Lösungswärme dargestellt. Die integrale Lösungswärme bei höchstgradiger Verdünnung $\Delta_{sol}H^\circ$ wird mit dem linearen Ansatz

$$\Delta_{sol}H^\circ = r_1 + r_2(T - T_o) \quad (5.13)$$

beschrieben. Der Wert dieser Größe von 20 235 J mol⁻¹ bei 298,15 K weicht nur unwesentlich von dem Wert 20 213 J mol⁻¹ ab, der von Archer [2000] bestimmt wurde.

Carter und Archer [2000] haben die Wärmekapazität von wässrigem Natriumnitrat für Konzentrationen von 0,1 bis 10 mol kg⁻¹ bei Temperaturen zwischen 236 und 285 K gemessen. Aus diesen Messungen wurden von

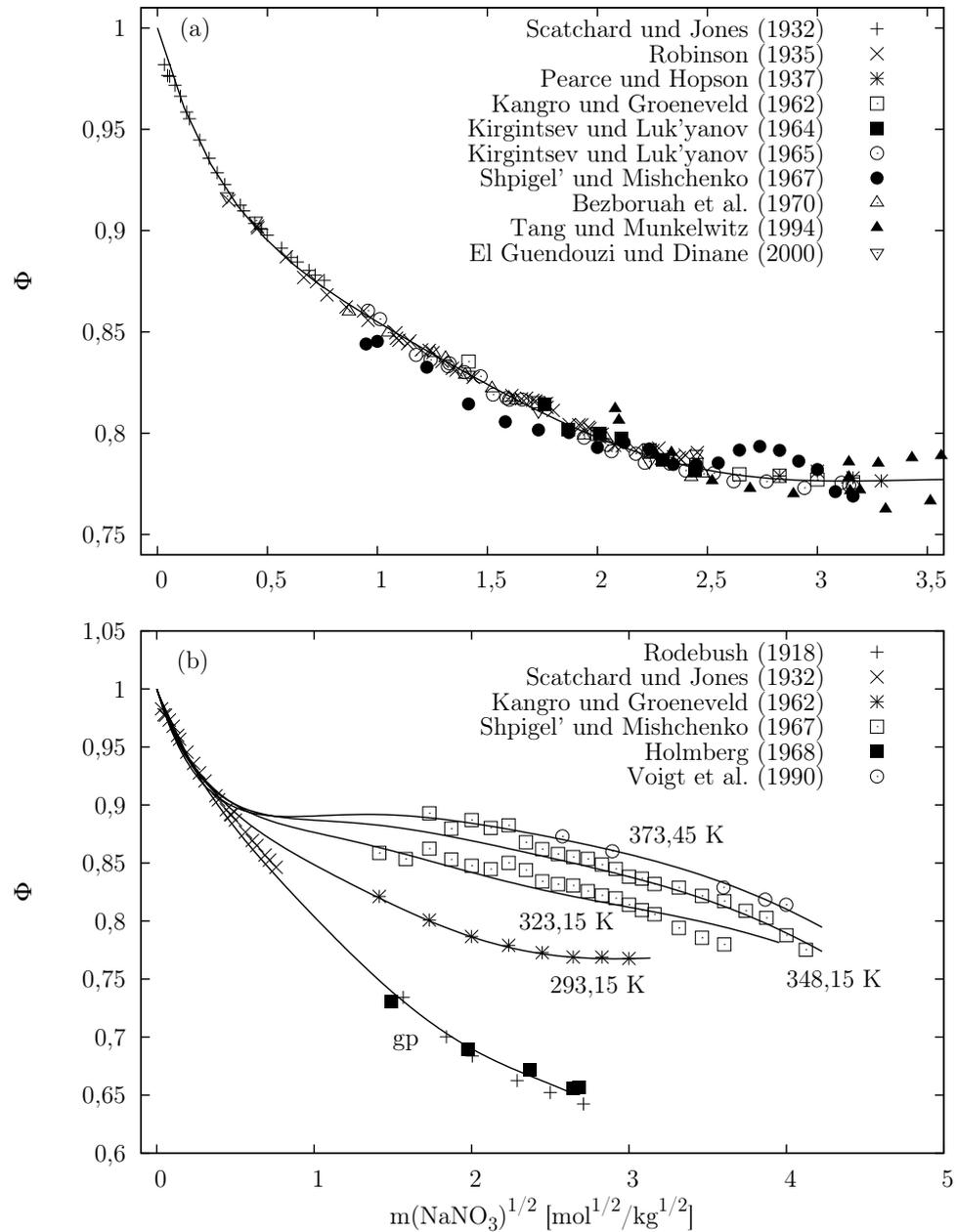


Abbildung 5.27: Osmotischer Koeffizient von wässrigen NaNO_3 Lösungen in Abhängigkeit von der Quadratwurzel der NaNO_3 Molalität. Die Linien entsprechen den Berechnungen mit dem in der vorliegenden Arbeit parametrisierten Modell. (a) Für 298,15 K; (b) für die in der Abbildung angegebenen Temperaturen und an den Gefrierpunkten (gp).

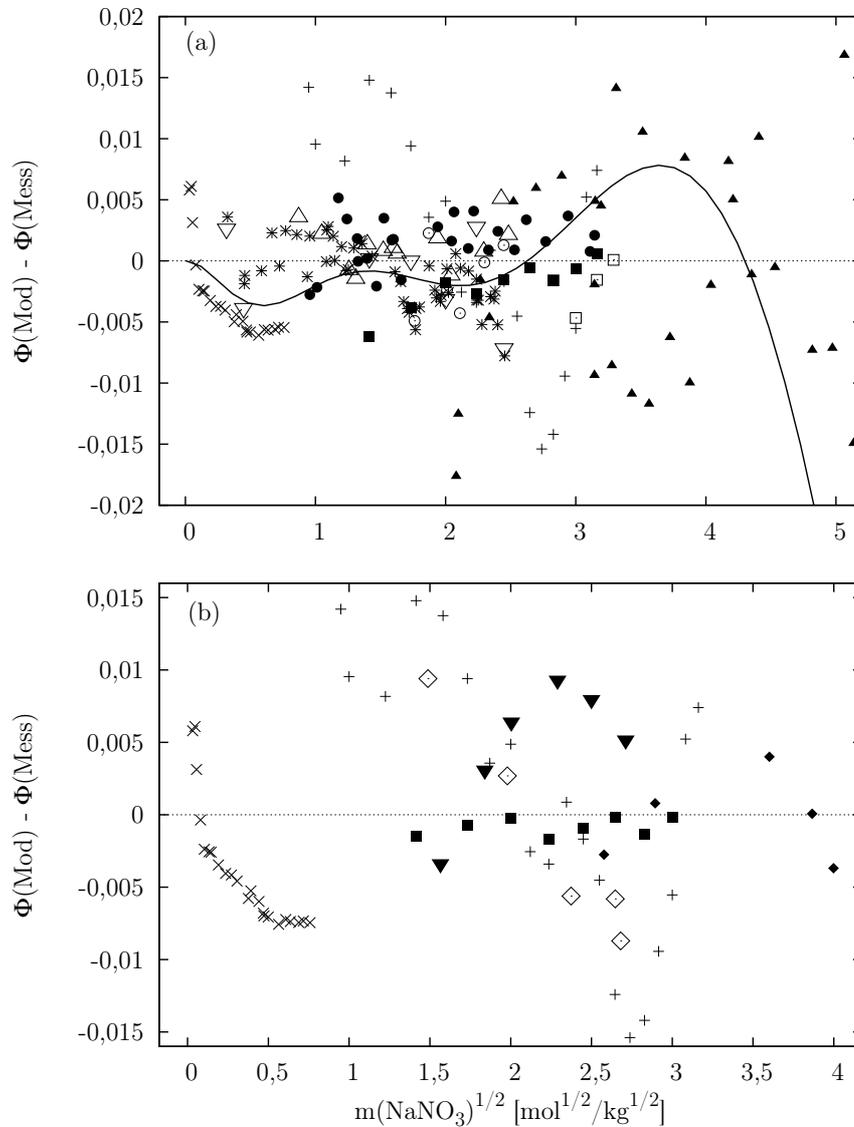


Abbildung 5.28: Differenzen zwischen modellierten und gemessenen osmotischen Koeffizienten von NaNO₃ – H₂O Lösungen in Abhängigkeit von der Quadratwurzel der NaNO₃ Molalität. (a) für 298,15 K. Die Linie entspricht den Differenzen zwischen den in der vorliegenden Arbeit berechneten osmotischen Koeffizienten und den Resultaten des Modells von Archer [2000]. (b) für andere Temperaturen. × Scatchard und Jones [1932], * Robinson [1935], ◻ Pearce und Hopson [1937], ■ Kangro und Groeneveld [1962], ⊙ Kirgintsev und Luk'yanov [1964], ● Kirgintsev und Luk'yanov [1965], + Shpigel' und Mishchenko [1967], △ Bezboruah et al. [1970], ▲ Tang und Munkelwitz [1994], ▽ El Guendouzi und Dinane [2000], ▼ Rodebush [1918], ◇ Holmberg [1968], ◇ Voigt et al. [1990]

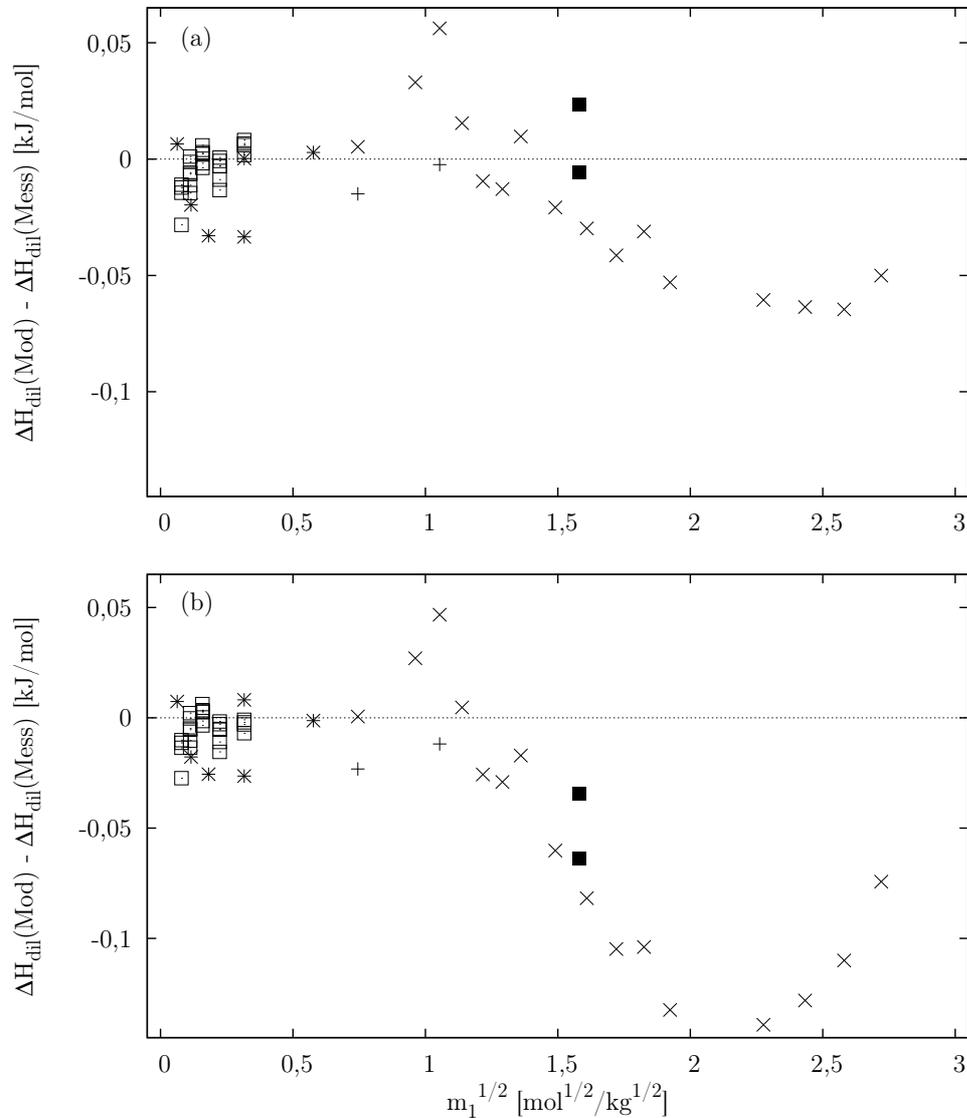


Abbildung 5.29: Differenzen zwischen modellierten und experimentell bestimmten Verdünnungsenthalpien von wässrigem Natriumnitrat in Abhängigkeit von der Quadratwurzel der NaNO_3 Molalität vor dem Verdünnungsprozeß. (a) Für das in der vorliegenden Arbeit parametrisierte PSC-Modell; (b) für das Modell von Archer [2000]. Die Symbole in (a) und (b) entsprechen den Messungen von Thomsen [1883] (+), Stählberg [1914] (×), Naudé [1928] (*), Lange und Robinson [1930] (□) und Greyson und Snell [1971] (■).

Carter und Archer unter Verwendung der von Archer und Carter [2000] bestimmten Wärmekapazitäten von H₂O scheinbare molare Wärmekapazitäten von NaNO₃(aq) berechnet. Diese scheinbaren molaren Wärmekapazitäten können direkt in der Regression verwendet werden, da der Berechnung der Wärmekapazität von Wasser auch in dieser Arbeit die Messungen von Archer und Carter [2000] zugrunde liegen (siehe Abschnitt 3.1). Die Temperaturabhängigkeit der scheinbaren molaren Wärmekapazität von NaNO₃(aq) bei höchstgradiger Verdünnung ΦC_p° wird über den Ansatz

$$\Phi C_p^\circ = s_1 + s_2(T - T_o) + s_3(T - T_o)^2 + s_4(T - T_o)^3 + s_5 \frac{T - T_o}{T - T_{r2}} \quad (5.14)$$

mit den Referenztemperaturen $T_o = 298,15 \text{ K}$ und $T_{r2} = 215 \text{ K}$ parametrisiert. In Tabelle 5.15 sind die Parameter s_1 bis s_5 aufgeführt, deren Werte

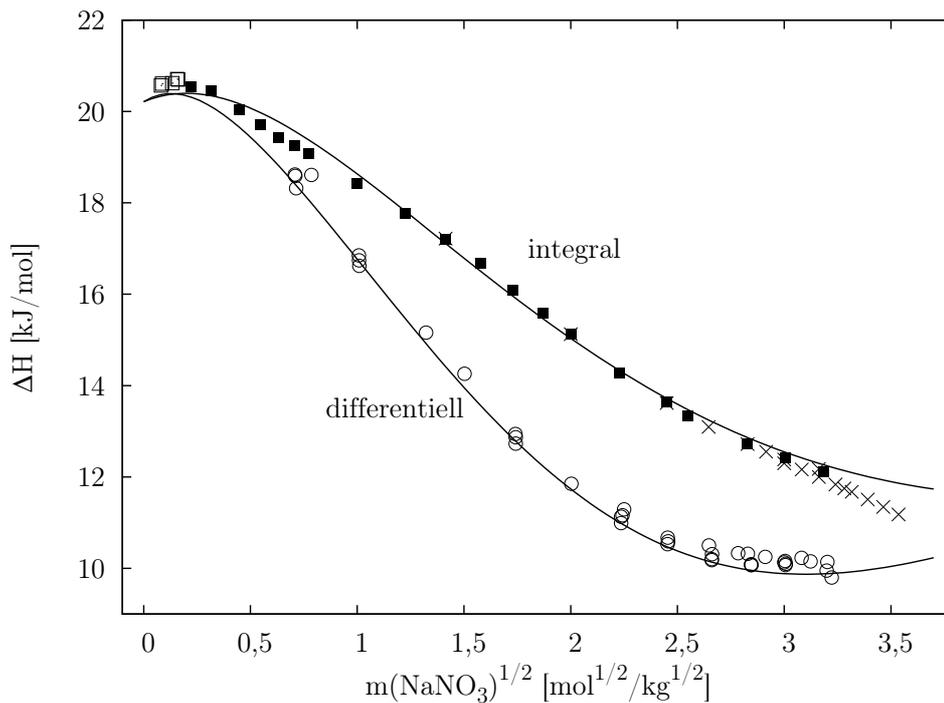


Abbildung 5.30: Integrale und differentielle Lösungsenthalpie von NaNO₃(cr) in Abhängigkeit von der Quadratwurzel der NaNO₃ Molalität bei 298,15 K. Die Messungen von Pekárek et al. [1990] (○) sind eine Approximation der differentiellen Lösungswärme (siehe Text). Modellierte integrale und exakte differentielle Lösungsenthalpien werden durch die Linien repräsentiert. Die Symbole entsprechen den Messungen der integralen Lösungswärme von Mishchenko und Shpigel' [1967] (■), Khranova et al. [1970a] (×) und Pekárek et al. [1990] (□).

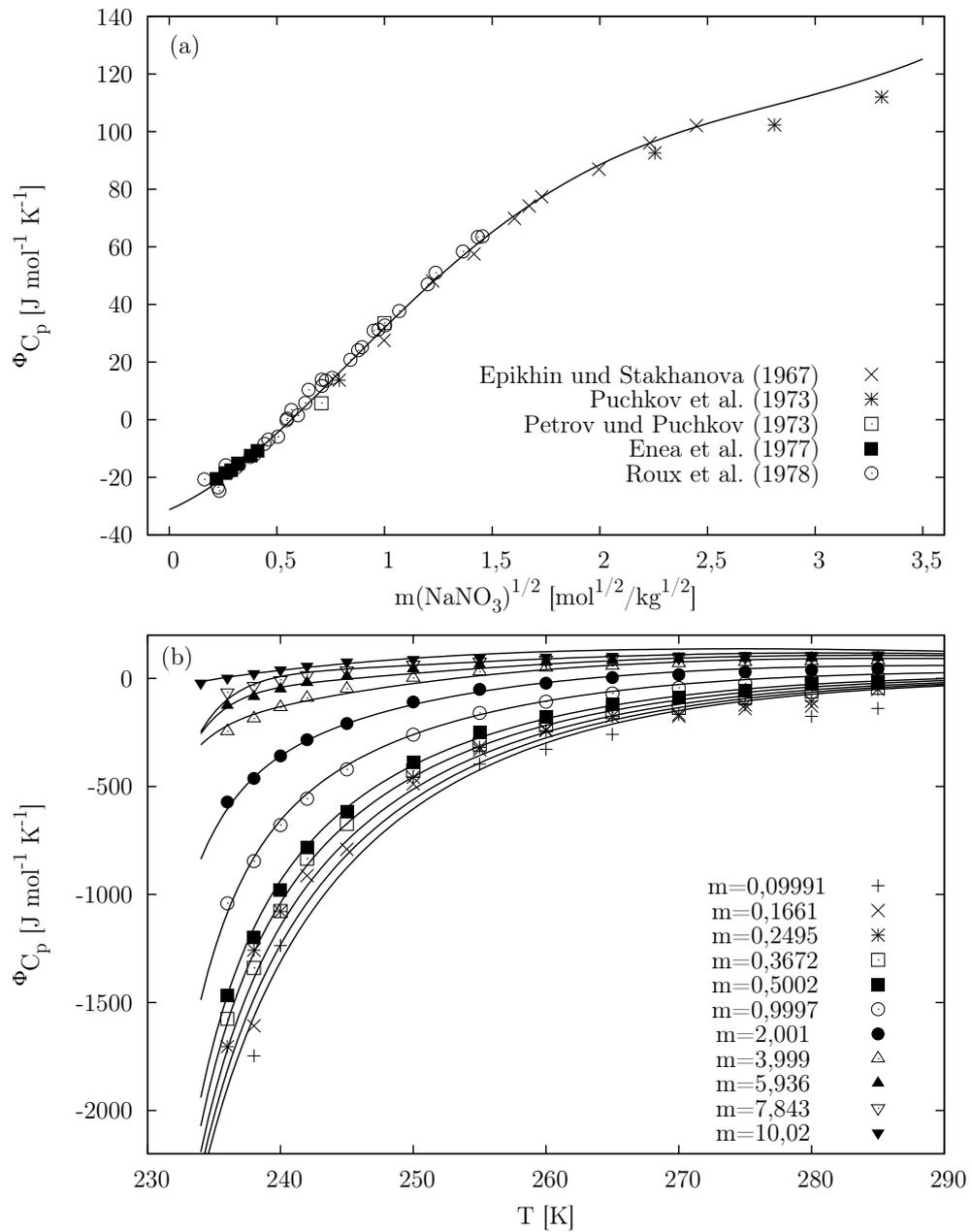


Abbildung 5.31: Wärmekapazität von $\text{NaNO}_3(\text{aq})$. (a) In Abhängigkeit von der Quadratwurzel der NaNO_3 Molalität bei 298,15 K; (b) Messungen von Carter und Archer [2000] für verschiedene NaNO_3 Molalitäten in Abhängigkeit von der Temperatur. Die Linien in (a) und (b) entsprechen den Berechnungen mit dem in der vorliegenden Arbeit parametrisierten Modell.

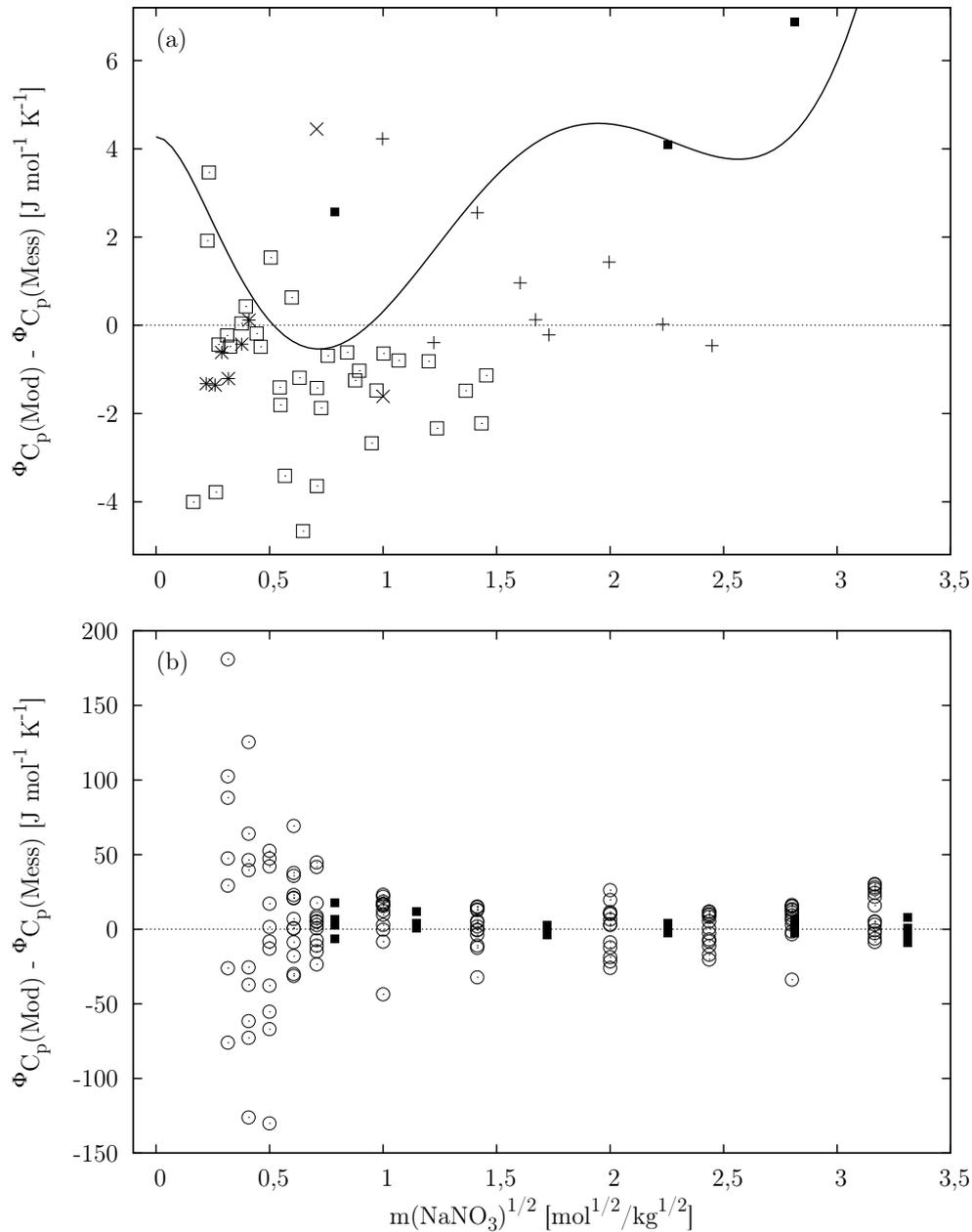


Abbildung 5.32: Residuen der Wärmekapazitätsmessungen von NaNO₃(aq) in Abhängigkeit von der Quadratwurzel der NaNO₃ Molalität. (a) Bei 298,15 K. Die Linie entspricht der Differenz zwischen dem in der vorliegenden Arbeit parametrisierten PSC-Modell und dem Modell von Archer [2000]. (b) Bei von 298,15 K abweichenden Temperaturen. Symbole in (a) und (b): + Epikhin und Stakhanova [1967], ■ Puchkov et al. [1973], × Petrov und Puchkov [1973], * Enea et al. [1977], □ Roux et al. [1978], ⊙ Carter und Archer [2000].

simultan mit den anderen Modellparametern bestimmt werden. Der erhaltene Wert für ${}^{\Phi}C_p^{\circ}$ bei 298,15 K von $-31,2 \text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$ liegt leicht oberhalb des Ergebnisses von Archer [2000] ($-35,4 \text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$), stimmt aber besser mit den Resultaten von Roux et al. [1978] bzw. Enea et al. [1977] überein, die bei $-30,15$ bzw. $-28,9 \text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$ liegen. Abbildung 5.31 bzw. 5.32 zeigt die Wärmekapazität von $\text{NaNO}_3(\text{aq})$ bzw. die Residuen ihrer Messungen.

Die Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstante der Reaktion



wird durch Anpassung der Modellgleichungen an Meßwerte der Löslichkeit von $\text{NaNO}_3(\text{cr})$ simultan mit den anderen Modellparametern bestimmt. Die Regression liefert in guter Übereinstimmung mit dem Ergebnis von Archer [2000], das bei $12,29 \text{ mol}^2 \text{ kg}^{-2}$ liegt, den Wert $12,13 \text{ mol}^2 \text{ kg}^{-2}$ für die Gleich-

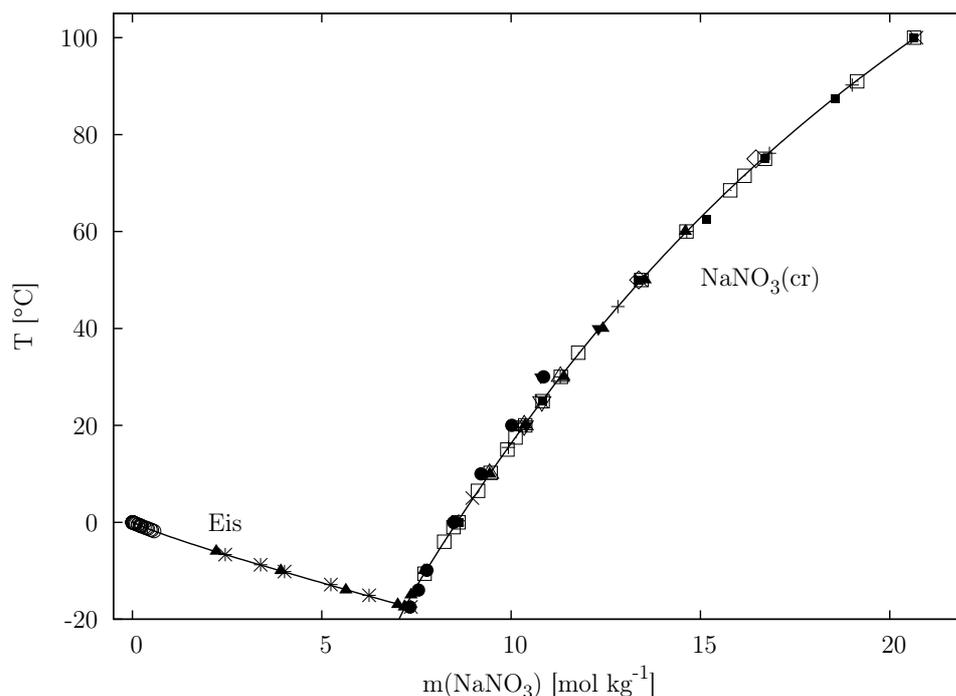


Abbildung 5.33: Löslichkeiten von $\text{NaNO}_3(\text{cr})$ und Eis in $\text{NaNO}_3(\text{aq})$. Die Linien entsprechen den mit dem in der vorliegenden Arbeit parametrisierten Modell berechneten Sättigungskurven. Messungen: + Earl of Berkeley [1904], \times Reinders [1915], * Rodebush [1918], \square Chrétien [1929], \blacksquare Cornec und Krombach [1929], \odot Scatchard und Jones [1932], \bullet Sphunt [1940], \triangle Zhuravlev et al. [1963], \blacktriangle Holmberg [1968], ∇ Plekhotkin und Bobrovskaya [1970], \diamond Kol'ba et al. [1980], \blacktriangledown Korin und Soifer [1996].

gewichtskonstante bei 298,15 K. Die erhaltene Reaktionsenthalpie $\Delta_r H^\circ$ der Reaktion 5.15 bei 298,15 K ist mit $20\,350\text{ J mol}^{-1}$ ebenfalls gut mit dem Referenzwert von $20\,370\text{ J mol}^{-1}$ [Wagman et al., 1982] vergleichbar, während das Ergebnis für die Wärmekapazitätsänderung $\Delta_r C_p$ bei 298,15 K, das bei $-162\text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$ liegt, stärker vom Referenzwert ($-133\text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$ [Wagman et al., 1982]) abweicht. Abbildung 5.33 bzw. 5.34 zeigt die Löslichkeit von NaNO₃(cr) und Eis in NaNO₃(aq) bzw. den osmotischen Koeffizienten bei Sättigung bezüglich NaNO₃(cr).

Tabelle 5.15 listet die Werte der Aktivitätsparameter sowie die zur Berechnung der integralen Lösungsenthalpie bzw. scheinbaren molaren Wärmekapazität bei höchstgradiger Verdünnung erforderlichen Konstanten auf.

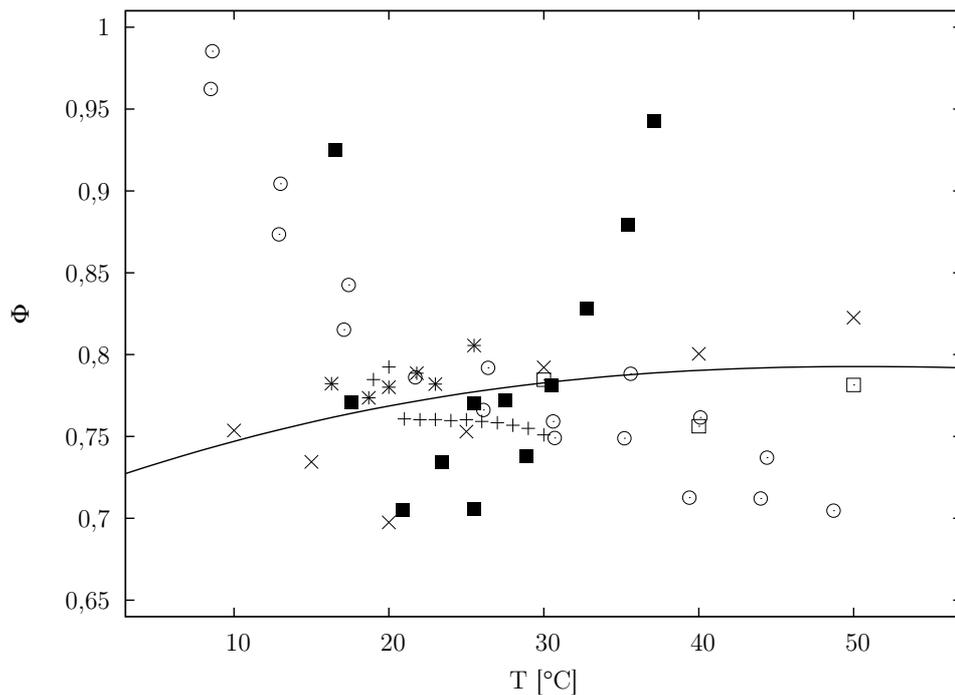


Abbildung 5.34: Osmotischer Koeffizient von NaNO₃(aq) bei Sättigung bezüglich NaNO₃(cr) in Abhängigkeit von der Temperatur. Die Linie entspricht der Berechnung mit dem in der vorliegenden Arbeit parametrisierten Modell. Die Symbole entsprechen folgenden direkten Dampfdruckmessungen: + Edgar und Swan [1922], × Adams und Merz [1929], * Diesnis [1937], □ Carr und Harris [1949], ■ Apelblat [1993], ○ Apelblat und Korin [1998].

Tabelle 5.15: Modellparameter für NaNO₃ – H₂O Lösungen ^a

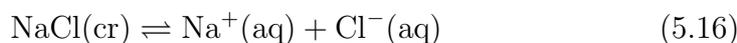
	p_1 ^b	p_2	p_3	p_4	p_5	p_8	p_9	p_{10}
$B_{\text{Na},\text{NO}_3}$	22,398 1	22,714 1	-2,489 05	0,141 184	-0,000 307 712	8 136,03	-13 505,9	3 801,11
$B_{\text{Na},\text{NO}_3}^1$	-14,498 7	-	-	-	-	-	-	-
$U_{\text{Na},\text{NO}_3}$	0,348 567	63,388 1	-9,023 86	0,666 362	-0,002 149 18	18 278,9	-19 521,4	4 871,50
$V_{\text{Na},\text{NO}_3}$	-2,175 31	-42,158 8	5,865 59	-0,422 689	0,001 314 58	-12 555,3	13 919,5	-3 531,65
$W_{\text{Na},\text{NO}_3}$	0,410 584	25,575 2	-3,660 23	0,272 325	-0,000 886 132	7 394,62	-7 956,71	1 986,13
	r_1	r_2						
$\Delta_{\text{sol}}H^\circ$ ^c	20 234,5	-81,096 2						
	s_1	s_2	s_3	s_4	s_5			
ΦC_p° ^c	-31,235 8	-11,417 5	0,109 233	-0,006 203 31	1108,12			

^a Die Parameter $\alpha_{\text{Na},\text{NO}_3}$ bzw. $\alpha_{\text{Na},\text{NO}_3}^1$ haben die Werte 5 bzw. 13. ^b Zur Bedeutung der Parameter p_1 bis p_{10} siehe Gleichung 2.18. Die Referenztemperaturen T_o bzw. T_r sind 298,15 bzw. 210 K. ^c Die Berechnung der integralen Lösungswärme $\Delta_{\text{sol}}H^\circ$ bzw. scheinbaren Wärmekapazität bei höchstgradiger Verdünnung ΦC_p° erfolgt über die Gleichungen 5.13 bzw. 5.14.

5.8 NaCl – H₂O

Archer [1992] hat die thermodynamischen Eigenschaften des Systems NaCl – H₂O mit einer um einen vierten Parameter erweiterten Form des Ionenwechselwirkungsmodells von Pitzer [Pitzer, 1991] für 0 bis ca. 6 mol kg⁻¹ bei Temperaturen zwischen ca. 250 bis 600 K und Druckverhältnissen vom Dampfdruck der Lösung bis 100 MPa beschrieben. Dieses Modell wurde später von Archer und Carter [2000] um Messungen der Wärmekapazität von NaCl(aq) in kaltem stabilem und unterkühltem Zustand erweitert. Aufgrund der sehr großen Menge für wässrige NaCl Lösungen zur Verfügung stehender Messungen thermodynamischer Eigenschaften wird hier auf eine direkte Anpassung des PSC-Modells an diese Meßdaten verzichtet. Statt dessen wird das PSC-Modell an jeweils 960 Werte des osmotischen Koeffizienten, des mittleren Aktivitätskoeffizienten, der scheinbaren relativen molaren Enthalpie und der scheinbaren molaren Wärmekapazität von NaCl(aq) angepaßt, die mit Hilfe des Modells von Archer und Carter [2000] für NaCl Konzentrationen zwischen 0 und 6,1 mol kg⁻¹ und Temperaturen zwischen 245 und 373,15 K bei Standarddruck (101 325 Pa) berechnet werden. Die Abbildungen 5.35 bis 5.38 zeigen die Resultate dieser Anpassung zusammen mit den Abweichungen der modellierten thermodynamischen Eigenschaften von den Berechnungen mit dem Modell von Archer und Carter [2000]. Für den osmotischen Koeffizienten, den mittleren Aktivitätskoeffizienten und die scheinbare relative molare Enthalpie sind die Abweichungen zwischen den beiden Modellen zufriedenstellend. Daß die Abweichungen für die scheinbare molare Wärmekapazität bei höheren Molalitäten vergleichsweise groß sind, ist nicht besonders relevant, da der Schwerpunkt dieser Arbeit auf der Bestimmung von Aktivitätskoeffizienten liegt.

Zur Bestimmung der Gleichgewichtskonstanten der Reaktionen



werden mit dem hier parametrisierten PSC-Modell berechnete Löslichkeitsprodukte an die in Silcock [1979] tabellierten Löslichkeitsmessungen von NaCl(cr) und NaCl·2H₂O(cr) angepaßt. Abbildung 5.39 zeigt das Resultat der Anpassung.

Modellparameter für NaCl – H₂O Lösungen sind in Tabelle 5.16 aufgeführt.

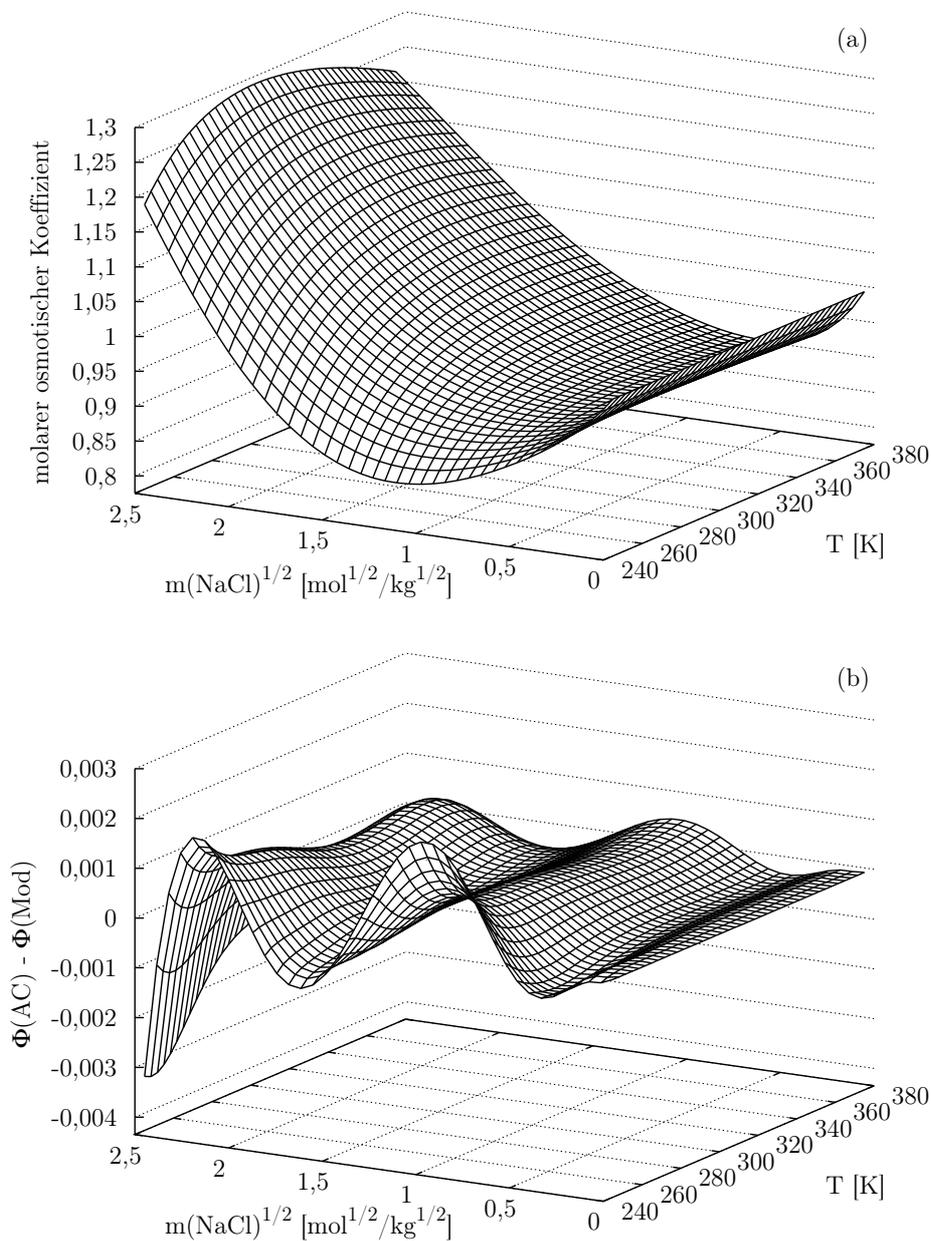


Abbildung 5.35: Osmotischer Koeffizient von wässrigen Natriumchlorid Lösungen in Abhängigkeit von der Quadratwurzel der NaCl Molalität und der Temperatur. (a) Berechnungen mit dem in der vorliegenden Arbeit parametrisierten Modell. (b) Differenzen zwischen dem mit dem Modell von Archer und Carter [2000] und dem hier berechneten osmotischen Koeffizienten.

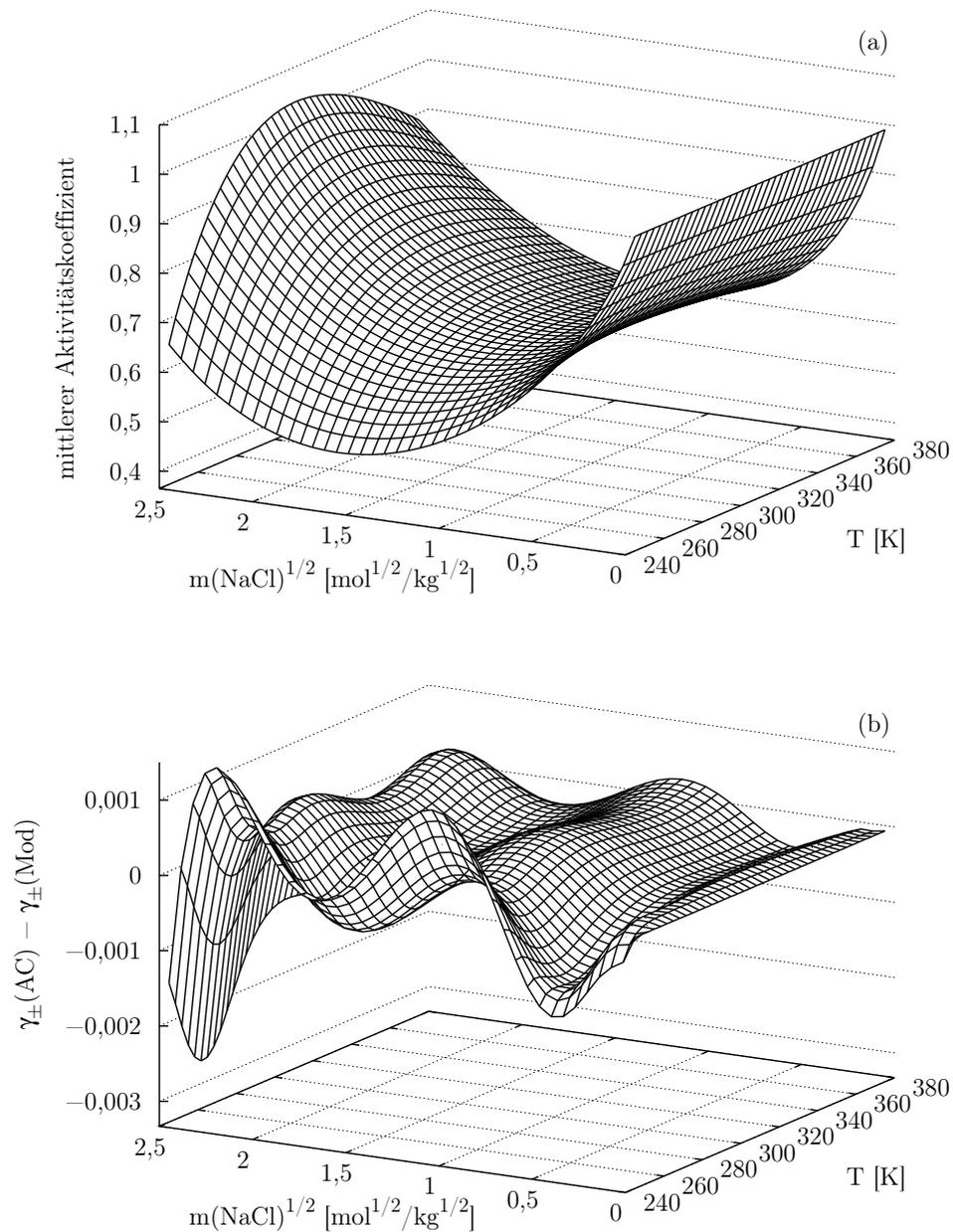


Abbildung 5.36: Mittlerer Aktivitätskoeffizient von NaCl in wässrigem Natriumchlorid in Abhängigkeit von der Quadratwurzel der NaCl Molalität und der Temperatur. (a) Berechnungen mit dem in der vorliegenden Arbeit parametrisierten Modell. (b) Differenzen zwischen dem mit dem Modell von Archer und Carter [2000] und dem hier berechneten mittleren Aktivitätskoeffizienten.

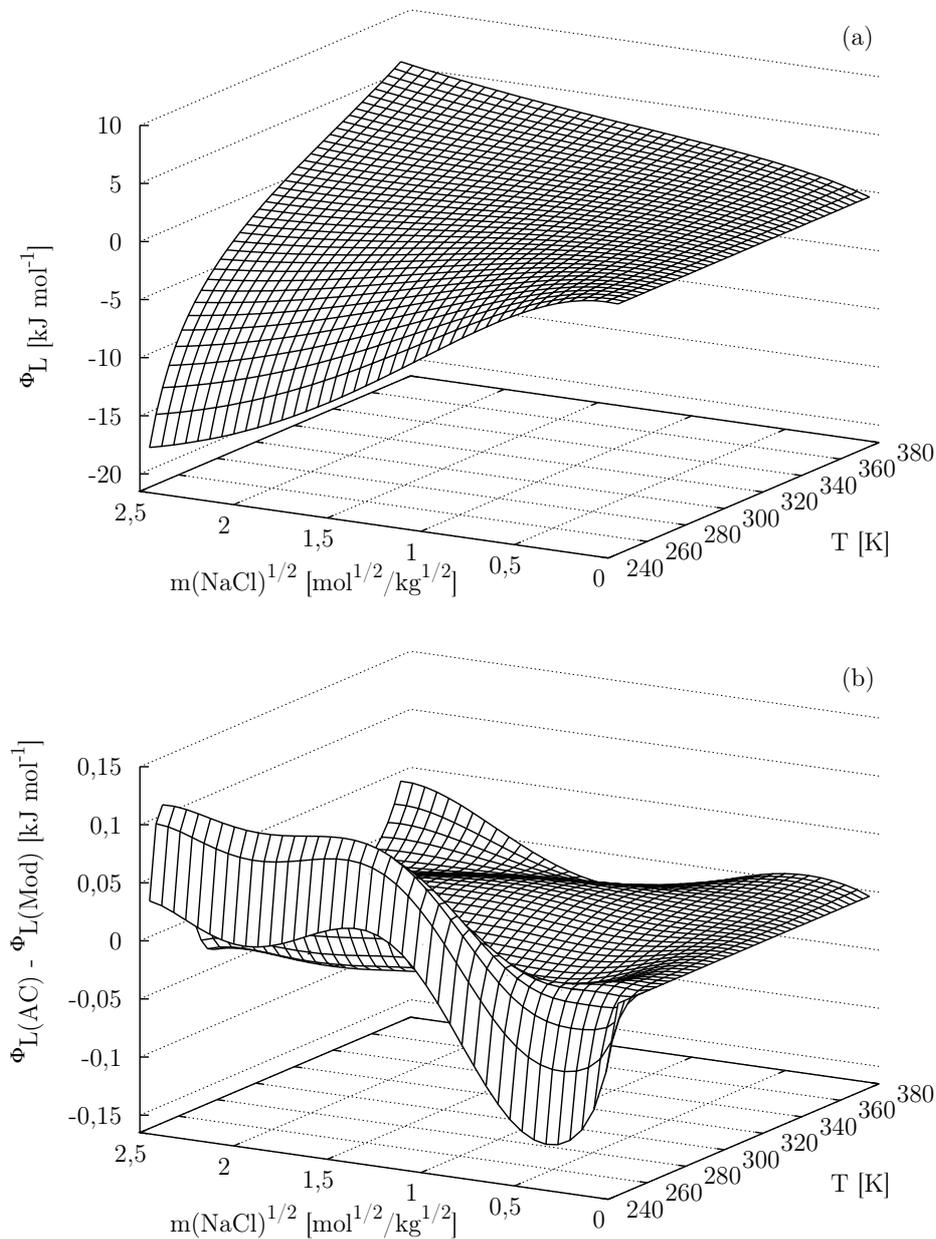


Abbildung 5.37: Scheinbare relative molare Enthalpie von wässrigem Natriumchlorid in Abhängigkeit von der Quadratwurzel der NaCl Molalität und der Temperatur. (a) Berechnungen mit dem in der vorliegenden Arbeit parametrisierten Modell. (b) Differenzen zwischen der mit dem Modell von Archer und Carter [2000] und der hier berechneten scheinbaren relativen molaren Enthalpie.

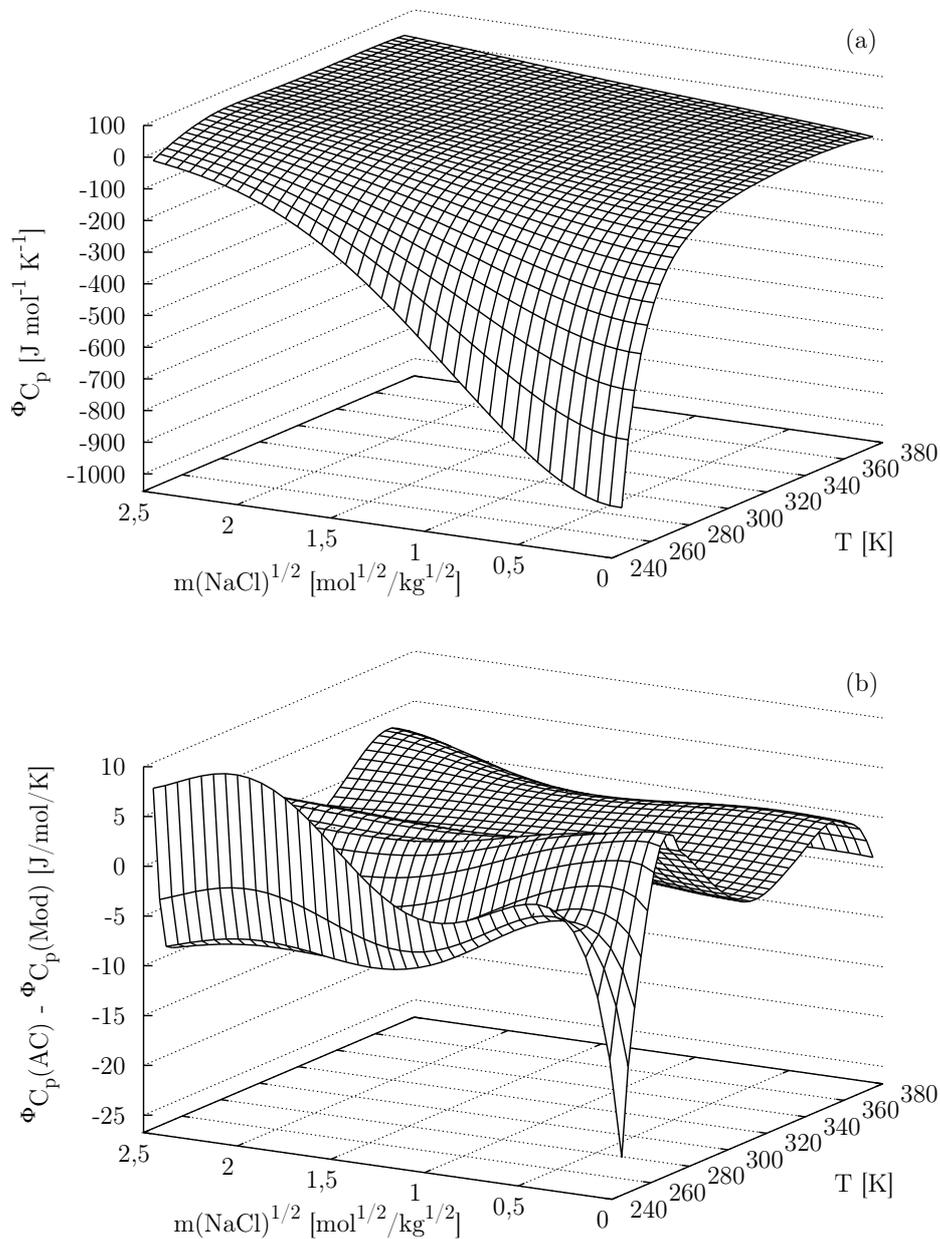


Abbildung 5.38: Scheinbare molare Wärmekapazität von wässrigem Natriumchlorid in Abhängigkeit von der Quadratwurzel der NaCl Molalität und der Temperatur. (a) Berechnungen mit dem in der vorliegenden Arbeit parametrisierten Modell. (b) Differenzen zwischen der mit dem Modell von Archer und Carter [2000] und der hier berechneten scheinbaren molaren Wärmekapazität.

Tabelle 5.16: Modellparameter für NaCl – H₂O Lösungen ^a

	p_1 ^b	p_2	p_3	p_4	p_7	p_8	p_9
$B_{\text{Na,Cl}}$	20,2120	3,812 53	0,523 626	-0,055 645 9	13,671 4	-1 353,09	337,864
$U_{\text{Na,Cl}}$	-2,706 57	-4,460 06	1,533 81	-0,150 788	-7,174 38	-487,196	408,735
$V_{\text{Na,Cl}}$	-3,023 31	2,447 01	-0,993 737	0,097 953 2	2,710 29	385,487	-294,200
$W_{\text{Na,Cl}}$	-5,261 67	-0,797 114	0,585 186	-0,060 972 0	-1,580 17	-230,617	165,241
	s_1	s_2	s_3	s_4	s_5		
ΦC_p° ^c	-85,3	-4,704 49	0,042 874 0	-0,000 267 204	464,858		

^a Der Parameter $\alpha_{\text{Na,Cl}}$ hat den Wert 5. ^b Zur Bedeutung der Parameter p_1 bis p_9 siehe Gleichung 2.18. Die Referenztemperaturen T_o bzw. T_r sind 298,15 bzw. 215 K. ^c Die Berechnung der scheinbaren molaren Wärmekapazität bei höchstgradiger Verdünnung ΦC_p° erfolgt über den Ansatz $\Phi C_p^{\circ} = s_1 + s_2(T - T_o) + s_3(T - T_o)^2 + s_4(T - T_o)^3 + s_5 \frac{T - T_o}{T - T_{r2}}$, wobei die Referenztemperatur T_{r2} den Wert 225 K hat. Der Wert von ΦC_p° bei 298,15 K ist der Arbeit von Archer und Carter [2000] entnommen.

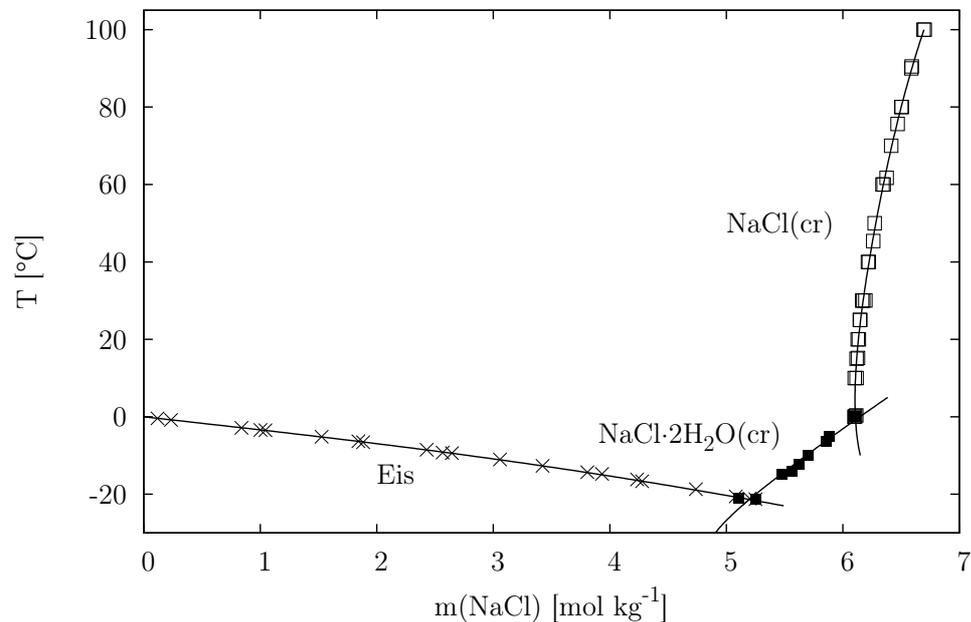


Abbildung 5.39: Festkörperlöslichkeiten in wässrigem Natriumchlorid. Die Symbole entsprechen den in Silcock [1979] tabellierten Messungen für Eis (×), NaCl(cr) (□) und NaCl·H₂O(cr) (■). Linien entsprechen den Berechnungen mit dem in der vorliegenden Arbeit parametrisierten Modell.

5.9 $\text{HNO}_3 - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$

Obwohl Carslaw et al. [1995] bereits ein PSC-Modell für das System $\text{HNO}_3 - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ temperaturabhängig parametrisiert haben, ist hier eine Neuauflage der Parametrisierung erforderlich, da der Parametersatz für das Teilsystem $\text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ von dem in Carslaw et al. verwendeten abweicht. Die Dissoziation des Hydrogensulfat-Ions wird bei der Anpassung des PSC-Modells an die verwendeten thermodynamischen Daten entsprechend Abschnitt 5.1.1 behandelt.

Neben den von Carslaw et al. [1995] verwendeten Daten (siehe Tabelle 5.17) liegen mittlerweile mittels Differential-Scanning-Kalorimetrie und IR Spektroskopie dünner Filme bestimmte Schmelztemperaturen im System $\text{HNO}_3 - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ vor [Beyer et al., 2004], die die historische Arbeit von Carpenter und Lehrmann [1925] über das Phasendiagramm dieses Systems ergänzen. Der obere Teil von Abbildung 5.40 zeigt das Resultat der Anpassung des PSC-Modells an die von Beyer et al. [2004] experimentell bestimmten Schmelztemperaturen von Eis und $\text{HNO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}(\text{cr})$ für verschiedene H_2SO_4 Konzentrationen. Während die mit dem Modell berechneten Sättigungskurven von $\text{HNO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}(\text{cr})$ gut mit den gemessenen Schmelztemperaturen übereinstimmen, liegen die modellierten Sättigungskurven von Eis mit zunehmender Schwefelsäurekonzentration zunehmend oberhalb der gemessenen Schmelztemperaturen. Beyer et al. [2004] bemerken ähnliche Abweichungen zwischen den mit AIM [Wexler und Clegg, 2002] berechneten und den von ihnen bestimmten Temperaturen des binären Eutektikums von Eis und $\text{HNO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}(\text{cr})$, die sie darauf zurückführen, daß AIM auf den Messungen von Carpenter und Lehrmann beruht. In Abbildung 5.41 ist zu erkennen, daß das in der vorliegenden Arbeit parametrisierte Modell bezüglich Eis ebenfalls die Ergebnisse von Carpenter und Lehrmann repräsentiert, obwohl ihre Messungen gleichgewichtet mit denjenigen von Beyer et al. in die Regression einfließen. Schmelztemperaturen von Eis in einer Salpeterschwefelsäuremischung mit 5 Gew.% H_2SO_4 , die von Beyer et al. aus Abbildung 6 in Chang et al. [1999] abgeleitet wurden, liegen für HNO_3 Konzentrationen oberhalb von 10 Gew.% ebenfalls oberhalb ihrer eigenen Ergebnisse. In diesem Zusammenhang ist noch zu bemerken, daß auch die von Beyer et al. [2003] ebenfalls mittels Differential-Scanning-Kalorimetrie und IR Spektroskopie dünner Filme bestimmte Schmelztemperatur von Eis in reiner wässriger Schwefelsäure für Konzentrationen oberhalb von ca. 10 Gew.% unterhalb der von Gable et al. [1950] bestimmten Gefrierpunktserniedrigung liegt, auf der das in der vorliegenden Arbeit parametrisierte PSC-Modell für das System $\text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ beruht (siehe Abbildung 5.40 unten).

Tabelle 5.17: Messungen thermodynamischer Eigenschaften wässriger HNO₃ – H₂SO₄ Lösungen

	N _{mess} ^a	m _{min} ^b	m _{max} ^b	c	Gewicht ^d	T [K]	m.q.F. ^e	Verzerrung ^f	
v_p^g	18(3)(1)	32,63	318		1,0	288,15 – 298,15	$5,69 \cdot 10^{-4}$	0,041	Saposchnikov [1905]
v_p^g	77(29)(1)	3,819	1214		1,0	273,15	$4,96 \cdot 10^{-5}$	$-3,32 \cdot 10^{-3}$	Vandoni [1944]
v_p^g	160(152)(24)	6,835	42,20	h	i	190,00 – 240,00	$8,73 \cdot 10^{-7}$	0,042	Zhang et al. [1993b]
gp ^j	25(25)(0)	1,776	6,721	H ₂ O(cr)	1,0	202,15 – 265,65	$1,44 \cdot 10^{-2}$	$-3,26 \cdot 10^{-3}$	Carpenter und Lehrmann [1925]
gp ^j	33(33)(0)	6,721	26,24	H ₂ SO ₄ · 4H ₂ O(cr)	1,0	202,15 – 242,65	9,55	0,077	Carpenter und Lehrmann [1925]
gp ^j	93(6)(0)	28,47	11046	H ₂ SO ₄ · H ₂ O(cr)	1,0	210,55 – 307,25	$1,19 \cdot 10^{+5}$	$-3,47 \cdot 10^{-3}$	Carpenter und Lehrmann [1925]
gp ^j	80(80)(1)	4,892	33,59	HNO ₃ · 3H ₂ O(cr)	1,0	202,15 – 252,65	2,66	$-3,30 \cdot 10^{-3}$	Carpenter und Lehrmann [1925]
T _S ^j	72(72)(0)	1,450	7,255	H ₂ O(cr)	1,0	213,30 – 267,40	$3,26 \cdot 10^{-2}$	0,038	Beyer et al. [2004]
T _S ^j	12(12)(0)	9,014	14,43	H ₂ SO ₄ · H ₂ O(cr)	1,0	221,39 – 244,86	15,5	-0,091	Beyer et al. [2004]
T _S ^j	84(84)(0)	5,532	18,85	HNO ₃ · 3H ₂ O(cr)	1,0	213,30 – 256,83	8,51	-0,039	Beyer et al. [2004]
	654(496)(27)	1,450	11046			190,00 – 307,25			

v_p HNO₃-Dampfdruck, gp: Gefrierpunkt, T_S: Schmelztemperatur. ^a Anzahl der Messungen. Die erste bzw. zweite Zahl in Klammern ist die Anzahl der Messungen innerhalb des berücksichtigten Konzentrationsbereichs von $m(\text{HNO}_3) + m(\text{H}_2\text{SO}_4) \leq 40 \text{ mol kg}^{-1}$ bzw. der nicht verwendeten Messungen innerhalb dieses Bereichs. ^b Gesamtmolalität $m(\text{HNO}_3) + m(\text{H}_2\text{SO}_4)$; ^c Festkörper bei Gefrier- bzw. Schmelztemperaturmessungen; ^d Gewicht der Residuen in der Regression; ^e mittlerer quadratischer Fehler des Modells; ^f modifizierter mittlerer systematischer Fehler (Gleichung 4.8); ^g Der HNO₃-Dampfdruck wird mit Hilfe der Henry-Konstante von HNO₃ [Massucci et al., 1999] in den mittleren Aktivitätskoeffizienten von HNO₃ konvertiert. ^h Die Ergebnisse von Zhang et al. [1993b] für Lösungen mit 0,1 bis 15 Gew. % HNO₃ und 35 bis 75 Gew. % H₂SO₄ sind nur in Form von Regressionsgleichungen angegeben, mit denen für jede Mischung bei Temperaturen zwischen 190 und 240 K acht Werte des HNO₃-Dampfdrucks berechnet werden. ⁱ Resultate von Zhang et al. [1993b] für 5 Gew. % HNO₃ und 50 Gew. % H₂SO₄ sowie 1 Gew. % HNO₃ und 60 bzw 70 Gew. % H₂SO₄ werden nicht verwendet. ^j Bei Gefrier- bzw. Schmelztemperaturen von H₂O wird die Wasseraktivität am Gefrierpunkt in der Regression verwendet. Gefrier- bzw. Schmelztemperaturen anderer Festkörper werden über ihr Aktivitätsprodukt (siehe Tabelle 5.36) eingebunden.

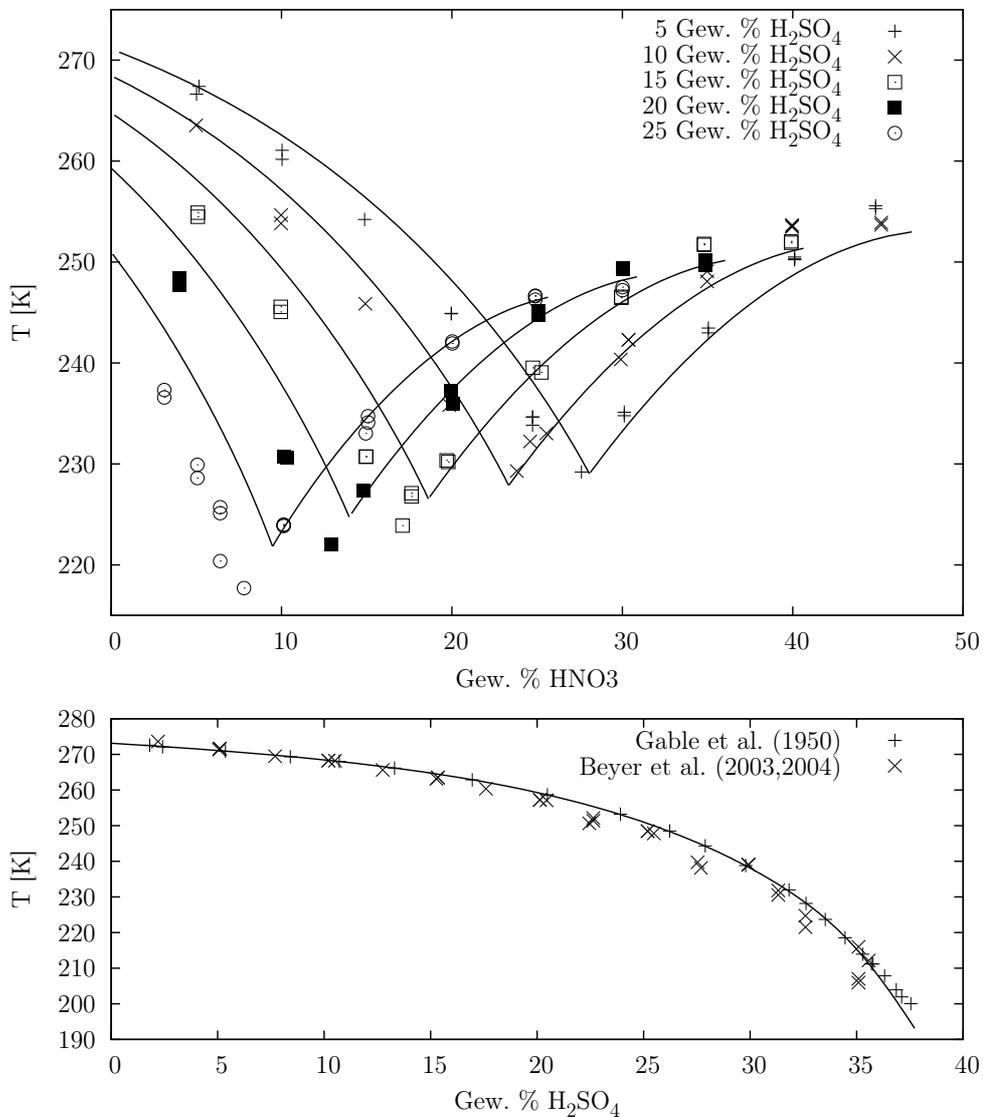


Abbildung 5.40: Sättigungskurven in wässrigen Salpeterschwefelsäuregemischen. Oben: Für verschiedene H₂SO₄ Massenanteile. Der linke absteigende bzw. rechte aufsteigende Ast der Linien entspricht den mit dem in der vorliegenden Arbeit parametrisierten PSC-Modell berechneten Sättigungskurven von Eis bzw. HNO₃ · 3H₂O(cr). Die Symbole repräsentieren die von Beyer et al. [2004] experimentell bestimmten Schmelztemperaturen. Unten: Berechnete und experimentell bestimmte Sättigungstemperatur von Eis in Abhängigkeit von der H₂SO₄ Konzentration in reiner wässriger Schwefelsäure.

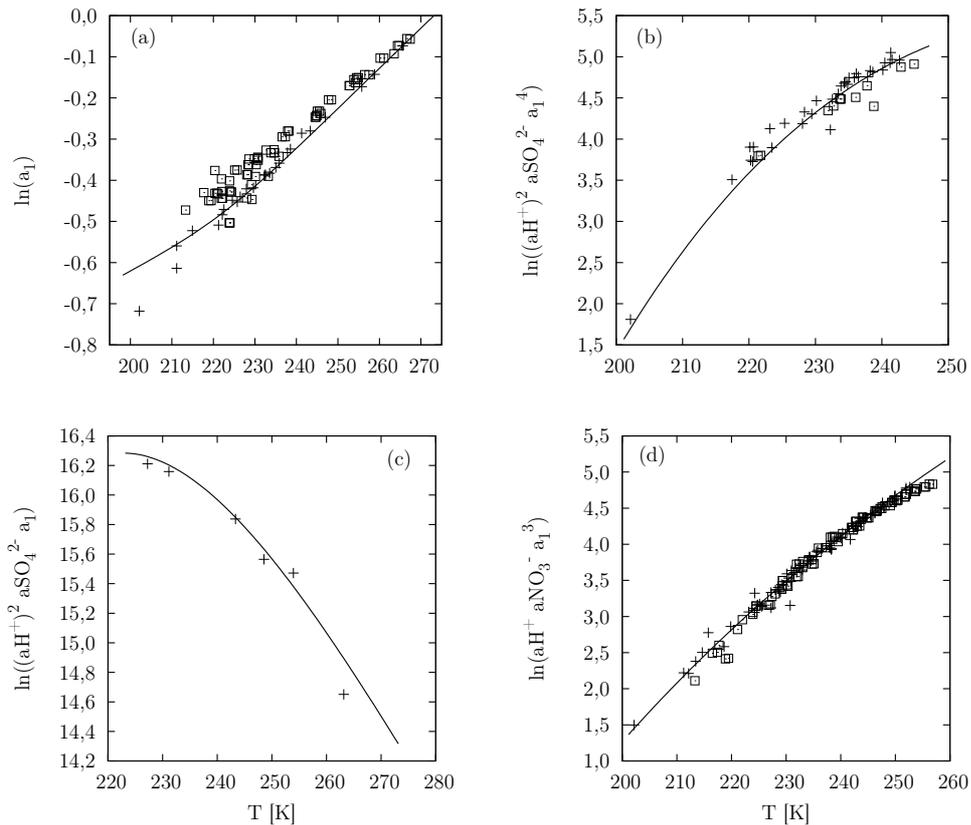


Abbildung 5.41: Natürlicher Logarithmus verschiedener Aktivitätsprodukte im System $\text{HNO}_3 - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ bei Sättigung in Abhängigkeit von der Temperatur: (a) Eis (b) $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}(\text{cr})$, (c) $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}(\text{cr})$, (d) $\text{HNO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}(\text{cr})$. Bei Eis entspricht die Linie dem Logarithmus der Aktivität am Gefrierpunkt von H_2O berechnet mit dem in Abschnitt 3.1 beschriebenen Verfahren. Für die übrigen Festkörper stellen die Linien die Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten ihrer Lösungsreaktion dar. Die Symbole entsprechen den aus den von Carpenter und Lehmann [1925] (+) bzw. Beyer et al. [2004] (\square) gemessenen Gefrierpunkten bzw. Schmelztemperaturen mit dem in der vorliegenden Arbeit parametrisierten PSC-Modell berechneten Aktivitätsprodukten.

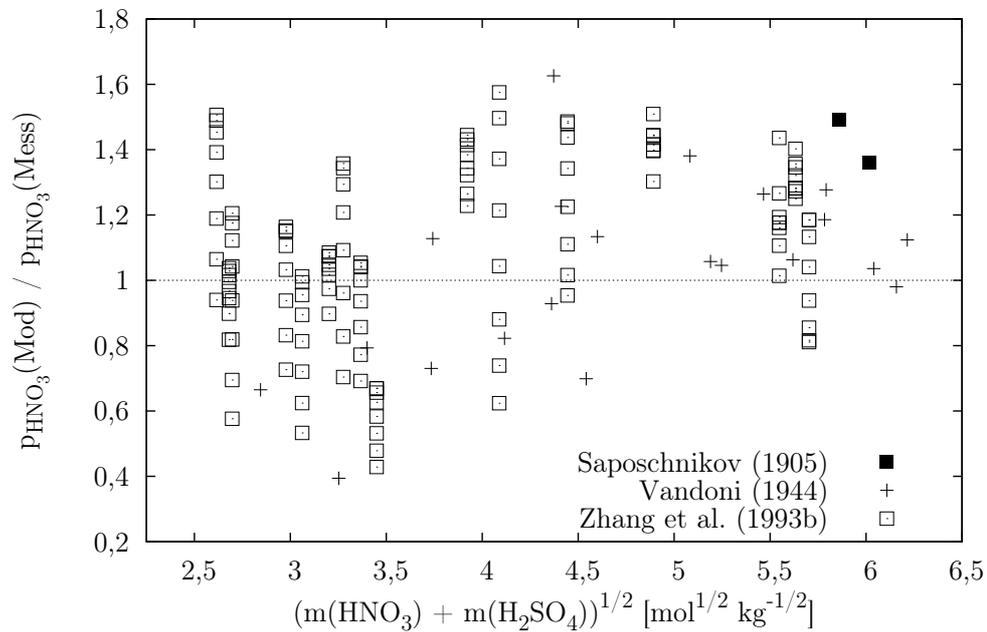


Abbildung 5.42: Quotient von modelliertem und experimentell bestimmtem HNO₃ Dampfdruck über wässrigen Salpeterschwefelsäuregemischen in Abhängigkeit von der Quadratwurzel der Gesamtmolalität.

Für die Festkörper H₂SO₄·H₂O(cr), H₂SO₄·4H₂O(cr) und HNO₃·3H₂O(cr) zeigt Abbildung 5.41 eine zufriedenstellende Übereinstimmung zwischen den

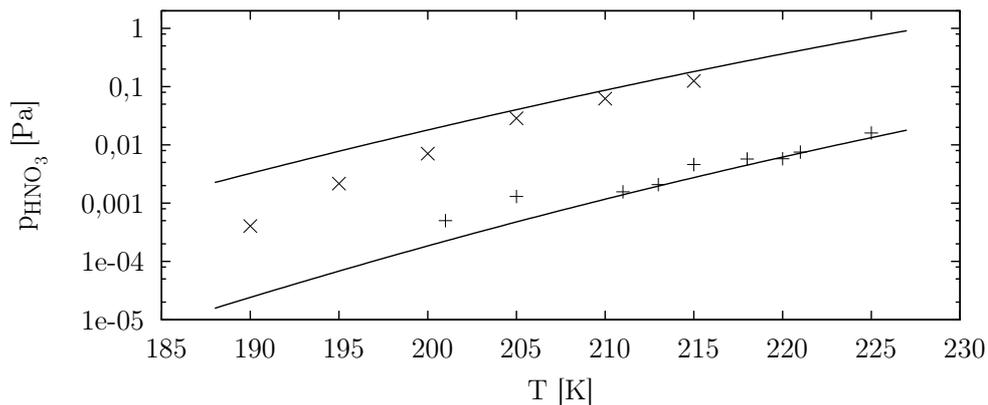


Abbildung 5.43: HNO₃-Dampfdruck über wässrigen Salpeterschwefelsäuregemischen. Die Symbole entsprechen den Messungen von Becker et al. [1995]: + 33 Gew.% HNO₃, 15 Gew.% H₂SO₄; × 58,4 Gew.% HNO₃, 9,7 Gew.% H₂SO₄. Linien stellen die Berechnungen mit dem in der vorliegenden Arbeit parametrisierten Modell dar.

modellierten Sättigungskurven und den von Carpenter und Lehrmann [1925] bzw. Beyer et al. [2004] gemessenen Gefrier- bzw. Schmelztemperaturen.

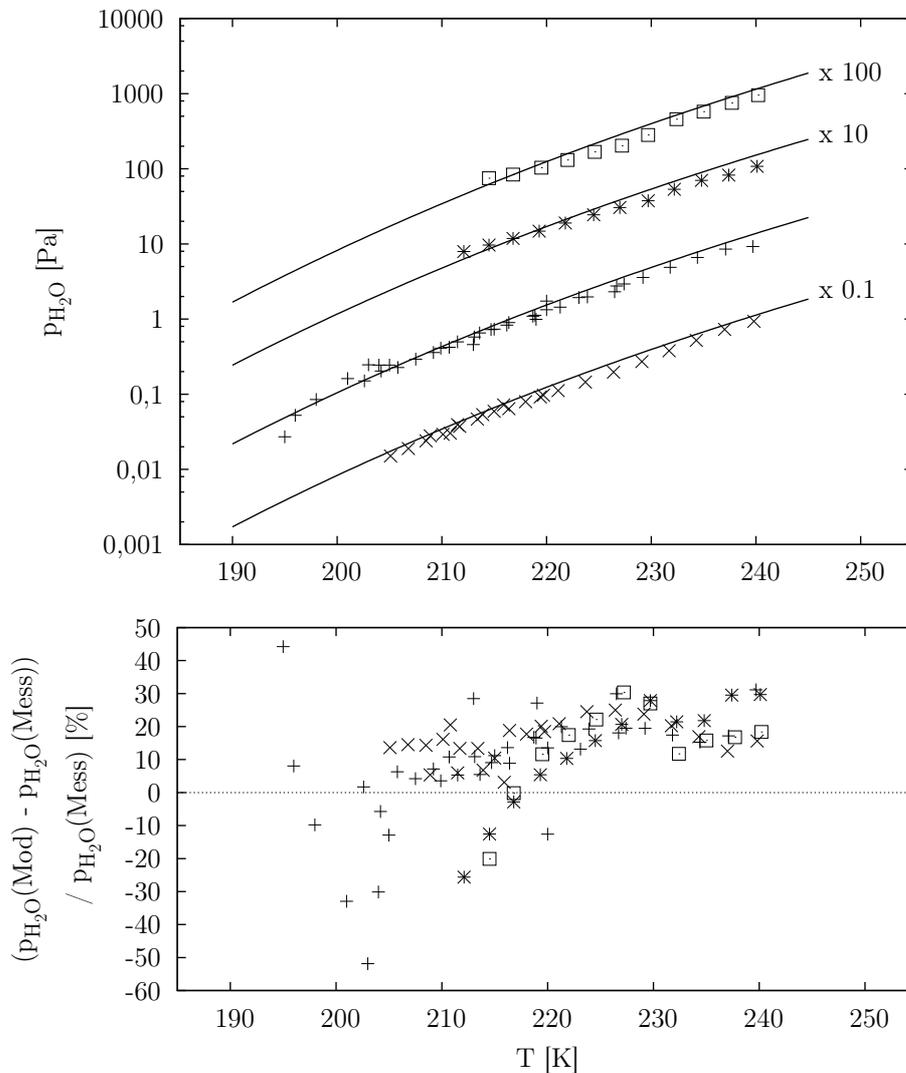


Abbildung 5.44: H_2O -Dampfdruck über verschiedenen wässrigen Salpeterschwefelsäuregemischen. Die Symbole entsprechen den Messungen von Becker et al. [1995]: + 33 Gew.% HNO_3 , 15 Gew.% H_2SO_4 ; x 15 Gew.% HNO_3 , 35 Gew.% H_2SO_4 ; * 33,4 Gew.% HNO_3 , 12,8 Gew.% H_2SO_4 ; □ 43,5 Gew.% HNO_3 , 8,3 Gew.% H_2SO_4 . (a) in Abhängigkeit von der Temperatur. Meßwerte und der mit dem hier parametrisierten Modell berechnete Dampfdruck (Linien) sind mit den in der Abbildung angegebenen Faktoren skaliert. (b) Prozentuale Differenz zwischen modelliertem und experimentell bestimmtem Dampfdruck.

Abbildung 5.42 zeigt Abweichungen zwischen modelliertem und experimentell bestimmtem Dampfdruck von HNO_3 über $\text{HNO}_3 - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ Lösungen. Die mittlere prozentuale Abweichung zwischen Modell- und Meßwerten

beträgt 43 %, 22 % bzw. 23 % für die Resultate von Saposchnikov [1905], Vandoni [1944] bzw. Zhang et al. [1993b].

Zur Kontrolle der vorgenommenen Parametrisierung werden die Messungen des Dampfdrucks von H₂O und HNO₃ über verschiedenen HNO₃ – H₂SO₄ – H₂O Lösungen bei Temperaturen zwischen ca. 190 und 240 K von Becker et al. [1995] verwendet. Abbildung 5.43 zeigt, daß der modellierte Dampfdruck von HNO₃ über einer Lösung mit 38 Gew.% HNO₃ und 15 Gew.% H₂SO₄ mit abnehmender Temperatur zunehmed oberhalb der Messungen von Becker et al. liegt, während sich für eine Lösung mit 58,4 Gew.% HNO₃ und 9,7 Gew.% H₂SO₄ eine Unterschätzung der Messungen durch das Modell mit abnehmender Temperatur andeutet. Die im allgemeinen positive Abweichung von ca. 15 % zwischen modelliertem und gemessenem H₂O–Dampfdruck ist zufriedenstellend (siehe Abbildung 5.44).

Modellparameter für das System HNO₃ – H₂SO₄ – H₂O sind in Tabelle 5.37 aufgeführt.

5.10 HCl – H₂SO₄ – H₂O

Carslaw et al. [1995] konnten HCl Löslichkeiten in wässriger Schwefelsäure bei konstantem HCl Dampfdruck von 1 atm [Cupr, 1928, Coppadoro, 1911], HCl Dampfdruckmessungen bei stratosphärischen Temperaturen [Hanson und Ravishankara, 1993, Zhang et al., 1993b] und indirekt aus Messungen des Aufnahmekoeffizienten bestimmte HCl Löslichkeiten [Williams und Golden, 1993, Hanson und Ravishankara, 1993] ohne Verwendung ternärer Wechselwirkungsparameter für HCl – H₂SO₄ – H₂O mit ihrem PSC–Modell repräsentieren. Es zeigt sich, daß das in der vorliegenden Arbeit parametrisierte PSC–Modell für dieses System besser in der Lage ist, die effektive Henry–Konstante H^* für HCl in wässriger Schwefelsäure wiederzugeben, wenn der Parameter $W_{\text{Cl},\text{SO}_4,\text{H}}$ auf den Wert 3 gesetzt wird. H^* steht mit dem Gleichgewichtsdampfdruck p_{HCl} von HCl und der Molarität des Chlorions $M(\text{Cl}^-)$ über

$$H^* = \frac{M(\text{Cl}^-)}{p_{\text{HCl}}}$$

in Beziehung. Für Lösungen, die Schwefelsäure enthalten, ist die effektive Henry–Konstante durch

$$H^* = \frac{K_{\text{HCl}} M(\text{H}_2\text{SO}_4)}{m_{\text{H}} \gamma_{\pm}^2 m(\text{H}_2\text{SO}_4)}$$

gegeben [Carslaw et al., 1995]. Dabei ist K_{HCl} die molare Henry–Konstante von HCl, m_{H} die Molalität des Wasserstoffions, γ_{\pm} der mittlere molare Akti-

vitätskoeffizient von HCl und $M(\text{H}_2\text{SO}_4)$ bzw. $m(\text{H}_2\text{SO}_4)$ die Molarität bzw. Molalität von Schwefelsäure. Die zur Berechnung der Molarität erforderliche Dichte von $\text{H}_2\text{SO}_4(\text{aq})$ wird über die in Carslaw et al. [1995] angegebene Beziehung bestimmt.

Mittlerweile haben Elrod et al. [1995] und Hanson [1998] weitere Messungen des HCl Dampfdrucks über wässriger Schwefelsäure bei niedrigen Temperaturen durchgeführt, die sie ebenfalls in Form effektiver Henry-Konstanten angeben. Hanson [1998] hat außerdem die von Hanson und Ravishankara [1993] durchgeführten Dampfdruckmessungen um 10–25 % korrigiert.

Abbildung 5.45 bzw. 5.46 zeigt modellierte und experimentell bestimmte effektive Henry-Konstanten bzw. Löslichkeiten von HCl in $\text{H}_2\text{SO}_4(\text{aq})$. Die Modellergebnisse ähneln stark denjenigen von Carslaw et al. [1995] und für eine Diskussion wird auf diese Arbeit verwiesen.

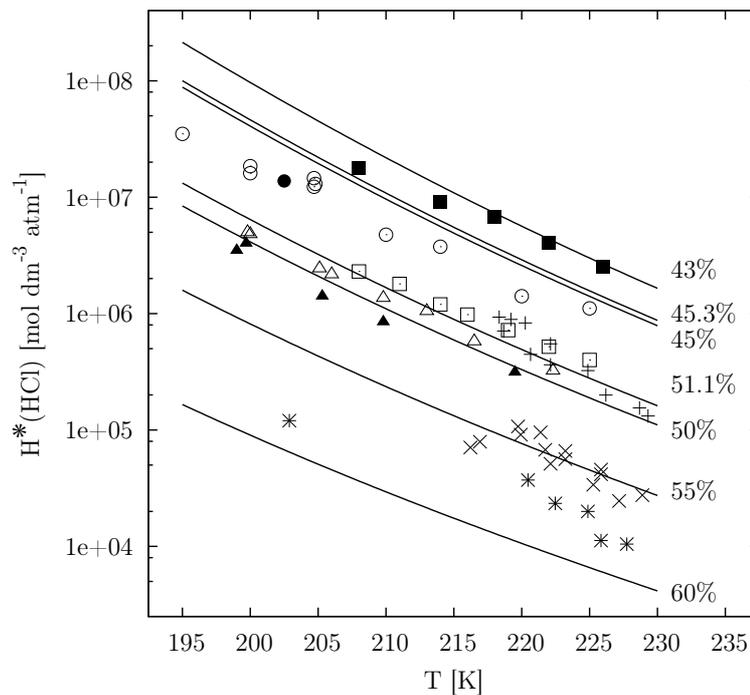


Abbildung 5.45: Effektive Henry-Konstante von HCl für wässrige Schwefelsäure in Abhängigkeit von der Temperatur. Die Symbole entsprechen den Messungen von Williams und Golden [1993] für 50 (+), 55 (×) und 60 Gew. % H_2SO_4 (*), Elrod et al. [1995] für 43 (■) und 50 Gew. % H_2SO_4 (□) und Hanson und Ravishankara [1993], Hanson [1998] für 45 (⊙), 45,3 (●), 50 (△) und 50 Gew. % H_2SO_4 (▲). Die Linien entsprechen den Berechnungen mit dem in der vorliegenden Arbeit parametrisierten Modell für die in der Abbildung angegebenen H_2SO_4 -Massenanteile.

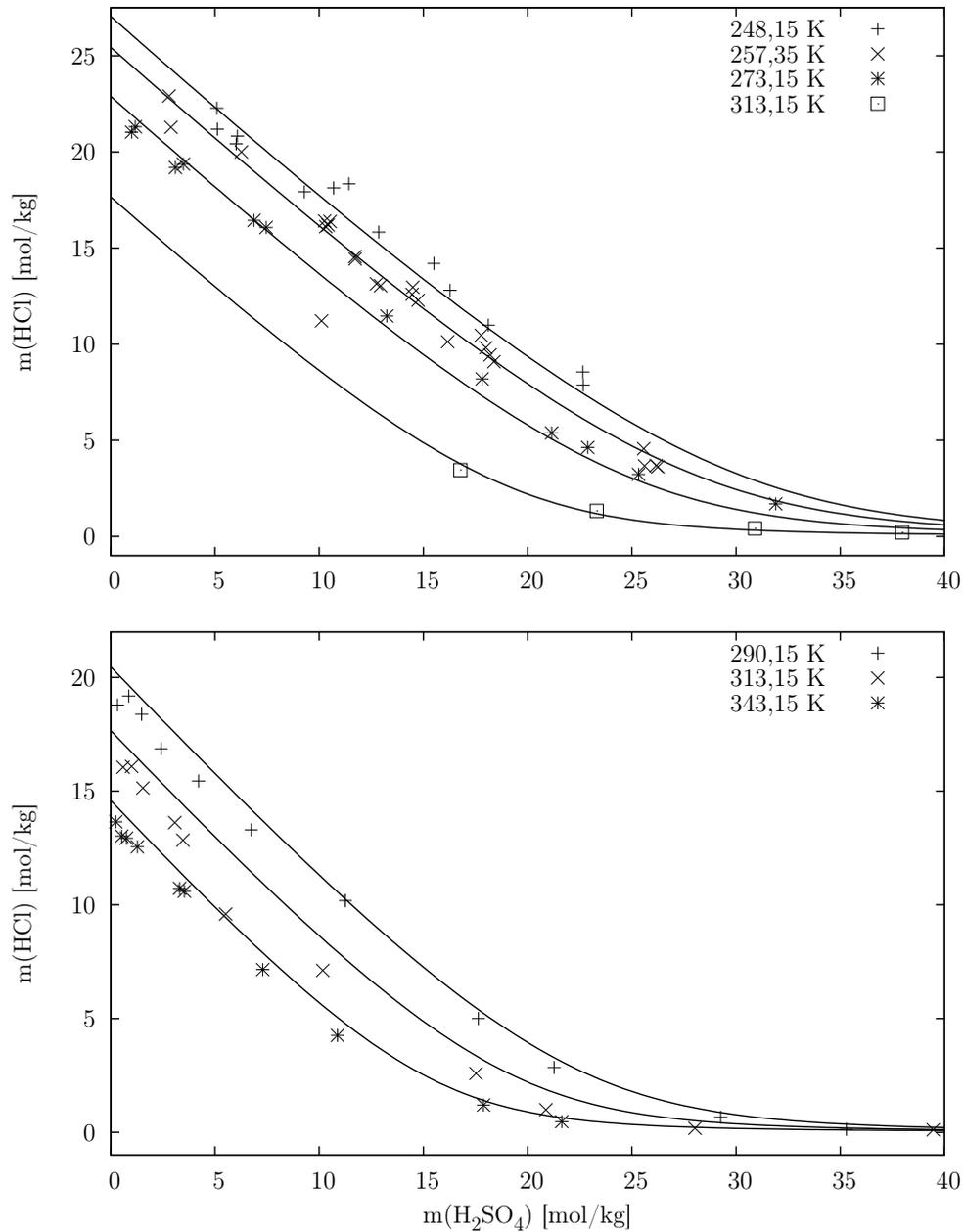


Abbildung 5.46: Löslichkeiten von HCl in wässriger Schwefelsäure bei konstantem HCl Dampfdruck von 1 atm. Oben: Mit dem in der vorliegenden Arbeit parametrisierten PSC-Modell berechnet (Linien) und von Cupr [1928] bei den angegebenen Temperaturen experimentell bestimmt (Symbole). Unten: Für die Messungen von Coppadoro [1911].

5.11 HCl – HNO₃ – H₂O

Für dieses System scheinen bisher keine experimentellen Daten vorzuliegen. Daher werden alle ternären Wechselwirkungsparameter für HCl – HNO₃ – H₂O auf den Wert Null gesetzt.

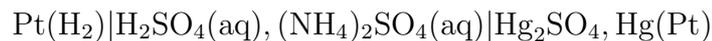
5.12 H₂SO₄ – (NH₄)₂SO₄ – H₂O

Da bereits von Clegg et al. [1998b] ein PSC-Modell temperaturabhängig für das System H₂SO₄ – (NH₄)₂SO₄ – H₂O parametrisiert wurde, aber mit Gleichungssatz II und dem Modell für das Teilsystem H₂SO₄ – H₂O von Clegg und Brimblecombe [1995a], ist hier aus überwiegend technischen Gründen eine Wiederholung der Parametrisierung erforderlich. Neben den von Clegg et al. [1998b] verwendeten Daten stehen die EMK Messungen von Crockford und Simmons [1934] bei 298,15 K und die neueren Untersuchungen wässriger Ammoniumhydrogensulfatlösungen bei tieferen Temperaturen von Chelf und Martin [1999] und Yao et al. [1999] zur Verfügung. Die Anpassung des Modells an die vorliegenden Meßdaten (siehe Tabelle 5.18) erfolgt in zwei Schritten: Zunächst werden thermodynamische Eigenschaften bei 298,15 K verwendet und anschließend erfolgt in einer zweiten Regression die Bestimmung der Temperaturabhängigkeit der Mischungsparameter. Die Bildung des Hydrogensulfat-Ions wird während der Anpassung des PSC-Modells an die Meßdaten entsprechend Abschnitt 5.1.1 berücksichtigt.

Die Abweichungen zwischen experimentell bestimmten und modellierten stöchiometrischen osmotischen Koeffizienten (siehe Abbildung 5.47) sind unsystematisch, weisen aber insbesondere für Konzentrationen oberhalb von ca. 9 mol kg⁻¹ eine Zyklizität auf.

Ähnlich wie bei Clegg et al. [1998b] wird der Dissoziationsgrad des Hydrogensulfats bei 298,15 und 323,15 K vom Modell oberhalb von ca. 6 mol kg⁻¹ NH₄HSO₄ vom Modell unterschätzt (siehe Abbildung 19 in Clegg et al. [1998b]).

Die Messungen des Elektrodenpotentials der Zelle



bei 298,15 K von Crockford und Simmons [1934] liefern den stöchiometrischen Aktivitätskoeffizienten $\gamma_{\pm, \text{st}}$ von H₂SO₄ gemäß der Beziehung

$$E = E^\circ - \frac{RT}{2F} \ln(m(\text{H}_T^+)^2 m(\text{SO}_{4,T}^{2-}) \gamma_{\pm, \text{st}}^3).$$

Tabelle 5.18: Messungen thermodynamischer Eigenschaften wässriger H₂SO₄ – (NH₄)₂SO₄ Lösungen

	N _{mess} ^a	m _{min} ^b	m _{max} ^b	Zusammensetzung ^c	Gew. ^d	T [K]	m.q.F. ^e	Verzerrung ^f		
Φ (dd)	12(12)(7)	1,132	24,98	NH ₄ HSO ₄	1.0 ^g	298,15	9,63 · 10 ⁻³	-0,011	Tang und Munkelwitz [1977]	
Φ (dd)	9(9)(0)	1,616	8,766	(NH ₄) ₃ H(SO ₄) ₂ ^h	1.0 ^g	298,15	1,99 · 10 ⁻²	0,011	Tang und Davis [1978]	
Φ (dd)	18(18)(0)	1,616	8,766	(NH ₄) ₃ H(SO ₄) ₂ ^h	1.0 ⁱ	293,15 – 303,15	2,09 · 10 ⁻²	6,31 · 10 ⁻³	Tang und Davis [1978]	
Φ (EDG)	57(33)(0)	14,23	669	NH ₄ HSO ₄ ^{j,k}	1.0 ^g	298,15	6,14 · 10 ⁻³	-1,53 · 10 ⁻³	Spann [1984]	
Φ (EDG)	27(26)(3)	6,100	69,39	(NH ₄) _{1.42} H _{0.58} SO ₄ ^{j,l}	1.0 ^g	298,15	1,56 · 10 ⁻²	-0,010	Spann [1984]	
Φ (EDG)	38(38)(1)	5,431	33,14	(NH ₄) ₃ H(SO ₄) ₂ ^m	1.0 ^g	298,15	1,05 · 10 ⁻²	3,81 · 10 ⁻³	Tang und Munkelwitz [1994]	
Φ (iso)	71(71)(0)	0,319	6,429	ⁿ	NaCl 5.0 ^g	298,15	3,20 · 10 ⁻³	1,70 · 10 ⁻³	Clegg et al. [1996]	
Φ (iso)	58(58)(0)	0,150	7,472	ⁿ	NaCl 5.0 ⁱ	323,15	1,47 · 10 ⁻³	5,56 · 10 ⁻⁵	Clegg et al. [1996]	
α	9(9)(0)	0,209	9,535	NH ₄ HSO ₄ ^o	1.0 ^g	298,15	4,95 · 10 ⁻²	-0,085	Young et al. [1959]	
α	7(7)(0)	0,401	9,355	NH ₄ HSO ₄ ^o	1.0 ⁱ	323,15	3,24 · 10 ⁻²	-0,090	Young et al. [1959]	
α	7(7)(0)	0,655	8,610	NH ₄ HSO ₄	1.0 ^g	298,15	2,82 · 10 ⁻²	-0,014	Dawson et al. [1986]	
α	7(7)(0)	0,655	8,610	NH ₄ HSO ₄	1.0 ⁱ	323,15	2,55 · 10 ⁻²	-0,010	Dawson et al. [1986]	
γ _±	16(16)(0)	0,020	2,100	variabel	^p	1.0 ^g	298,15	2,47 · 10 ⁻³	-0,015	Crockford und Simmons [1934]
sol	16(13)(1)	20,61	229	variabel	1	1.0 ^g	298,15	3,13 · 10 ⁻²	-1,17 · 10 ⁻⁷	Silcock [1979]
sol	83(59)(8)	15,63	947	variabel	1	1.0 ⁱ	273,15 – 343,15	8,58 · 10 ⁻²	-4,17 · 10 ⁻³	Silcock [1979]
sol	11(11)(0)	10,05	30,70	variabel	2	1.0 ^g	298,15	1,55 · 10 ⁻²	1,41 · 10 ⁻⁴	Silcock [1979]
sol	48(46)(1)	8,992	70,93	variabel	2	1.0 ⁱ	273,15 – 323,15	1,81 · 10 ⁻²	0,043	Silcock [1979]
sol	6(6)(0)	5,789	10,05	variabel	3	1.0 ^g	298,15	0,10	-0,071	Silcock [1979]
sol	32(32)(0)	5,480	20,91	variabel	3	1.0 ⁱ	273,15 – 343,15	0,10	0,023	Silcock [1979]
sol	4(4)(0)	7,704	13,25	NH ₄ HSO ₄	2	1.0 ⁱ	254,90 – 281,94	6,81 · 10 ⁻³	-0,018	Chelf und Martin [1999]
a ₁ (gp)	6(6)(0)	0,521	4,566	NH ₄ HSO ₄	1.0 ⁱ	1.0 ⁱ	253,05 – 271,15	3,82 · 10 ⁻³	-2,72 · 10 ⁻³	Chelf und Martin [1999]
	542(488)(21)	0,020	947				253,05 – 343,15			

Φ: stöchiometrischer osmotischer Koeffizient aus isopiestic (iso) oder direkter Dampfdruckmessung (dd) oder Messung des elektrodynamischen Gleichgewichts (EDG), α: Dissoziationsgrad von HSO₄⁻, γ_±: Stöchiometrischer mittlerer Aktivitätskoeffizient von H₂SO₄, sol: Festkörperlöslichkeit, a₁(gp): Wasseraktivität am Gefrierpunkt.
^a Anzahl der Messungen. Die erste bzw. zweite Zahl in Klammern ist die Anzahl der Messungen innerhalb des berücksichtigten Konzentrationsbereichs (0 – 35 mol kg⁻¹ H₂SO₄, 0 – 35 mol kg⁻¹ (NH₄)₂SO₄) bzw. der nicht verwendeten Messungen innerhalb dieses Bereichs. ^b Gesamtmolalität m(H₂SO₄) + m((NH₄)₂SO₄); ^c Bezugsstandard bei isopiestic Messungen bzw. Festkörper bei Löslichkeitsmessungen: 1: NH₄HSO₄(cr), 2: (NH₄)₃H(SO₄)₂(cr), 3: (NH₄)₂SO₄(cr); ^d Gewicht der Residuen in der Regression; ^e mittlerer quadratischer Fehler des Modells; ^f modifizierter mittlerer systematischer Fehler (Gleichung 4.8); ^g verwendet zur Bestimmung der Mischungsparameter bei 298,15 K; ^h Abbildung 4 in Tang und Davis [1978] entnommen; ⁱ verwendet zur Bestimmung der Temperaturabhängigkeit der Mischungsparameter; ^j Abbildung 16 in Spann [1984] entnommen; ^k Die Messungen wurden bei Raumtemperatur durchgeführt. ^l Abbildung 21 in Spann [1984] entnommen; ^m Abbildung 12 in Clegg et al. [1998b] entnommen; ⁿ Messungen für molare Verhältnisse (NH₄)₂SO₄/H₂SO₄ von 1:2 und 2:1; ^o Umrechnung von Molarität auf Molalität mit Hilfe einer Regressionsgleichung für die Dichte von NH₄HSO₄ [Tang und Munkelwitz, 1994]; ^p Umrechnung der gemessenen EMK von internationalen auf absolute Volt.

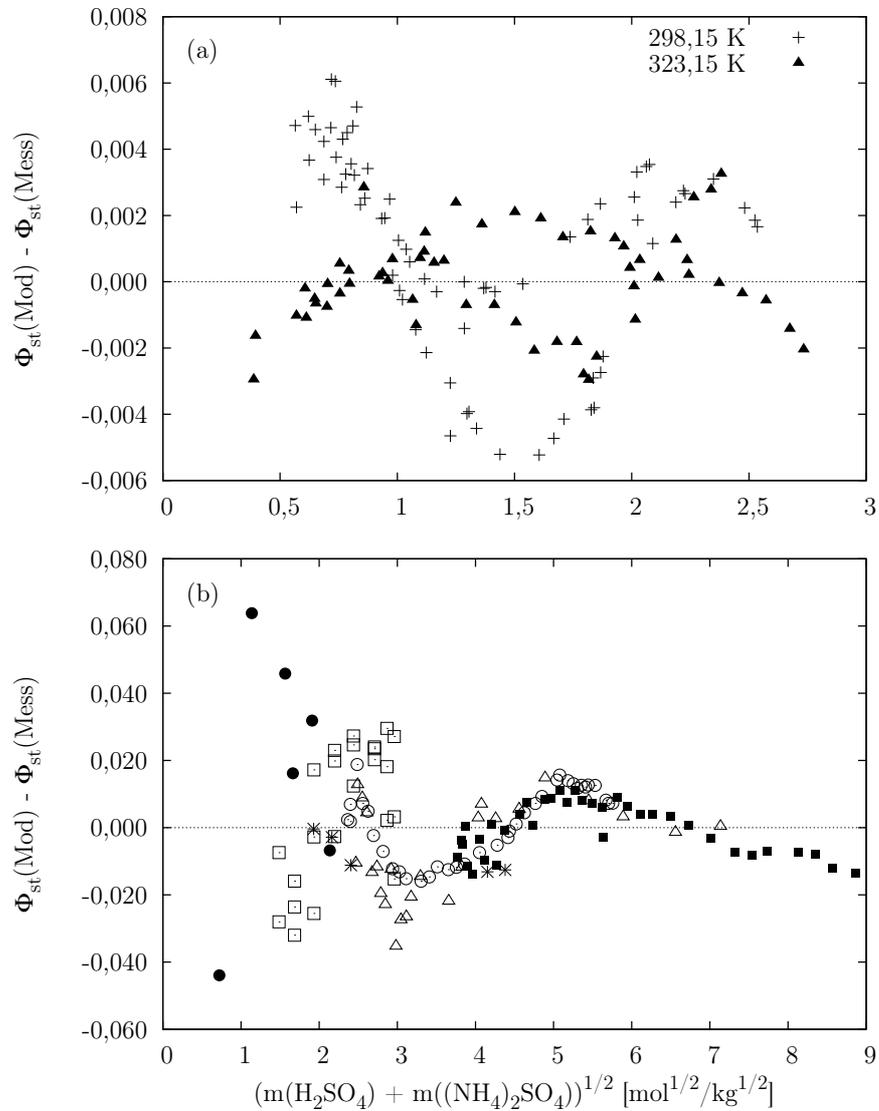


Abbildung 5.47: Differenzen zwischen experimentell bestimmten und modellierten stöchiometrischen osmotischen Koeffizienten von wässrigen $H_2SO_4 - (NH_4)_2SO_4$ Lösungen in Abhängigkeit von der Quadratwurzel der Gesamtmolarität. (a) Isopiessische Dampfdruckmessungen von Clegg et al. [1996] für molare $(NH_4)_2SO_4:H_2SO_4$ Verhältnisse von 1:2 und 2:1 bei 298,15 (+) und 323,15 K (▲); (b) direkte H_2O -Dampfdruckmessungen von Tang und Munkelwitz [1977] für $NH_4HSO_4(aq)$ bei 298,15 K (*) und Tang und Davis [1978] für $(NH_4)_3H(SO_4)_2(aq)$ bei 293,15, 298,15 und 303,15 K (□), EDG Messungen von Spann [1984] für $NH_4HSO_4(aq)$ (■) und $(NH_4)_{1.42}H_{0.58}SO_4(aq)$ (△) sowie Tang und Munkelwitz [1994] für $(NH_4)_3H(SO_4)_2(aq)$ bei 298,15 K und Messungen der Schmelztemperatur von Eis [Chelf und Martin, 1999] in wässrigem NH_4HSO_4 (●).

Dabei ist E° (0,612 085 V [Clegg et al., 1996]) das Standardelektrodenpotential und $m(\text{H}_T^+)$ bzw. $m(\text{SO}_{4,T}^{2-})$ die Molalität von H^+ bzw. SO_4^{2-} bei vollständiger Dissoziation von HSO_4^- . Der stöchiometrische Aktivitätskoeffizient $\gamma_{\pm,\text{st}}$ von H_2SO_4 ist durch

$$\begin{aligned}\gamma_{\pm,\text{st}}^3 &= \gamma_{\text{H}^+}^2 \left(\frac{m(\text{H}^+)}{m(\text{H}_T^+)} \right)^2 \gamma_{\text{SO}_4^{2-}} \frac{m(\text{SO}_4^{2-})}{m(\text{SO}_{4,T}^{2-})} \\ &= \frac{\gamma_{\text{H}^+}^2 \gamma_{\text{SO}_4^{2-}} m(\text{H}^+)^2 m(\text{SO}_4^{2-})}{4m(\text{H}_2\text{SO}_4)(m(\text{H}_2\text{SO}_4) + m((\text{NH}_4)_2\text{SO}_4))}\end{aligned}$$

gegeben. Abbildung 5.48 zeigt das Resultat der Anpassung des PSC-Modells an die Messungen von Crockford und Simmons [1934].

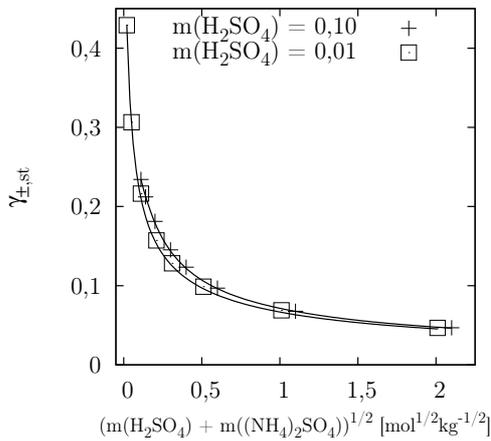


Abbildung 5.48: Stöchiometrischer mittlerer Aktivitätskoeffizient von H_2SO_4 in $\text{H}_2\text{SO}_4 - (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ Lösungen bei 298,15 K in Abhängigkeit von der Quadratwurzel der Gesamtmolalität. Die Symbole bzw. Linien entsprechen den experimentell bestimmten [Crockford und Simmons, 1934] bzw. modellierten Aktivitätskoeffizienten.

rriert. Daher ist eine Beziehung wie z.B. die ZSR-Beziehung [Zdanovskii, 1936, Stokes und Robinson, 1966], die auf einer einfachen Interpolation von Eigenschaften der beiden reinen Komponenten $\text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ und $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ beruht, zur Bestimmung der Wasseraktivität der Mischung nicht gut geeignet.

Die von Park et al. [1989] bei 298,15 K isopiestic bestimmten Wasseraktivitäten und die direkten Messungen des H_2O -Dampfdrucks über $\text{NH}_4\text{HSO}_4(\text{aq})$ bei tieferen Temperaturen von Yao et al. [1999] und Chelf und Martin [1999] werden zur Kontrolle des Modells verwendet. In Abbildung 5.49 ist zu sehen, daß mit Ausnahme der Resultate für die relativen Gleichgewichtsfeuchten von 98,3 und 99,2% das parametrisierte Modell sehr gut mit den Messungen von Park et al. [1989] übereinstimmt. Die Abbildung zeigt deutlich, daß die Gesamtmolalität der Mischung aus Schwefelsäure und Ammoniumsulfat auch für stark verdünnte Lösungen bei konstanter Wasseraktivität nichtlinear mit der Zusammensetzung der Lösung variiert.

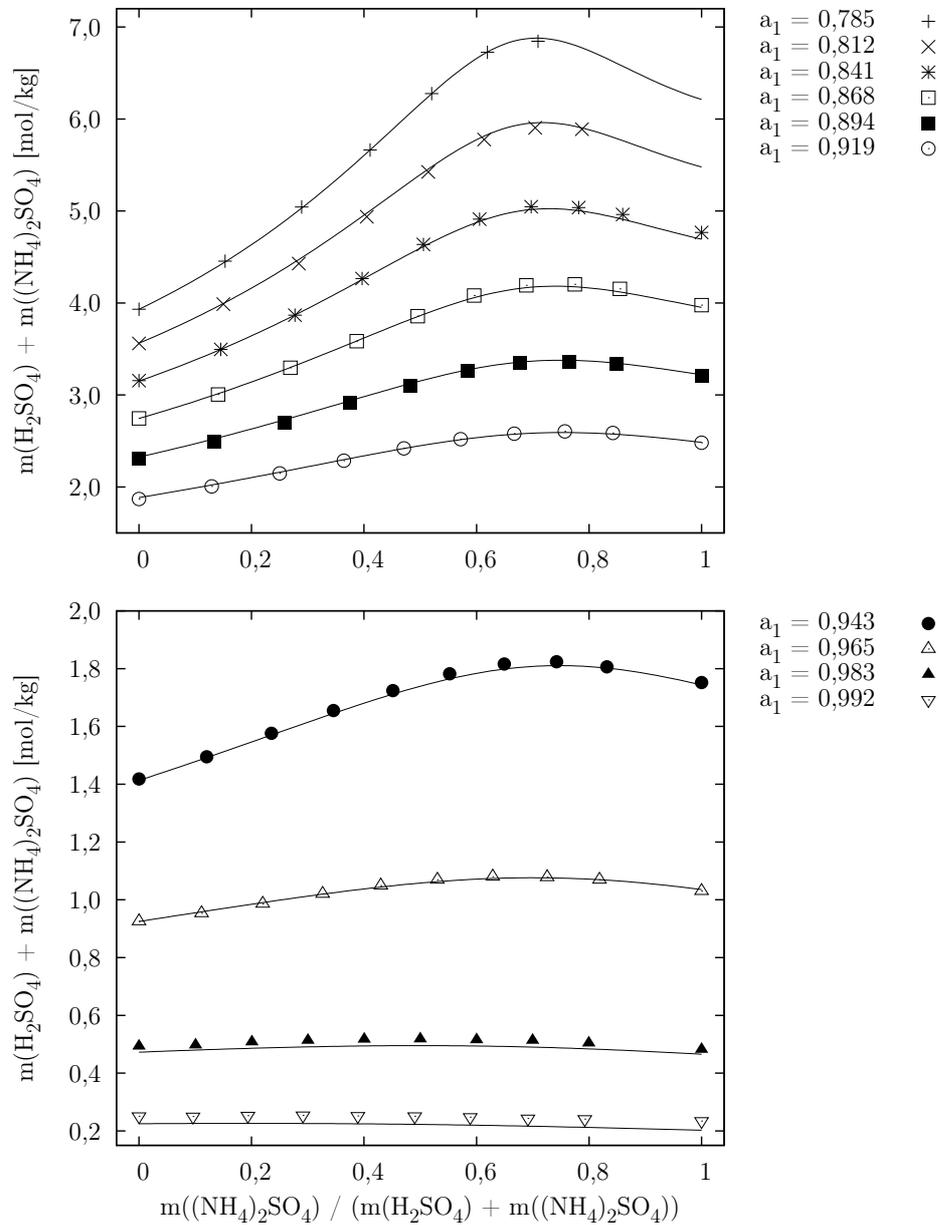


Abbildung 5.49: Gesamtmolalitäten von wässrigen Schwefelsäure/Ammoniumsulfat Mischungen bei 298,15 K in Abhängigkeit vom Anteil des gelösten Ammoniumsulfats. Die Symbole entsprechen den Messungen von Park et al. [1989] für die in der Legende angegebenen Wasseraktivitäten und die Linien den Berechnungen mit dem in der vorliegenden Arbeit parametrisierten Modell.

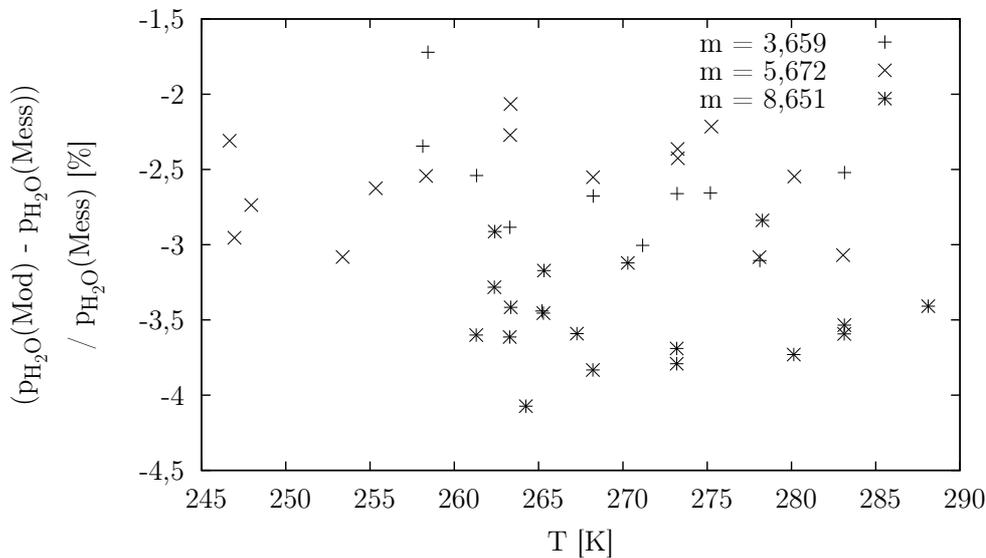
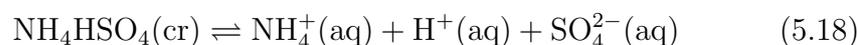


Abbildung 5.50: Prozentuale Abweichungen zwischen dem in der vorliegenden Arbeit modelliertem und dem von Yao et al. [1999] experimentell bestimmtem H_2O -Gleichgewichtsdampfdruck über wässrigen HNH_4SO_4 Lösungen in Abhängigkeit von der Temperatur für die in der Legende angegebenen Molalitäten.

Abbildung 5.50 zeigt die prozentualen Abweichungen zwischen modelliertem und dem von Yao et al. [1999] experimentell bestimmtem Gleichgewichtsdampfdruck über wässrigen HNH_4SO_4 Lösungen. Die mittleren prozentualen Abweichungen betragen $-2,69\%$ für $3,695 \text{ mol kg}^{-1}$, $-2,59\%$ für $5,672 \text{ mol kg}^{-1}$ und $-3,48\%$ für $8,651 \text{ mol kg}^{-1}$. Yao et al. [1999] erhielten ähnliche Abweichungen ($-2,58\%$, $-2,48\%$ und $-3,45\%$) bei einem Vergleich ihrer Messungen mit dem Modell von Clegg et al. [1998b] und führten diese und ähnliche Abweichungen zwischen Modell und Experiment bei Dampfdruckmessungen über reiner wässriger Schwefelsäure (siehe Abbildung 5.13) auf einen systematischen Meßfehler zurück.

Chelf und Martin [1999] haben den H_2O -Dampfdruck über wässrigem NH_4HSO_4 für 7 verschiedene Konzentrationen zwischen $0,98$ und $19,73 \text{ mol kg}^{-1}$ in 5 K Schritten zwischen 243 und 298 K gemessen. Die prozentualen Abweichungen zwischen dem in der vorliegenden Arbeit modellierten Dampfdruck und den Messungen von Chelf und Martin liegen zwischen $-9,6$ und $1,7\%$ mit einer mittleren Abweichung von $-3,67\%$ (ohne Abbildung).

Die Gleichgewichtskonstanten der Reaktionen



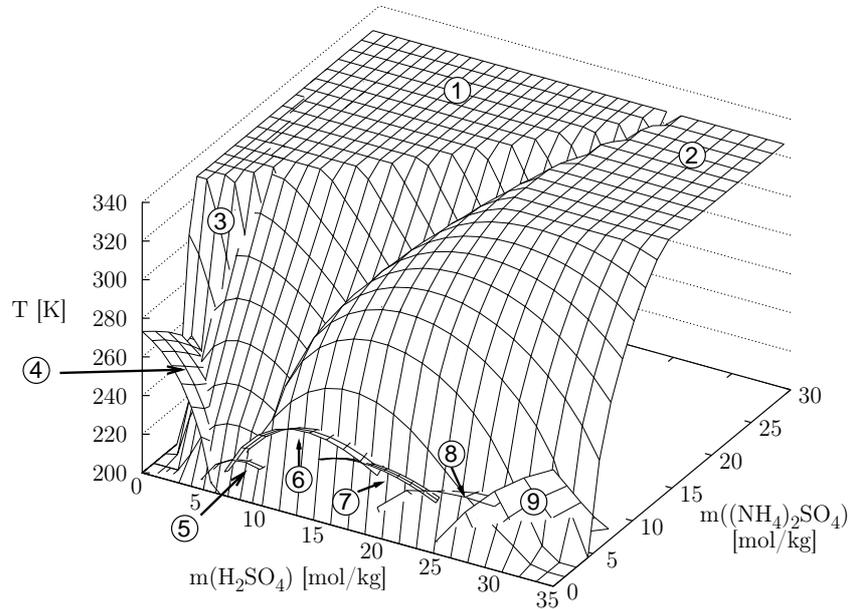
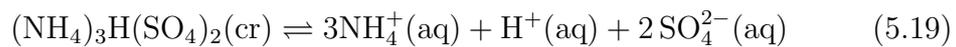


Abbildung 5.51: Phasendiagramm wässriger $\text{H}_2\text{SO}_4 - (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ Mischungen für 0 bis 35 mol kg^{-1} H_2SO_4 und 0 bis 30 mol kg^{-1} $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. Dargestellt sind in Abhängigkeit von der H_2SO_4 und der $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ Molalität die Temperaturen unterhalb 330 K bei denen Sättigung bezüglich einem oder mehrerer Festkörper eintritt: ① $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SO}_4)_2(\text{cr})$, ② $\text{NH}_4\text{HSO}_4(\text{cr})$, ③ $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4(\text{cr})$, ④ Eis, ⑤ $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 6,5\text{H}_2\text{O}(\text{cr})$, ⑥ $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}(\text{cr})$, ⑦ $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}(\text{cr})$, ⑧ $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}(\text{cr})$, ⑨ $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}(\text{cr})$.



werden simultan mit den anderen Modellparametern durch Anpassung der Modellgleichungen an die in Silcock [1979] tabellierten Löslichkeitsmessungen und die von Chelf und Martin [1999] gemessenen Schmelztemperaturen von $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SO}_4)_2(\text{cr})$ in $\text{NH}_4\text{HSO}_4(\text{aq})$ bestimmt. Bei 298,15 K liefert die Regression den Wert $1,968 \text{ mol}^3\text{kg}^{-3}$ für die Gleichgewichtskonstante K° , $-14,96 \text{ kJ mol}^{-1}$ für die Reaktionsenthalpie $\Delta_r H^\circ$ und $-223,0 \text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$ für die Wärmekapazitätsänderung $\Delta_r C_p^\circ$ der Reaktion 5.18, in guter Übereinstimmung mit den Resultaten von Clegg et al. [1998b], die bei $1,899 \text{ mol}^3\text{kg}^{-3}$, $-15,17 \text{ kJ mol}^{-1}$ bzw. $-242,3 \text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$ liegen. Für Reaktion 5.19 liegen die Resultate der vorliegenden Arbeit bzw. derjenigen von Clegg et al. [1998b] für $(K^\circ, \Delta_r H^\circ, \Delta_r C_p^\circ)$ bei $(0,158 \text{ mol}^6\text{kg}^{-6}, -3,12 \text{ kJ mol}^{-1}, -508,7 \text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1})$ bzw. $(0,148 \text{ mol}^6\text{kg}^{-6}, -5,32 \text{ kJ mol}^{-1},$

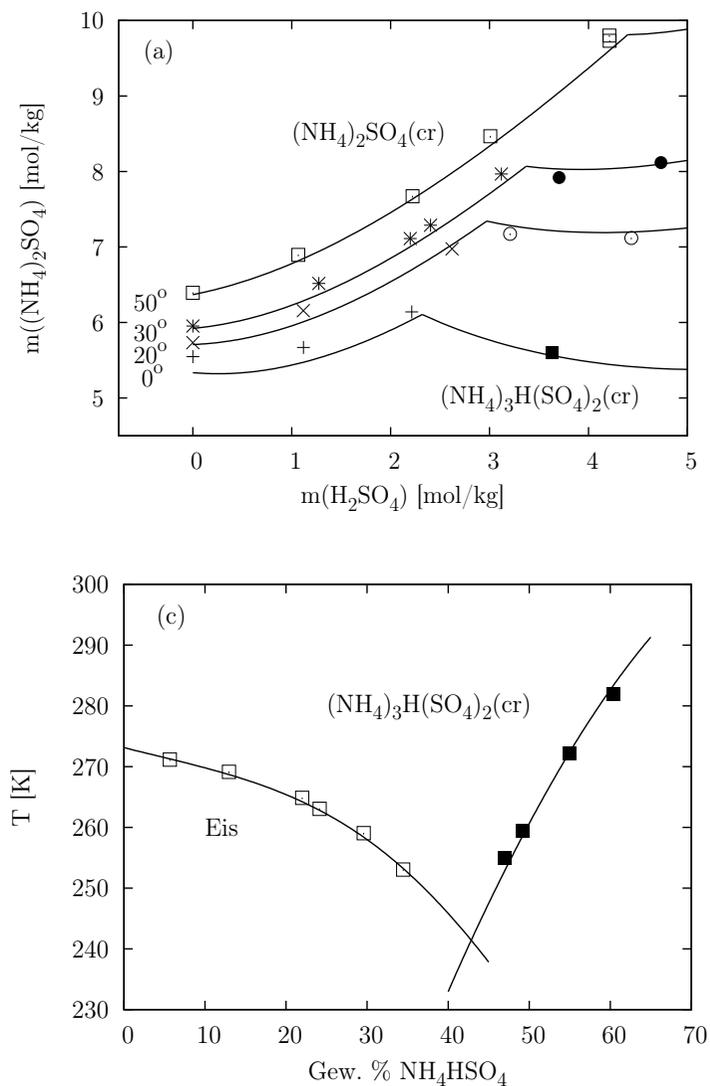


Abbildung 5.52: Löslichkeiten verschiedener Salze im System $\text{H}_2\text{SO}_4 - (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$. (a), (b) bei 273,15, 293,15, 303,15 und 323,15 K: $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4(\text{cr})$ (+, ×, *, □), $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SO}_4)_2(\text{cr})$ (■, ○, ●, △) und $\text{NH}_4\text{HSO}_4(\text{cr})$ (▲, ▽, ▼, ◇). Die Symbole entsprechen den Messungen aus Silcock [1979]. (c) Die Symbole entsprechen den von Chelf und Martin [1999] experimentell bestimmten Schmelztemperaturen von Eis (□) und $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SO}_4)_2(\text{cr})$ (■) in wässrigem NH_4HSO_4 . Die Linien in (a), (b) und (c) zeigen die Berechnungen mit dem in der vorliegenden Arbeit parametrisierten Modell.

$-630,4 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$). Abbildung 5.52 zeigt das Resultat der Anpassung des PSC-Modells an die experimentell bestimmten Löslichkeiten und in Abbildung 5.51 ist ein Phasendiagramm des Systems $\text{H}_2\text{SO}_4 - (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ dargestellt.

Modellparameter für das System $\text{H}_2\text{SO}_4 - (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ sind in Tabelle 5.37 aufgeführt.

5.13 $\text{HNO}_3 - \text{NH}_4\text{NO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ und $\text{NH}_4\text{NO}_3 - (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$

Diese Systeme wurden ebenfalls bereits von Clegg et al. [1998b] temperaturabhängig, aber mit Gleichungssatz II beschrieben. Daher ist hier wie für das System $\text{H}_2\text{SO}_4 - (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ eine Wiederholung der Parametrisierung erforderlich. Eine ausführliche Diskussion wird allerdings mit Verweis auf die Arbeit von Clegg et al. [1998b] umgangen.

Tabelle 5.19 führt die zur Parametrisierung des Modells verwendeten Meßwerte thermodynamischer Eigenschaften wässriger $\text{NH}_4\text{NO}_3 - (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ Mischungen auf. Zusätzlich zu den EDG Messungen von Chan et al. [1992], auf denen zusammen mit Löslichkeitsmessungen [Silcock, 1979] das Modell von Clegg et al. [1998b] beruht, fließen hier die EDG Messungen von Liang und Chan [1997] an Lösungen des $\text{NO}_3:\text{SO}_4$ Mischungsverhältnisses von 1:1 mit Konzentrationen über $7,7 \text{ mol kg}^{-1}$ und einige mit den Regressionsgleichungen von Tang und Munkelwitz [1981] berechnete Wasseraktivitäten untersättigter Lösungen der Mischungsverhältnisse 1:3 und 2:1 bei 298,15 K in die Regression ein. El Guendouzi und Errougui [2005a] haben die Wasseraktivität von Mischungen der molaren $\text{NO}_3:\text{SO}_4$ Verhältnisse von 3:4, 3:0 und 12:0 für Gesamtmolalitäten zwischen $0,4 \text{ mol kg}^{-1}$ und den jeweiligen Sättigungskonzentrationen bei 298,15 K mit der hygrometrischen Methode [El Guendouzi und Dinane, 2000] bestimmt. Testrechnungen mit dem auf den in Tabelle 5.19 aufgeführten Daten basierenden Modell ergeben große Unterschiede zwischen modellierten und den von El Guendouzi und Errougui experimentell bestimmten osmotischen Koeffizienten. Die Meßergebnisse von El Guendouzi und Errougui werden daher nicht verwendet.

Die Dampfdruckmessungen von Emons und Hahn [1970] werden zur Kontrolle der Parametrisierung verwendet. Ein Vergleich des modellierten H_2O -Dampfdrucks mit den von Emons und Hahn über fünf verschiedenen $\text{NH}_4\text{NO}_3 - (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ Mischungen bei Temperaturen zwischen 298,15 und 333,15 K experimentell bestimmten Werten ist mit Abweichungen zwischen $-6,5$ und $1,7\%$ bei einer mittleren absoluten Differenz von $1,4\%$

zufriedenstellend. Dabei tendiert das Modell leicht zur Unterschätzung der Messungen.

Die Parametrisierung des Modells für das System $\text{HNO}_3 - \text{NH}_4\text{NO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ erfolgt mit denselben Daten wie bei Clegg et al. [1998b] (siehe Tabelle 5.20). Die Resultate der Regression sind gut mit den Ergebnissen von Clegg et al. [1998b] vergleichbar. ² Abbildung 5.53 zeigt Löslichkeiten von $\text{NH}_4\text{NO}_3(\text{cr})$ in verschiedenen wässrigen Salpetersäure/Ammoniumnitrat Mischungen. Die hohen Gesamtmolalitäten der Mischungen stellen fast ausschließlich eine Extrapolation des Gültigkeitsbereichs des in der vorliegenden Arbeit parametrisierten Modells dar.

Mischungsparameter für die Systeme $\text{HNO}_3 - \text{NH}_4\text{NO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ und $\text{NH}_4\text{NO}_3 - (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ sind in Tabelle 5.37 aufgeführt.

²Für Darstellungen der thermodynamischen Eigenschaften wässriger $\text{HNO}_3 - \text{NH}_4\text{NO}_3$ Lösungen siehe Abbildung 7 bis 9 in Clegg et al. [1998b].

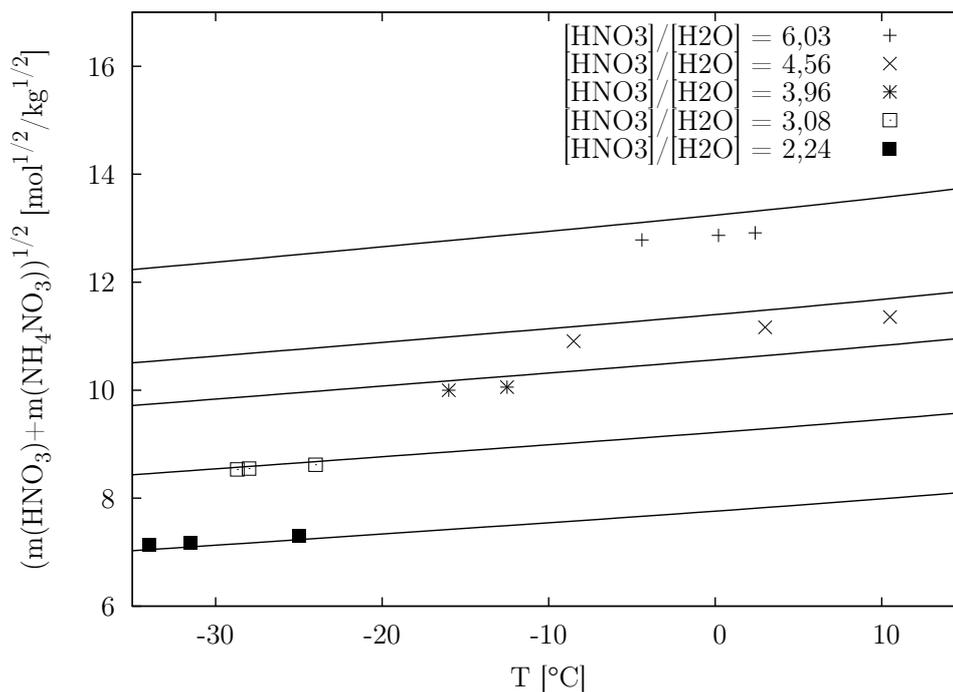


Abbildung 5.53: Löslichkeiten von $\text{NH}_4\text{NO}_3(\text{cr})$ in wässrigen $\text{HNO}_3 - \text{NH}_4\text{NO}_3$ Mischungen in Abhängigkeit von der Temperatur für verschiedene in der Legende angegebene Verhältnisse der Gewichtsprozente von HNO_3 zu H_2O . Die Symbole bzw. Linien entsprechen den von Kurnakov und Ravitch [1933] experimentell bestimmten bzw. den in der vorliegenden Arbeit berechneten Löslichkeiten.

Tabelle 5.19: Messungen thermodynamischer Eigenschaften wässriger $\text{NH}_4\text{NO}_3 - (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ Lösungen

	N_{mess}^a	m_{min}^b	m_{max}^b	Zusammensetzung ^c	T [K]	m.q.F. ^d	Verzerrung ^e	
a_1	20	0,0002	14,42	1:3,2:0 ^f	298,15	$9,07 \cdot 10^{-3}$	$-3,93 \cdot 10^{-3}$	Tang und Munkelwitz [1981]
a_1	163	6,463	73,32	1:5,1:3,1:2,1:1,2:1,4:1 ^g	298,15	$1,29 \cdot 10^{-2}$	$7,46 \cdot 10^{-3}$	Chan et al. [1992]
a_1	19	7,712	30,85	1:1 ^h	298,15	$3,33 \cdot 10^{-2}$	-0,049	Liang und Chan [1997]
sol	32	17,03	26,78	NH_4NO_3	298,15	49,4	$-6,69 \cdot 10^{-3}$	Silcock [1979]
sol ⁱ	62	5,810	37,12	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 3\text{NH}_4\text{NO}_3$	273,15 – 313,15	53,5	$-3,19 \cdot 10^{-3}$	Silcock [1979]
sol ⁱ	16	5,346	22,88	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{NH}_4\text{NO}_3$	273,15 – 313,15	$6,29 \cdot 10^{-2}$	$-6,57 \cdot 10^{-3}$	Silcock [1979]
sol	6	6,142	18,83	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	313,15	$6,29 \cdot 10^{-2}$	0,019	Silcock [1979]
	318	0,0002	73,32		273,15 – 313,15			

a_1 : Wasseraktivität aus EDG Messungen, sol: Festkörperlöslichkeit. ^a Anzahl der Messungen. ^b Gesamtmolalität $m(\text{NH}_4\text{NO}_3) + m((\text{NH}_4)_2\text{SO}_4)$; ^c molares Verhältnis $\text{NO}_3:\text{SO}_4$ oder Zusammensetzung des Festkörpers bei Löslichkeitsmessungen. ^d mittlerer quadratischer Fehler des Modells; ^e modifizierter mittlerer systematischer Fehler (Gleichung 4.8); ^f 8 bzw. 12 Werte der Wasseraktivität in Mischungen mit $\text{NO}_3:\text{SO}_4$ Verhältnis von 1:3 bzw. 2:1 werden mit den in Tang und Munkelwitz [1981] angegebenen Regressionsgleichungen berechnet. ^g den Abbildungen 4 bis 9 in Chan et al. [1992] entnommen; ^h Abbildung 7 in Liang und Chan [1997] entnommen; ⁱ Anpassung der modellierten Aktivitätsprodukte an die von Clegg et al. [1998b] bestimmten Gleichgewichtskonstanten.

Tabelle 5.20: Messungen thermodynamischer Eigenschaften wässriger HNO₃ – NH₄NO₃ Lösungen

	N _{mess} ^a	m _{min} ^b	m _{max} ^b	T [K]	m.q.F. ^c	Verzerrung ^d	
pK _a ^{*e}	14(14)(0)	0,510	10,82	298,15	1,12 · 10 ⁻²	-1,19 · 10 ⁻³	Maeda und Kato [1995]
sol	6(3)(0)	25,94	5551	298,15	0,10	2,06 · 10 ⁻⁴	Silcock [1979]
sol	7(5)(1)	26,29	143	298,15	0,15	8,53 · 10 ⁻³	Kurnakov und Ravitch [1933]
sol	39(31)(2)	14,57	620	273,15 – 303,15	0,15	-5,54 · 10 ⁻³	Silcock [1979]
sol	6(6)(0)	22,72	35,00	293,15	0,27	0,016	Silcock [1979]
sol	34(24)(5)	11,07	301	263,15 – 328,15	0,15	-3,29 · 10 ⁻³	Kurnakov und Ravitch [1933]
sol ^f	7(7)(0)	8,165	9,158	243,45 – 256,25	2,02 · 10 ⁻²	-9,24 · 10 ⁻³	Kurnakov und Ravitch [1933]
Φ(gp) ^f	7(7)(0)	8,165	9,158	243,45 – 256,25	6,42 · 10 ⁻³	-2,87 · 10 ⁻³	Kurnakov und Ravitch [1933]
Φ(gp)	34(34)(0)	0,704	8,516	237,65 – 270,75	3,67 · 10 ⁻³	-7,53 · 10 ⁻⁴	Kurnakov und Ravitch [1933]
	154(131)(8)	0,510	5551	237,65 – 328,15			

pK_a^{*}: stöchiometrische Dissoziationskonstante von NH₄⁺ in wässrigem Ammoniumnitrat, sol: Löslichkeit von NH₄NO₃(cr), Φ(gp): osmotischer Koeffizient am Gefrierpunkt von Wasser. ^a Anzahl der Messungen. Die erste bzw. zweite Zahl in Klammern ist die Anzahl der Messungen innerhalb des berücksichtigten Konzentrationsbereichs (0 – 25 mol kg⁻¹ HNO₃, 0 – 50 mol kg⁻¹ NH₄NO₃) bzw. der nicht verwendeten Messungen innerhalb dieses Bereichs. ^b Gesamtmolalität $m(\text{HNO}_3) + m(\text{NH}_4\text{NO}_3)$; ^c mittlerer quadratischer Fehler des Modells; ^d modifizierter mittlerer systematischer Fehler (Gleichung 4.8); ^e Die experimentell bestimmten Werte von pK_a^{*} werden mit Hilfe von Aktivitätskoeffizienten von NH₃(aq) in wässrigem Ammoniumnitrat, die ebenfalls von Maeda und Kato [1995] bestimmt wurden, in das Verhältnis der Aktivitätskoeffizienten $\gamma(\text{NH}_4^+)/\gamma(\text{H}^+)$ umgerechnet. ^f Gleichzeitige Sättigung bezüglich Eis und NH₄NO₃(cr)

5.14 $\text{H}_2\text{SO}_4 - \text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$

Dieses ternäre System wurde bei 298,15 K [Hovey et al., 1993] und für Temperaturbereiche zwischen 273,15 und 548,15 K [Holmes und Mesmer, 1994, Christov und Møller, 2004] mit dem Ionenwechselwirkungsmodell von Pitzer [Pitzer, 1991] beschrieben. Eine Beschreibung des Systems mit dem PSC-Modell wurde bisher nur bei 298,15 K vorgenommen [Clegg et al., 1998a]. Eine temperaturabhängige Behandlung des Systems ist problematisch, da für die Temperaturbereiche unterhalb von 298,15 K und oberhalb von 298,15 bis 383,46 K nur Löslichkeitsmessungen zur Verfügung stehen. Allerdings ist die große Zahl verfügbarer Messungen bei 298,15 K für eine fundierte Parametrisierung des Modells bei dieser Temperatur hinreichend. Tabelle 5.21 listet die verfügbaren Datensätze thermodynamischer Eigenschaften wässriger Schwefelsäure/Natriumsulfat Mischungen auf. Die Bildung des Hydrogensulfat-Ions wird während der Anpassung des Modells an die Meßdaten entsprechend Abschnitt 5.1.1 behandelt.

Harned und Sturgis [1925], Randall und Langford [1927], Covington et al. [1965a] und Schwabe und Ferse [1965] haben die Galvanische Zelle



deren Elektrodenpotential durch

$$E = E^\circ - \frac{RT}{2F} \ln(\gamma_{\text{H}^+}^2 \gamma_{\text{SO}_4^{2-}} m(\text{H}^+)^2 m(\text{SO}_4^{2-})) \quad (5.20)$$

gegeben ist, bei 298,15 K untersucht. Im Fall der Messungen von Harned und Sturgis [1925] wird das Standardelektrodenpotential E° der Zelle durch Anwendung von Gleichung 5.20 auf eine reine wässrige Schwefelsäurelösung der Konzentration $0,01 \text{ mol kg}^{-1}$ bestimmt. ³ Zu diesem Zweck wird der mittlere Aktivitätskoeffizient von $\text{H}_2\text{SO}_4(\text{aq})$ mit Hilfe des in Abschnitt 5.1 parametrisierten Modells berechnet. Die Bestimmung des Standardelektrodenpotentials durch die Regression simultan mit den Aktivitätsparametern ergibt 0,6110, 0,6122 bzw. 0,6128 V für die Untersuchungen von Covington et al. [1965a], Randall und Langford [1927] bzw. Schwabe und Ferse [1965]. Der Wert 0,6110 V liegt 1,5 mV unterhalb des von Covington et al. [1965a] bestimmten Standardelektrodenpotentials, während die Werte 0,6122 bzw. 0,6128 V besser mit dem von Rondinini et al. [1988] bestimmten Potential von $0,61257 \pm 0,00018 \text{ V}$ übereinstimmen.

In den Abbildungen 5.54 bis 5.56 sind die Resultate der Anpassung des PSC-Modells an die bei 298,15 K verfügbaren Meßdaten dargestellt.

³Harned und Sturgis [1925] haben in einer reinen $\text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ Lösung der Konzentration $0,01 \text{ mol kg}^{-1}$ ein Elektrodenpotential von 0,7972 V gemessen.

Tabelle 5.21: Messungen thermodynamischer Eigenschaften wässriger $\text{H}_2\text{SO}_4 - \text{Na}_2\text{SO}_4$ – Lösungen

	N_{mess}^a	m_{min}^b	m_{max}^b	Zusammensetzung ^c		Gew. ^d	T [K]	m.q.F. ^e	Verzerrung ^f	
Φ (iso)	22(1)	0,104	6,320	NaHSO ₄	NaCl	1,0	298,15	$3,14 \cdot 10^{-3}$	$2,98 \cdot 10^{-3}$	Stokes [1948]
Φ (iso)	151(0)	0,158	6,611	^g	NaCl	1,0	298,15	$2,54 \cdot 10^{-3}$	$1,37 \cdot 10^{-3}$	Rard [1989]
Φ (iso)	32(0)	1,000	10,68	^h	CaCl ₂	1,0	298,15	$2,09 \cdot 10^{-3}$	$1,25 \cdot 10^{-3}$	Rard [1989]
Φ (iso)	96(3)	0,193	4,754	ⁱ	NaCl	1,0	298,15	$3,03 \cdot 10^{-3}$	$-1,53 \cdot 10^{-3}$	Rard [1992]
Φ (iso)	173(0)	1,000	14,96	ⁱ	CaCl ₂	1,0	298,15	$2,82 \cdot 10^{-3}$	$9,51 \cdot 10^{-5}$	Rard [1992]
Φ (iso)	29(0)	0,520	6,786	NaHSO ₄	NaCl	1,0	383,46	$4,45 \cdot 10^{-3}$	$1,83 \cdot 10^{-3}$	Holmes und Mesmer [1993]
Φ (EDG)	20(0)	10,68	15,00	NaHSO ₄		0,1	298,15	$1,49 \cdot 10^{-2}$	-0,017	Tang und Munkelwitz [1994]
Φ (iso)	64(0)	0,480	5,006	^j	NaCl	1,0	383,46	$3,87 \cdot 10^{-3}$	$-1,95 \cdot 10^{-3}$	Holmes und Mesmer [1994]
EMK ^k	13(0)	0,030	1,100	^l		1,0	298,15	$3,19 \cdot 10^{-3}$	-0,013	Harned und Sturgis [1925]
EMK ^k	16(0)	0,200	2,000	^m		1,0	298,15	$3,28 \cdot 10^{-4}$	$3,76 \cdot 10^{-6}$	Randall und Langford [1927]
EMK	6(0)	0,020	0,109	variabel		1,0	298,15	$2,42 \cdot 10^{-4}$	$4,38 \cdot 10^{-6}$	Covington et al. [1965a]
EMK	20(0)	0,501	1,910	ⁿ		1,0	298,15	$8,08 \cdot 10^{-4}$	$-2,18 \cdot 10^{-5}$	Schwabe und Ferse [1965]
α°	8(1)	0,0004	0,509	NaHSO ₄		1,0	298,15	$2,76 \cdot 10^{-3}$	$5,69 \cdot 10^{-4}$	Sherrill und Noyes [1926]
α°	13(0)	0,0009	2,368	NaHSO ₄		1,0	298,15	$2,31 \cdot 10^{-2}$	0,038	Lindstrom und Wirth [1969]
sol	91(44)	0,554	8,585	variabel	1	1,0	273,15 – 293,15	$2,52 \cdot 10^{-3}$	0,070	Silcock [1979]
sol	79(16)	7,536	18,94	variabel	2	1,0	273,15 – 319,15	$8,19 \cdot 10^{-2}$	$1,29 \cdot 10^{-5}$	Silcock [1979]
sol	91(41)	7,910	17,28	variabel	3	1,0	273,15 – 319,15	$2,72 \cdot 10^{-2}$	$5,20 \cdot 10^{-5}$	Silcock [1979]
sol	59(35)	4,109	9,879	variabel	4	1,0	288,15 – 319,15	$8,32 \cdot 10^{-2}$	-0,048	Silcock [1979]
sol	77(55)	16,57	29,49	variabel	5	1,0	273,15 – 319,15	0,60	$1,25 \cdot 10^{-4}$	Silcock [1979]
	1060(196)	0,0004	29,49				273,15 – 383,46			

Φ : stöchiometrischer osmotischer Koeffizient aus isopiesterischer Messung (iso) oder Bestimmung des elektrodynamischen Gleichgewichts (EDG), EMK: Elektrodenpotential, α : Dissoziationsgrad des Hydrogensulfat-Ions, sol: Festkörperlöslichkeit. ^a Anzahl der Messungen. Die Zahl in Klammern ist die Anzahl der nicht verwendeten Messungen. ^b Gesamtmolalität $m(\text{H}_2\text{SO}_4) + m(\text{Na}_2\text{SO}_4)$; ^c Bezugsstandard bei isopiesterischen Messungen bzw. Festkörper bei Löslichkeitsmessungen: 1: $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}(\text{cr})$, 2: $\text{NaHSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}(\text{cr})$, 3: $\text{Na}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2(\text{cr})$, 4: $\text{Na}_2\text{SO}_4(\text{cr})$, 5: $\text{NaHSO}_4(\text{cr})$; ^d Gewicht der Residuen in der Regression; ^e Mittlerer quadratischer Fehler des Modells; ^f Modifizierter mittlerer systematischer Fehler (Gleichung 4.8); ^g $(1-y)\text{H}_2\text{SO}_4 + y\text{Na}_2\text{SO}_4$ für $y \in \{0,8492; 0,70189; 0,55595; 0,50011\}$; ^h $y \in \{0,55595; 0,50011\}$; ⁱ $y \in \{0,37439; 0,24962; 0,12471\}$; ^j $(1-x)\text{NaHSO}_4 + x\text{Na}_2\text{SO}_4$ für $x \in \{0,35; 0,5; 0,65\}$; ^k Umrechnung der Elektrodenpotentiale von internationalen auf absolute Volt. ^l $m(\text{H}_2\text{SO}_4) \in \{0,1; 0,01\}$; ^m $m(\text{H}_2\text{SO}_4) + m(\text{Na}_2\text{SO}_4) \in \{0,1; 0,5; 1,2\}$; ⁿ $m(\text{H}_2\text{SO}_4) \in \{0,001; 0,002; 0,005; 0,008; 0,01\}$; ^o Konzentrationsangaben in mol dm^{-3} werden unter Verwendung der in Söhnel und Novotný [1985] angegebenen Dichte von $\text{NaHSO}_4(\text{aq})$ in Molalitäten umgerechnet.

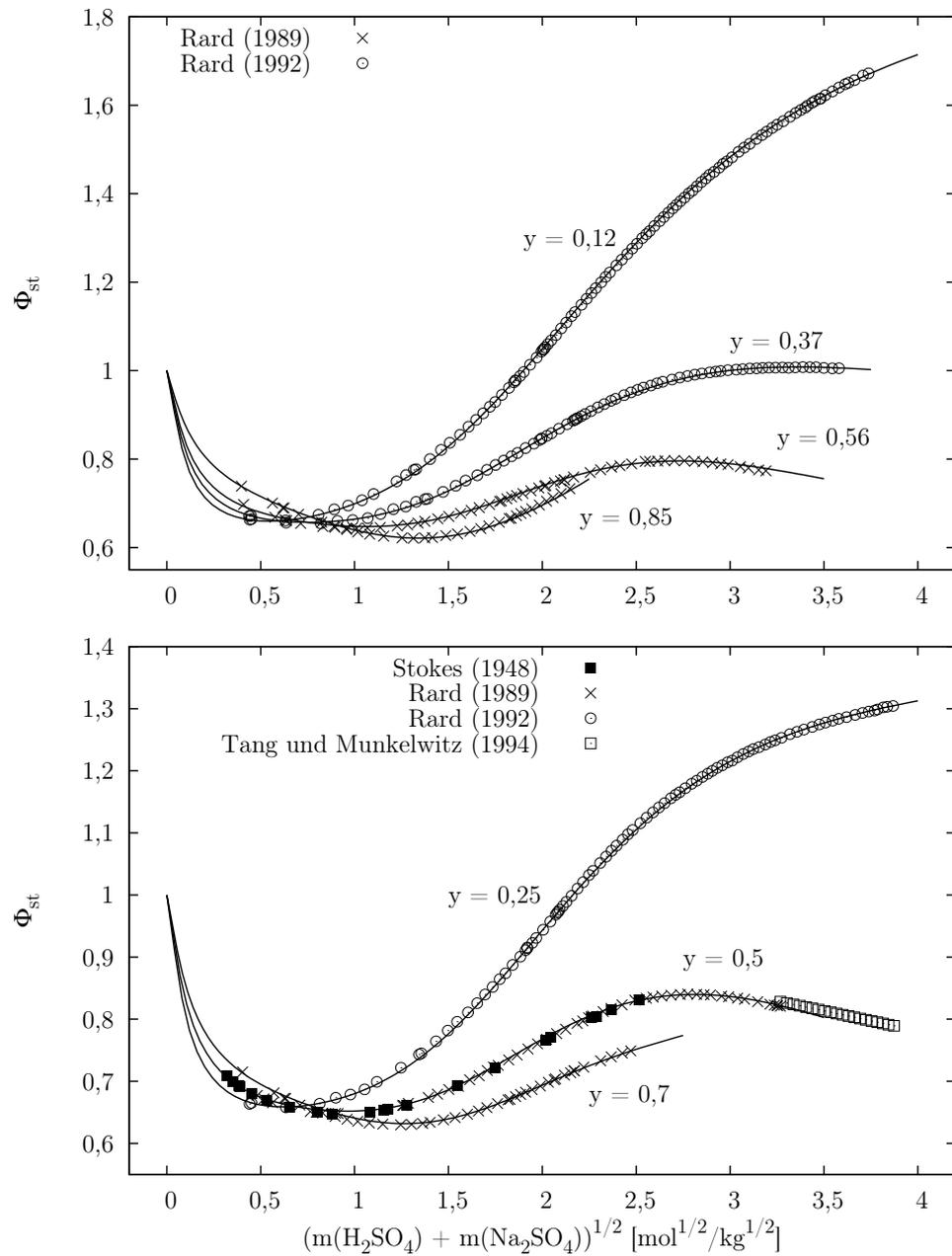


Abbildung 5.54: Stöchiometrischer osmotischer Koeffizient von $\{(1 - y)\text{H}_2\text{SO}_4 + y\text{Na}_2\text{SO}_4\}(\text{aq})$ bei 298,15 K. Die Linien entsprechen den Berechnungen mit dem in der vorliegenden Arbeit parametrisierten Modell.

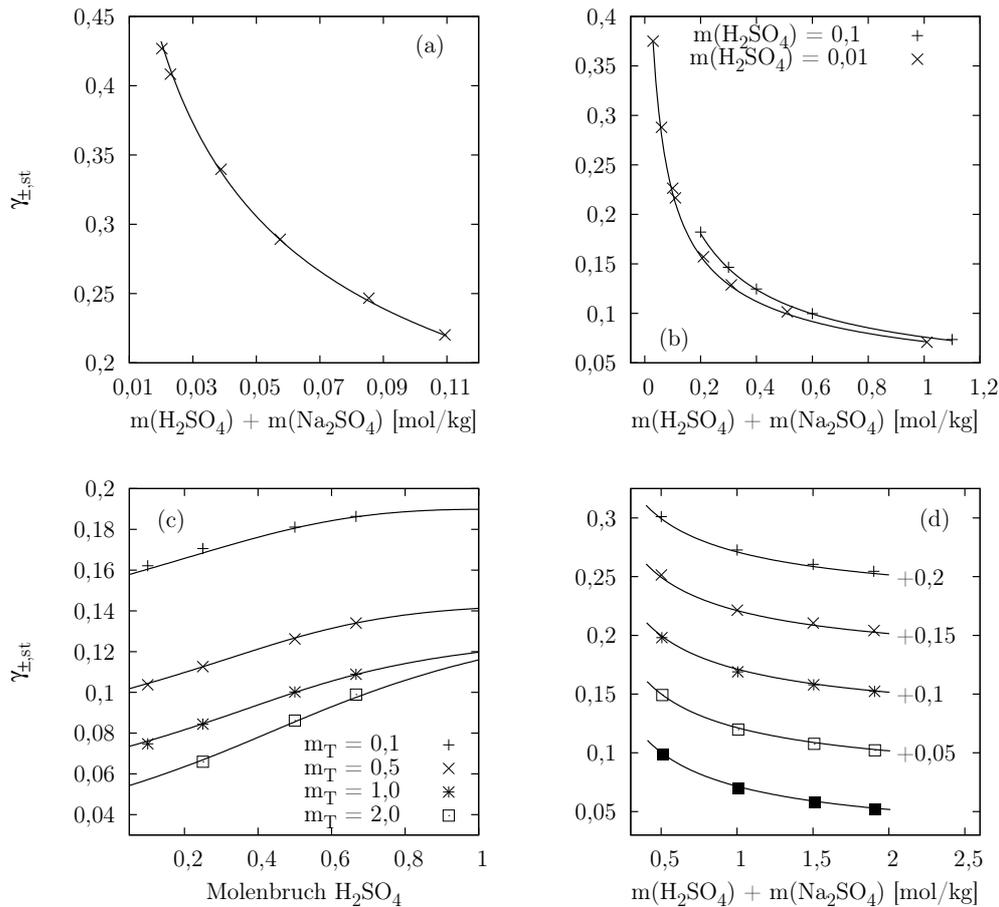


Abbildung 5.55: Stöchiometrischer mittlerer Aktivitätskoeffizient von H_2SO_4 in wässrigen $\text{H}_2\text{SO}_4 - \text{Na}_2\text{SO}_4$ Mischungen bei 298,15 K. (a) Covington et al. [1965a]; (b) Harned und Sturgis [1925]; (c) Randall und Langford [1927] für die angegebenen Gesamtmolalitäten $m_T = m(\text{H}_2\text{SO}_4) + m(\text{Na}_2\text{SO}_4)$; (d) Schwabe und Ferse [1965] für die H_2SO_4 Molalitäten 0,001 (+), 0,002 (x), 0,005 (*), 0,008 (□) und 0,01 mol kg⁻¹ (■) verschoben um die in der Abbildung angegebenen Werte. In allen Abbildungen entsprechen die Linien den Berechnungen mit dem in der vorliegenden Arbeit parametrisierten Modell.

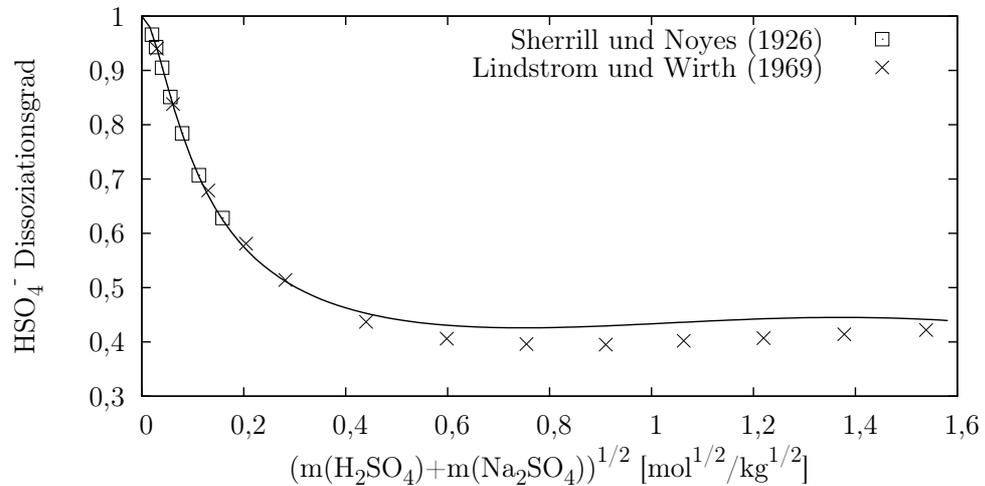
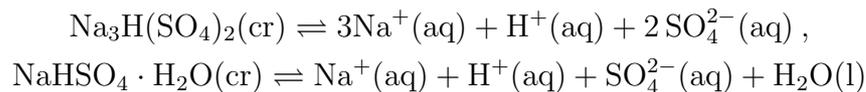


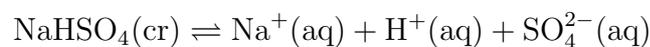
Abbildung 5.56: Dissoziationsgrad des Hydrogensulfat-Ions in wässrigem Natriumhydrogensulfat bei 298,15 K. Die Linien entsprechen den Berechnungen mit dem in der vorliegenden Arbeit parametrisierten Modell.

Obwohl die Verwendung der Messungen des osmotischen Koeffizienten verschiedener Schwefelsäure/Natriumsulfat Mischungen (siehe Tabelle 5.21) bei 383,46 K eine Extrapolation des Gültigkeitsbereichs des PSC-Modells für das Teilsystem $\text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ darstellt, werden sie hier zur Stabilisierung des Modells bei Temperaturen oberhalb von 298,15 K einbezogen. Abbildung 5.57 zeigt die Residuen aller in die Parametrisierung eingeflossener stöchiometrischer osmotischer Koeffizienten. Die Anpassung des Modells an die Meßdaten ist mit Ausnahme der weniger genauen EDG Messungen zufriedenstellend.

Mit steigender Schwefelsäurekonzentration kristallisieren in $\text{H}_2\text{SO}_4 - \text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ Lösungen unterhalb von $21 \text{ mol kg}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ die Festkörper $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}(\text{cr})$, $\text{Na}_2\text{SO}_4(\text{cr})$, $\text{Na}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2(\text{cr})$, $\text{NaHSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}(\text{cr})$ und $\text{NaHSO}_4(\text{cr})$ [Harvie et al., 1984]. Dieses komplexe Phasendiagramm ist in Abbildung 5.58 bei verschiedenen Temperaturen dargestellt. Die zur temperaturabhängigen Beschreibung der Gleichgewichtskonstanten der Reaktionen



und



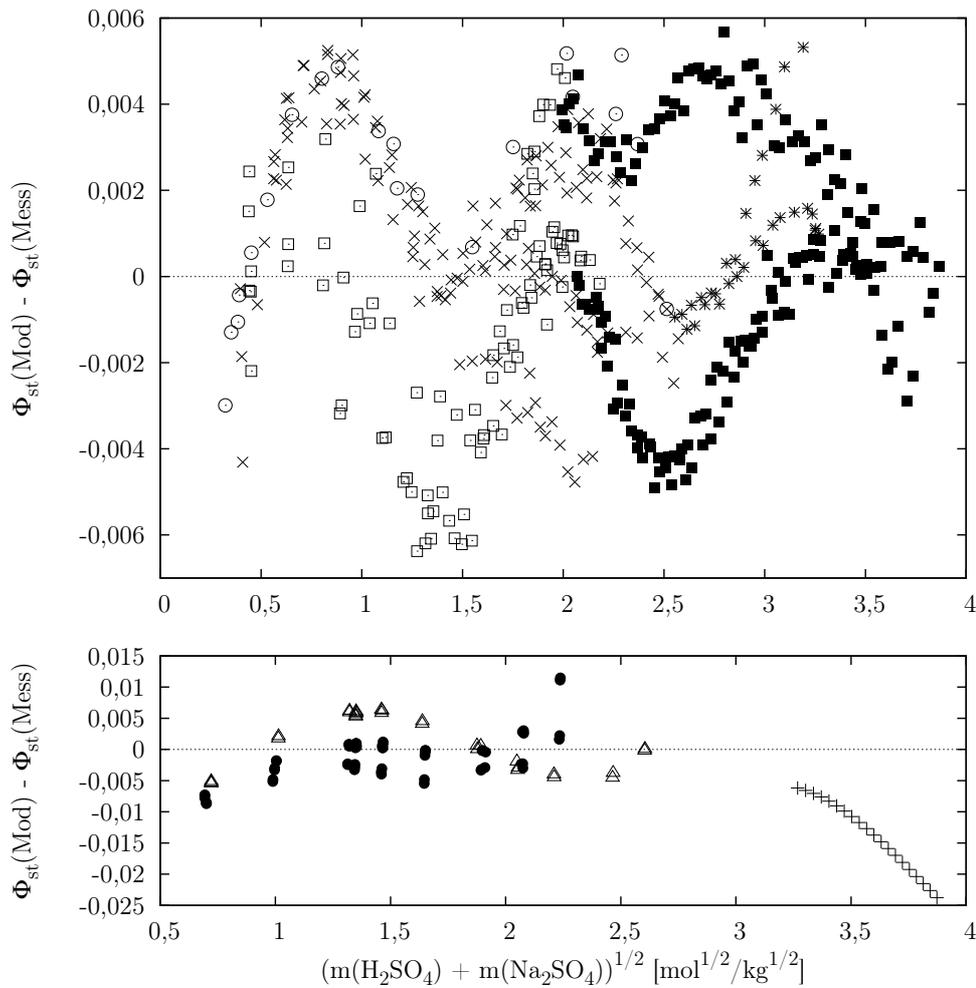


Abbildung 5.57: Residuen des stöchiometrischen osmotischen Koeffizienten von $\text{H}_2\text{SO}_4 - \text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ Lösungen. Messungen bei 298,15 K: Stokes [1948] (\odot); Rard [1989], Bezugsstandard NaCl (\times); Rard [1989], Bezugsstandard CaCl_2 ($*$); Rard [1992], Bezugsstandard NaCl (\square); Rard [1992], Bezugsstandard CaCl_2 (\blacksquare); Tang und Munkelwitz [1994] ($+$). Messungen bei 383,46 K: Holmes und Mesmer [1993] (\triangle); Holmes und Mesmer [1994] (\bullet).

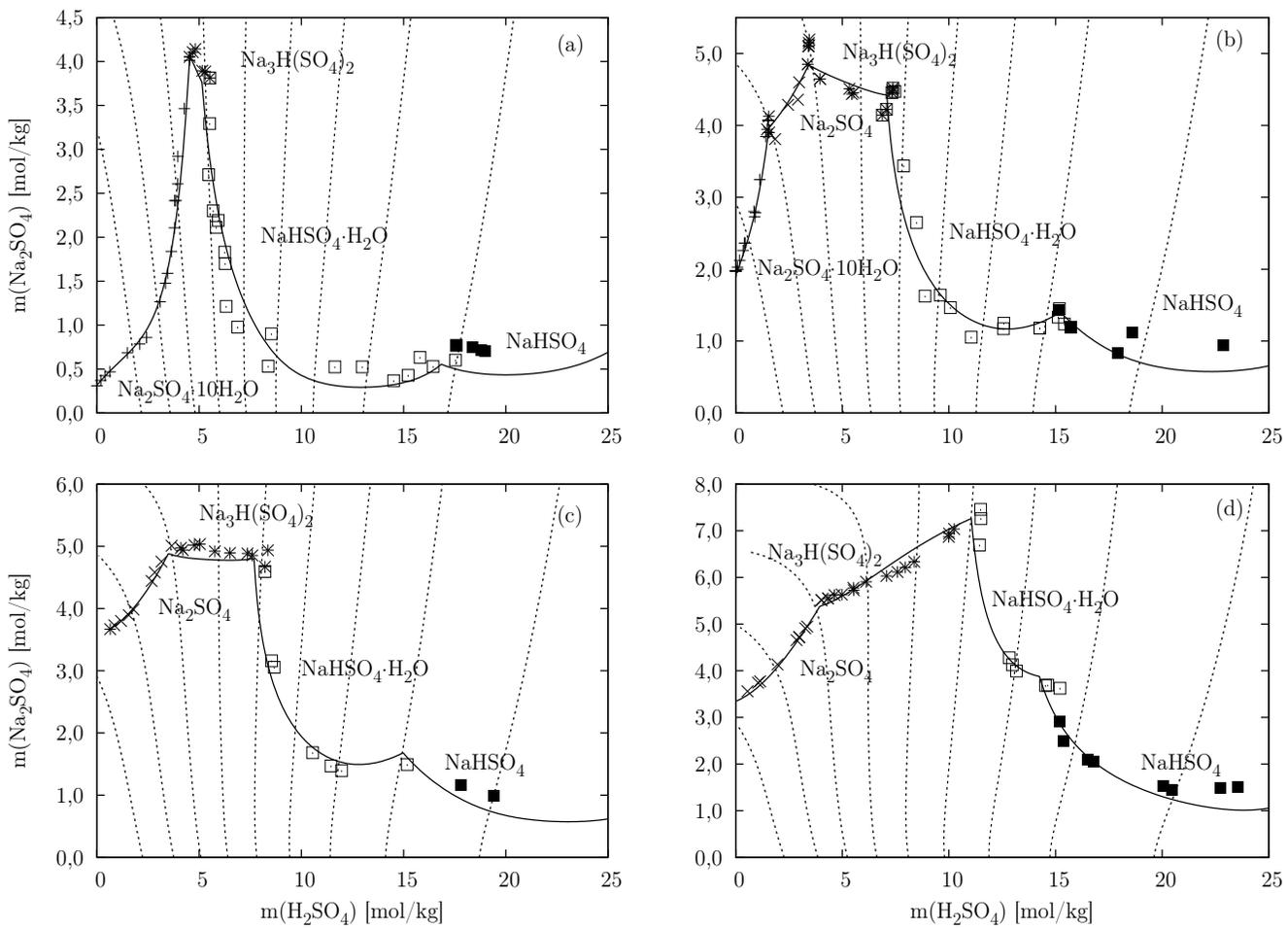


Abbildung 5.58: Erläuterung auf der folgenden Seite

Abbildung 5.58: (auf der vorangegangenen Seite): Phasendiagramme des Systems $\text{H}_2\text{SO}_4 - \text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ bei verschiedenen Temperaturen: (a) 273,15 K, (b) 298,15 K, (c) 302,65 K, (d) 319,15 K. Die Symbole entsprechen den in Silcock [1979] tabellierten Löslichkeiten von $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}(\text{cr})$ (+), $\text{Na}_2\text{SO}_4(\text{cr})$ (\times), $\text{Na}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2(\text{cr})$ (*), $\text{NaHSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}(\text{cr})$ (\square) sowie $\text{NaHSO}_4(\text{cr})$ (\blacksquare), und die durchgezogenen Linien den mit dem in der vorliegenden Arbeit parametrisierten Modell berechneten Sättigungskurven. Die gestrichelten Linien zeigen die berechneten Konturen konstanter relativer Gleichgewichtsfeuchte von 10 % mit fallender H_2SO_4 Molalität in 10 % Schritten ansteigend bis 90 %.

erforderlichen Parameter werden simultan mit den Aktivitätsparametern bestimmt und sind in Tabelle 5.36 aufgeführt. Die ebenfalls in Abbildung 5.58 dargestellten Linien konstanter relativer Gleichgewichtsfeuchte weisen die Besonderheit auf, daß oberhalb von ca. 7 mol kg^{-1} H_2SO_4 die Natriumsulfatkonzentration mit steigender relativer Feuchte *zunimmt*. Dieses Verhalten ist qualitativ ähnlich zu demjenigen des Systems $\text{H}_2\text{SO}_4 - (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ und belegt die Wichtigkeit einer expliziten Behandlung der Dissoziation des Hydrogensulfat-Ions [Clegg et al., 1998a].

5.15 $\text{HNO}_3 - \text{NaNO}_3 - \text{H}_2\text{O}$

Für die Parametrisierung des PSC-Modells für dieses System stehen einige HNO_3 - und H_2O - Dampfdruckmessungen für niedrige NaNO_3 Molalitäten sowie Löslichkeitsmessungen über einen ausgedehnten Temperaturbereich zur Verfügung (siehe Tabelle 5.22).

In den Abbildungen 5.59 und 5.60 sind die Resultate der Anpassung des Modells an die verfügbaren thermodynamischen Daten dargestellt. Während die Übereinstimmung zwischen Modell und Meßwerten für die Wasseraktivitäten und die Löslichkeiten von $\text{NaNO}_3(\text{cr})$ gut ist, ergeben sich Abweichungen beim mittleren Aktivitätskoeffizienten von HNO_3 und der gleichzeitigen Sättigung bezüglich Eis und $\text{NaNO}_3(\text{cr})$. Die Molalitäten von HNO_3 bzw. NaNO_3 bei Sättigung bezüglich Eis und $\text{NaNO}_3(\text{cr})$ werden vom Modell leicht über- bzw. unterschätzt. Die Ursache dieses Verhaltens ist nicht offensichtlich. Im Gegensatz hierzu gelingt die Berechnung der Zusammensetzung und Temperatur bei gleichzeitiger Sättigung bezüglich Eis, $\text{NaNO}_3(\text{cr})$ und $\text{HNO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}(\text{cr})$ gut, wie Abbildung 5.60 unten zeigt.

Modellparameter für das System $\text{HNO}_3 - \text{NaNO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ sind in Tabelle 5.37 aufgeführt.

Tabelle 5.22: Messungen thermodynamischer Eigenschaften wässriger HNO_3 – NaNO_3 Lösungen

	N^a	m_{\min}^b	m_{\max}^b	T [K]	m.q.F. c	Verzerrung d	
Φ (dd)	3	17,14	25,05	298,15	$4,94 \cdot 10^{-3}$	$9,90 \cdot 10^{-4}$	e
γ_{\pm}	3	17,14	25,05	298,15	0,14	0,045	e
sol f	28	6,652	28,81	273,75 – 338,15	0,46	$1,46 \cdot 10^{-3}$	g, h
sol $^f, i$	12	6,652	8,667	226,75 – 255,05	$2,77 \cdot 10^{-2}$	$5,87 \cdot 10^{-3}$	g
sol $^i, j$	12	6,652	8,667	226,75 – 255,05	$7,11 \cdot 10^{-3}$	$7,20 \cdot 10^{-3}$	g
	58	6,652	28,81	226,75 – 338,15			

Φ (dd): osmotischer Koeffizient aus direkter Dampfdruckmessung, γ_{\pm} : mittlerer Aktivitätskoeffizient von HNO_3 aus Messung des HNO_3 -Dampfdrucks, sol: Festkörperlöslichkeit. a Anzahl der Messungen. b Gesamtmolalität $m(\text{HNO}_3) + m(\text{NaNO}_3)$; c mittlerer quadratischer Fehler des Modells; d modifizierter mittlerer systematischer Fehler (Gleichung 4.8); e Flatt und Benguerel [1962]; f Sättigung bezüglich $\text{NaNO}_3(\text{cr})$; g Kurnakov und Nikolajew [1927] h Saslawsky et al. [1935] i gleichzeitige Sättigung bezüglich Eis und $\text{NaNO}_3(\text{cr})$. j Sättigung bezüglich Eis. In der Regression wird die Wasseraktivität am Gefrierpunkt verwendet.

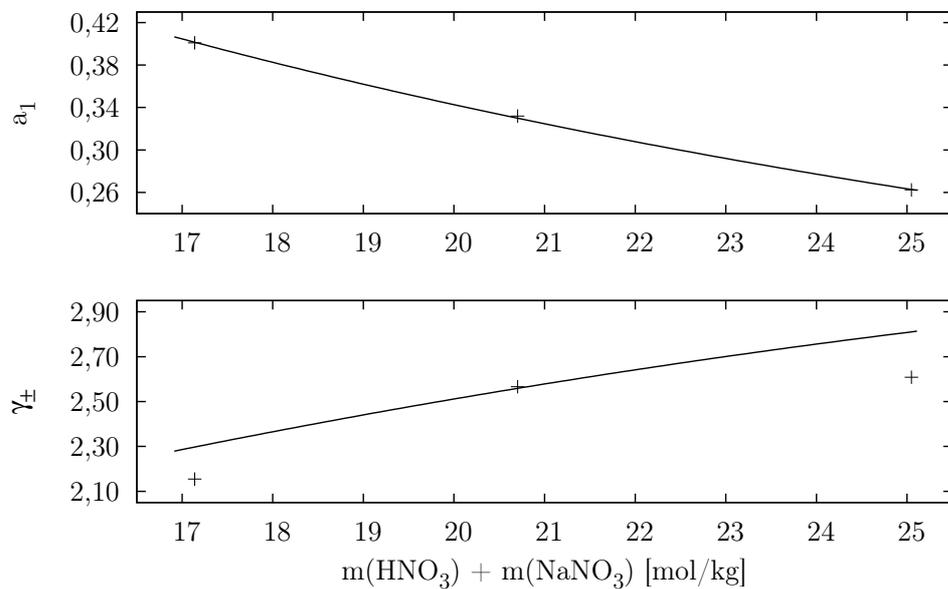


Abbildung 5.59: Wasseraktivität (oben) und mittlerer Aktivitätskoeffizient von HNO_3 (unten) von wässrigen HNO_3 – NaNO_3 Lösungen in Abhängigkeit von der Gesamtmolalität bei 298,15 K. Die Linien bzw. Symbole entsprechen den Berechnungen mit dem in der vorliegenden Arbeit parametrisierten Modell bzw. den Dampfdruckmessungen von Flatt und Benguerel [1962].

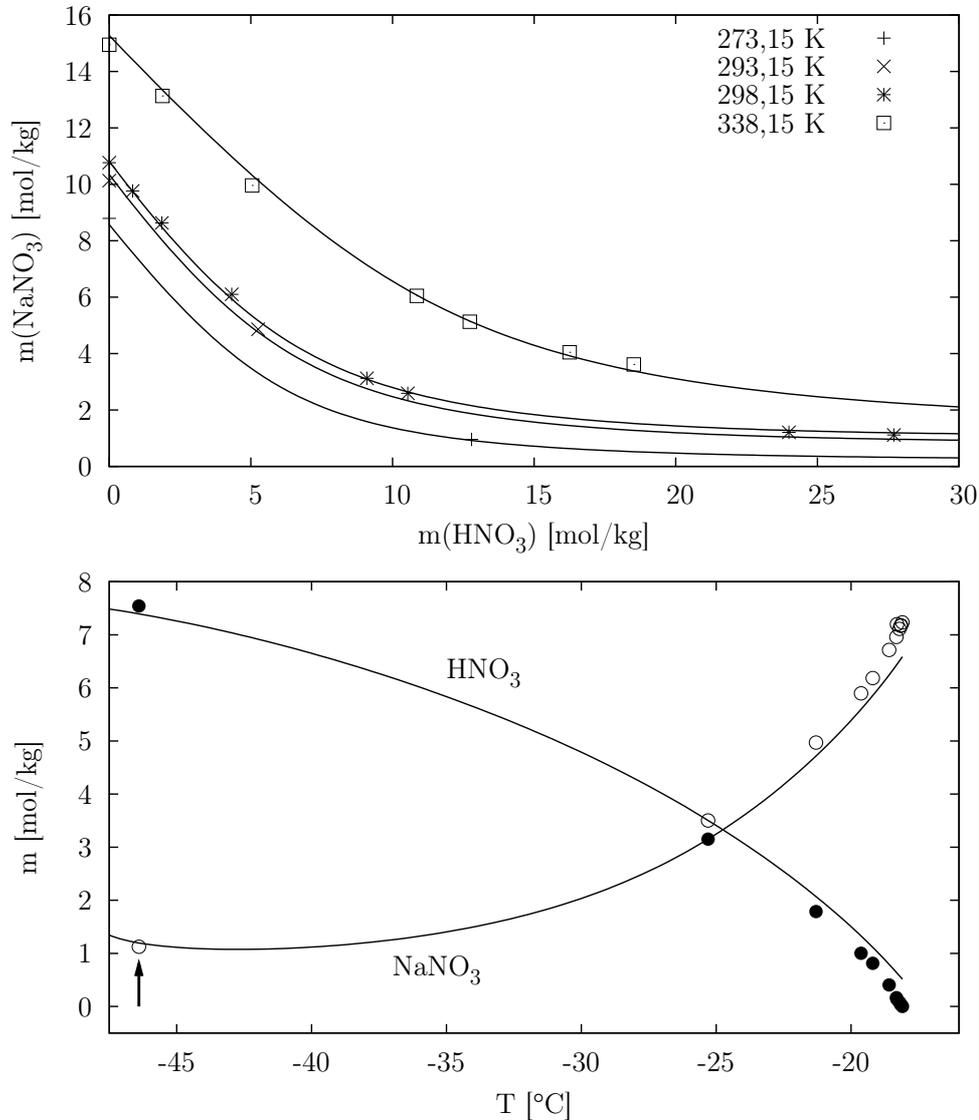
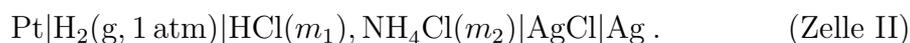
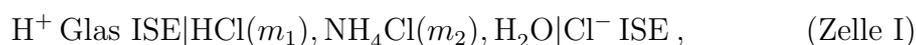


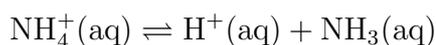
Abbildung 5.60: Löslichkeiten im System $\text{HNO}_3 - \text{NaNO}_3 - \text{H}_2\text{O}$. Oben: Löslichkeiten von $\text{NaNO}_3(cr)$ in wässriger Salpetersäure bei verschiedenen Temperaturen. Die Linien entsprechen den Berechnungen mit dem in der vorliegenden Arbeit parametrisierten Modell und die Symbole den Messungen von Kurnakov und Nikolajew [1927] (*, □) sowie Saslawsky et al. [1935] (+, ×). Unten: Gleichzeitige Sättigung von wässrigen $\text{HNO}_3 - \text{NaNO}_3$ Mischungen bezüglich Eis und $\text{NaNO}_3(cr)$ in Abhängigkeit von der Temperatur. Die Symbole (○) bzw. (●) entsprechen den von Kurnakov und Nikolajew [1927] gemessenen HNO_3 bzw. NaNO_3 Molalitäten. Mit dem PSC-Modell berechnete HNO_3 und NaNO_3 Molalitäten werden durch die Linien repräsentiert. Bei der durch den Pfeil markierten Temperatur tritt Sättigung bezüglich $\text{HNO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}(cr)$ ein.

5.16 HCl – NH₄Cl – H₂O

Die verfügbaren Daten für wässrige HCl – NH₄Cl Lösungen setzen sich aus Messungen der HCl Aktivität, der Löslichkeit von NH₄Cl(cr) und Eis in wässriger Salzsäure und einigen Messungen des HCl Dampfdrucks zusammen (siehe Tabelle 5.23). Der mittlere Aktivitätskoeffizient von HCl wurde durch Messung der Elektrodenpotentiale der Galvanischen Zellen I [Ji et al., 2000a] und II [Downes, 1975, Robinson et al., 1974, Chan et al., 1979] bestimmt:



Maeda et al. [1993] haben die scheinbare Dissoziationskonstante K_m der Reaktion



in wässrigen Ammoniumchloridlösungen, die durch

$$K_m = \frac{m(\text{H}^+)m(\text{NH}_3(\text{aq}))}{m(\text{NH}_4^+)}$$

gegeben ist, für NH₄Cl Molalitäten bis ca. 7 mol kg⁻¹ bei 298,15 K experimentell bestimmt. K_m steht mit der Dissoziationskonstante K_a von NH₄⁺(aq) über

$$K_a = \frac{a_{\text{H}^+} a_{\text{NH}_3}}{a_{\text{NH}_4^+}} = K_m \frac{\gamma_{\text{H}^+} \gamma_{\text{NH}_3}}{\gamma_{\text{NH}_4^+}} \quad (5.21)$$

in Beziehung. Dabei sind die a_x bzw. γ_x die Aktivitäten bzw. Aktivitätskoeffizienten der Komponente x .

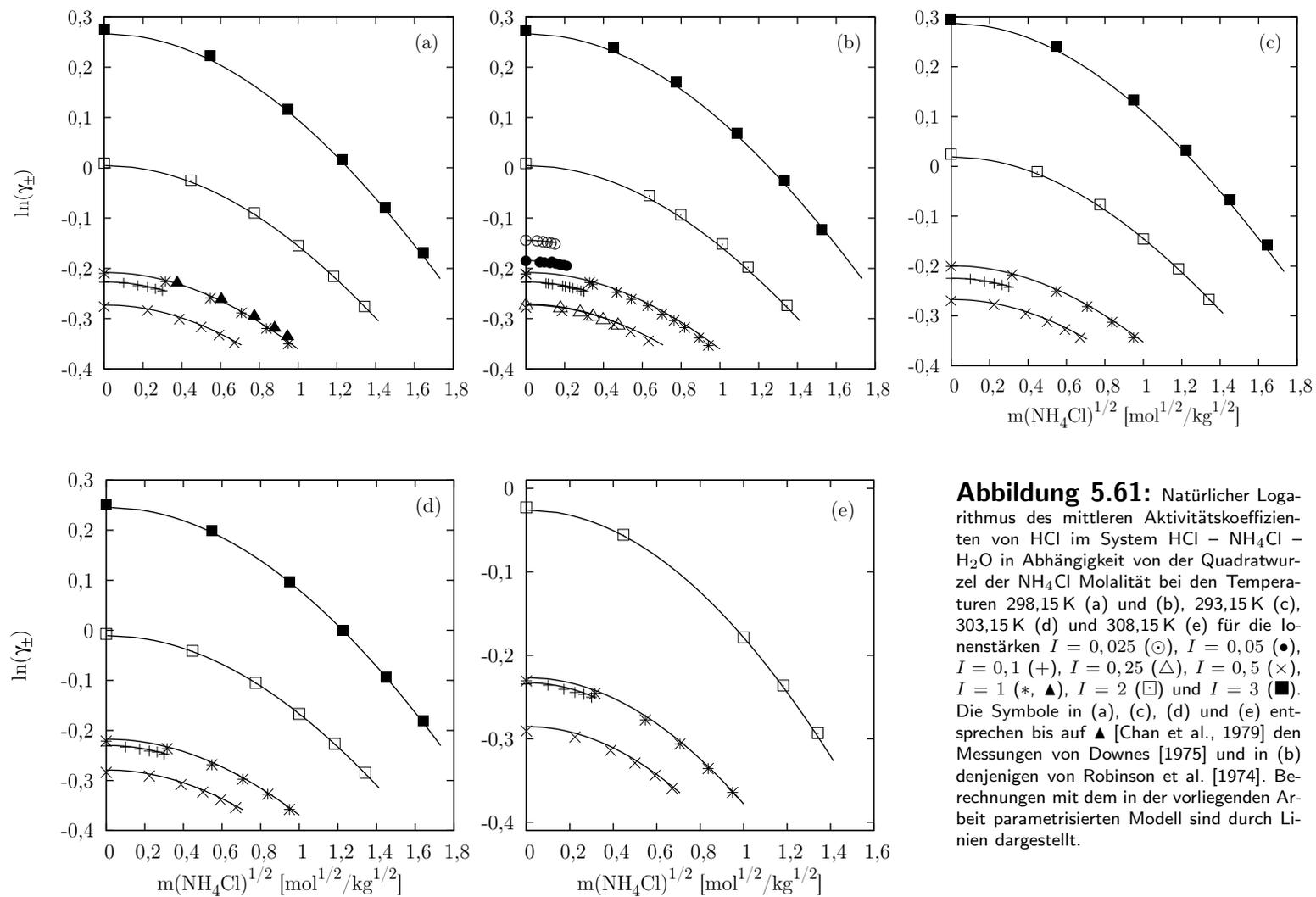
Die Abbildungen 5.61 und 5.62 zeigen ein über den betrachteten Konzentrations- und Temperaturbereich zufriedenstellendes Resultat der Anpassung des PSC-Modells an die aus EMK Messungen gewonnenen mittleren Aktivitätskoeffizienten von HCl. Wie Abbildung 5.63 zeigt, liegen die berechneten Sättigungskonzentrationen von NH₄Cl(cr) bei 273,15 und 298,15 K leicht über den experimentell bestimmten Werten.

Die von Maeda et al. [1993] gemessenen Werte der Dissoziationskonstante von NH₄(aq) werden nicht in der Regression verwendet, sind aber als Verhältnis der Aktivitätskoeffizienten von NH₄⁺ und H⁺, das über Gleichung 5.21 mit Hilfe der Dissoziationskonstante K_a und ebenfalls von Maeda et al. gemessenen Aktivitätskoeffizienten von NH₃(aq) in NH₄Cl(aq) bestimmt wird,

Tabelle 5.23: Messungen thermodynamischer Eigenschaften wässriger HCl – NH₄Cl Lösungen

	N _{mess} ^a	m _{min} ^b	m _{max} ^b	c	T [K]	m.q.F. ^d	Verzerrung ^e	
EMK	55(0)	0,025	3,000	II ^f	298,15	4,12 · 10 ⁻³	1,86 · 10 ⁻³	Robinson et al. [1974]
EMK	95(1)	0,100	3,000	II ^g	293,15 – 308,15	3,30 · 10 ⁻³	7,43 · 10 ⁻⁴	Downes [1975]
EMK	5(0)	1,000	1,000	II ^g	298,15	4,44 · 10 ⁻³	-5,37 · 10 ⁻³	Chan et al. [1979]
EMK	113(1)	0,086	1,343	I ^{g,h}	298,15 – 313,15	2,60 · 10 ⁻³	1,63 · 10 ⁻³	Ji et al. [2000a]
p _{HCl}	4(3)	10,39	16,73	i	298,15	2,45	0,075	Silcock [1979]
sol	113(52)	3,910	25,61	NH ₄ Cl(cr)	273,15 – 298,15	3,98	-0,068	Silcock [1979]
sol	5(2)	3,557	8,645	Eis ^j	198,15 – 254,55	0,12	6,48 · 10 ⁻⁴	Silcock [1979]
	390(59)	0,025	25,61		198,15 – 313,15			

EMK: Elektrodenpotential, p_{HCl} HCl-Dampfdruck, sol: Festkörperlöslichkeit. ^a Anzahl der Messungen. Die Zahl in Klammern ist die Anzahl der nicht verwendeten Messungen. ^b Gesamtmolalität $m(\text{HCl}) + m(\text{NH}_4\text{Cl})$; ^c Typ der Galvanischen Zelle bei EMK Messungen bzw. Festkörper bei Löslichkeitsmessungen; ^d mittlerer quadratischer Fehler des Modells; ^e modifizierter mittlerer systematischer Fehler (Gleichung 4.8); ^f Berechnung der mittleren Aktivitätskoeffizienten von HCl aus den gemessenen elektromotorischen Kräften unter Verwendung der tabellierten Standardelektrodenpotentiale über die Beziehung $E = E^\circ - \frac{RT}{F} \ln(m(\text{HCl})(m(\text{HCl}) + m(\text{NH}_4\text{Cl}))\gamma_{\pm}^2)$; ^g Verwendung der tabellierten mittleren Aktivitätskoeffizienten von HCl; ^h Messungen für fünf molare Anteile $y = m(\text{NH}_4\text{Cl})/(m(\text{HCl}) + m(\text{NH}_4\text{Cl}))$ von Ammoniumchlorid ($y \in \{0, 1; 0, 3; 0, 5; 0, 7; 0, 9\}$) bei 298,15 und 313,15 K; ⁱ Umrechnung auf mittlere Aktivitätskoeffizienten von HCl; ^j Umrechnung auf osmotische Koeffizienten bei der Gefriertemperatur.



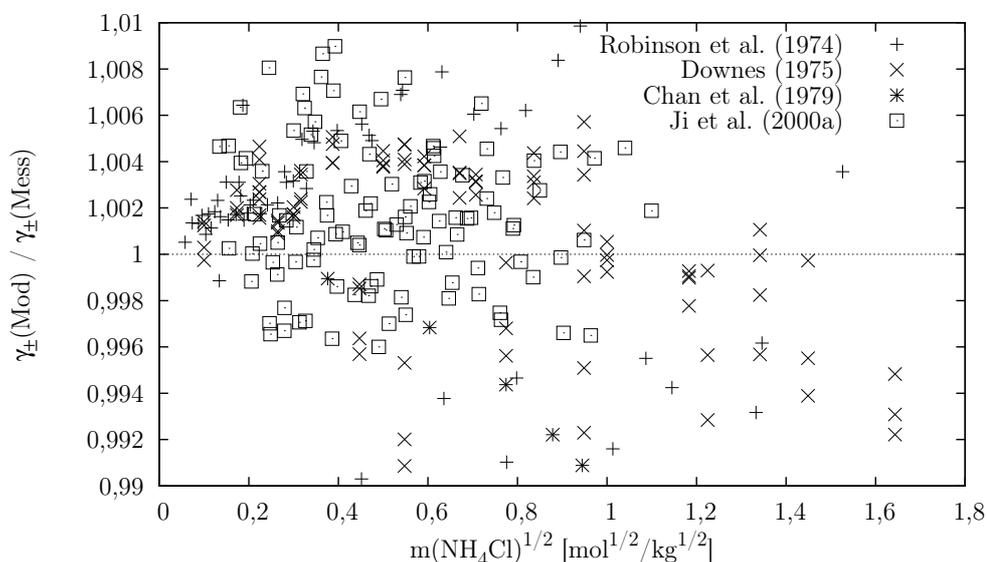


Abbildung 5.62: Residuen des mittleren Aktivitätskoeffizienten von HCl in wässrigen HCl – NH₄Cl Lösungen in Abhängigkeit von der Quadratwurzel der Ammoniumchlorid Konzentration dargestellt als Quotient des modellierten und experimentell bestimmten Aktivitätskoeffizienten.

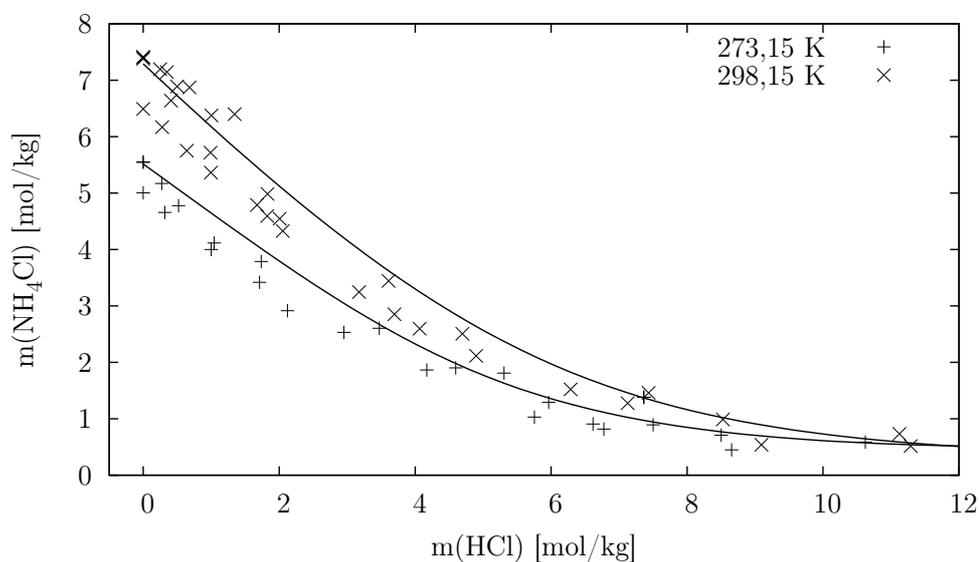


Abbildung 5.63: Löslichkeiten von NH₄Cl(cr) in wässriger Salzsäure bei 273,15 und 298,15 K. Die Linien entsprechen den Berechnungen mit dem in der vorliegenden Arbeit parametrisierten Modell und die Symbole den in Silcock [1979] tabellierten Messungen.

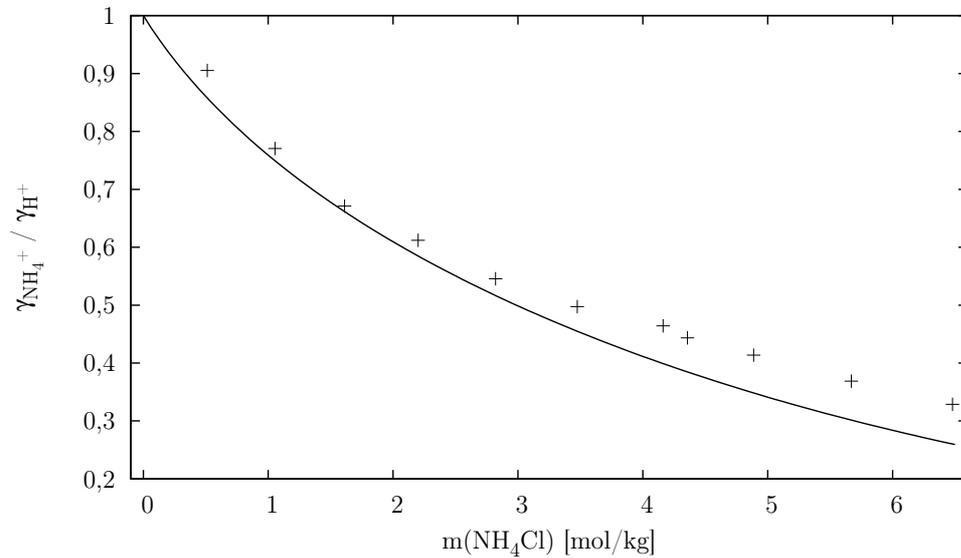


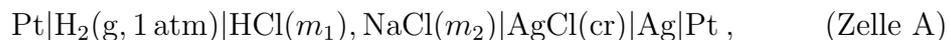
Abbildung 5.64: Verhältnis der Aktivitätskoeffizienten von NH_4^+ und H^+ in wässrigem Ammoniumchlorid in Abhängigkeit von der NH_4Cl Molalität bei 298,15 K. Die Symbole entsprechen den aus Messungen der Dissoziationskonstante K_m bestimmten Werten [Maeda et al., 1993] und die Linie den Berechnungen des parametrisierten PSC-Modells.

in Abbildung 5.64 zusammen mit dem modellierten Verhältnis $\gamma_{\text{NH}_4^+} / \gamma_{\text{H}^+}$ dargestellt. Mit zunehmender NH_4Cl Molalität weicht das modellierte Verhältnis der Aktivitätskoeffizienten zunehmend von dem aus den Messungen berechneten ab. Clegg et al. [1998a] erhielten eine ähnliche Abweichung, die allerdings unabhängig von der NH_4Cl Molalität ist.

Mischungsparameter für das System $\text{HCl} - \text{NH}_4\text{Cl} - \text{H}_2\text{O}$ sind in Tabelle 5.37 aufgeführt.

5.17 $\text{HCl} - \text{NaCl} - \text{H}_2\text{O}$

Zur Parametrisierung des PSC-Modells für das System $\text{HCl} - \text{NaCl} - \text{H}_2\text{O}$ liegen EMK Messungen über größere Konzentrations- und Temperaturbereiche sowie Löslichkeitsmessungen von $\text{NaCl}(\text{cr})$ in $\text{HCl}(\text{aq})$ und Messungen der Gefrierpunktserniedrigung vor, die in Tabelle 5.24 aufgeführt sind. Hawkins [1932], Harned [1959], Macaskill et al. [1977], Chan et al. [1979] und Jiang [1996] haben die Zelle



deren Elektrodenpotential mit dem mittleren Aktivitätskoeffizienten γ_{\pm} von HCl über

$$E = E^{\circ} - \frac{RT}{F} \ln(m_1(m_1 + m_2)\gamma_{\pm}^2) \quad (5.22)$$

in Beziehung steht, untersucht. Während Harned [1959] Regressionsgleichungen zur Berechnung des mittleren Aktivitätskoeffizienten angibt, ist bei den anderen Untersuchungen eine Berechnung von γ_{\pm} aus den experimentell bestimmten Elektrodenpotentialen mit Hilfe von Gleichung 5.22 möglich.

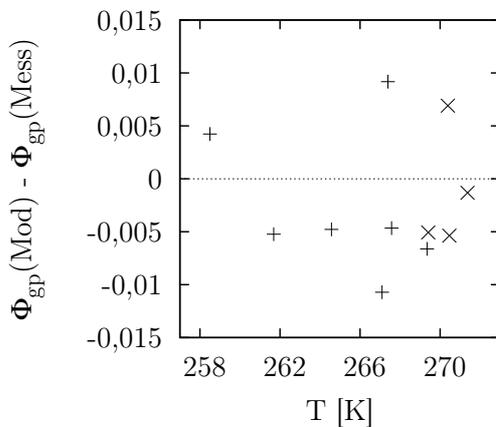


Abbildung 5.65: Residuen des osmotischen Koeffizienten bei der Gefriertemperatur in wässrigen HCl – NaCl Mischungen in Abhängigkeit von der Temperatur für die Messungen von Klein und Svanberg [1920] (×) und Sementschenko und Sawada [1932] (+).

wählen eine ähnliche Vorgehensweise zur Bestimmung des Standardpotentials der Zelle A. Lietzke et al. [1965] haben das Elektrodenpotential der Zelle A für Ionenstärken von 0,4 und 1 mol kg⁻¹ bei 298,15, 333,15 K und höheren Temperaturen gemessen. Da deren Resultate für 1 mol kg⁻¹ bei 298,15 K stark von Ergebnissen anderer Autoren [Harned, 1959, Chan et al., 1979] abweichen, wird auf die Verwendung der Resultate von Lietzke et al. verzichtet.

Die Abbildungen 5.65 bis 5.67 zeigen zufriedenstellende Resultate der Anpassung des PSC-Modells an die verwendeten experimentellen Daten. Die EMK Messungen von Jiang [1996], die eine starke Streuung aufweisen, und von Harned [1959], die nur in Form von Regressionsgleichungen vorliegen, gehen mit einem reduzierten Gewicht in die Regression ein.

Zu diesem Zweck ist die Kenntnis des Standardelektrodenpotentials E° der Zelle A erforderlich, dessen Temperaturabhängigkeit von Bates und Bower [1954] bestimmt wurde. Macaskill et al. [1977] haben bei 298,15 K durch Messungen des Elektrodenpotentials der Zelle A mit einer HCl Lösung der Molalität 0,01 mol kg⁻¹ den Wert $E_{\circ} = 0,22243$ V bestimmt, der 0,09 mV über dem in Bates und Bower [1954] angegebenen Wert liegt. Macaskill et al. [1977] folgend wird angenommen, daß diese Differenz temperaturunabhängig ist: Die nach Bates und Bower [1954] berechneten Standardelektrodenpotentiale werden um 0,09 mV korrigiert. Clegg und Whitfield [1995]

Tabelle 5.24: Messungen thermodynamischer Eigenschaften wässriger HCl – NaCl Lösungen

	N_{mess}^a	m_{min}^b	m_{max}^b	T [K]		Gew. ^c	m.q.F. ^d	Verzerrung ^e	
EMK	18(1)	4,000	6,000	298,15	f	1,0	$5,72 \cdot 10^{-3}$	$4,83 \cdot 10^{-4}$	Hawkins [1932]
EMK	170(0)	1,000	3,000	273,15 – 323,15	g	0,25	$4,96 \cdot 10^{-3}$	$-1,02 \cdot 10^{-3}$	Harned [1959]
EMK	171(0)	0,100	0,872	278,15 – 318,15	h	1,0	$8,89 \cdot 10^{-4}$	$6,58 \cdot 10^{-4}$	Macaskill et al. [1977]
EMK	6(0)	1,000	1,000	298,15		1,0	$1,39 \cdot 10^{-3}$	$-1,74 \cdot 10^{-3}$	Chan et al. [1979]
EMK	36(6)	4,000	7,000	298,15	i	0,1	$2,03 \cdot 10^{-2}$	$-3,33 \cdot 10^{-3}$	Jiang [1996]
Φ (gp)	9(5)	0,200	1,009	269,41 – 272,81	j,k	1,0	$5,10 \cdot 10^{-3}$	$-1,27 \cdot 10^{-3}$	Klein und Svanberg [1920]
Φ (gp)	11(4)	0,506	3,191	258,50 – 271,31	k	1,0	$6,89 \cdot 10^{-3}$	$-2,55 \cdot 10^{-3}$	Sementschenko und Sawada [1932]
	421(16)	0,100	7,000	258,50 – 323,15					

EMK: Elektrodenpotential, Φ (gp): osmotischer Koeffizient aus Messung der Gefrierpunktserniedrigung. ^a Anzahl der Messungen. Die Zahl in Klammern ist die Anzahl der nicht verwendeten Messungen. ^b Gesamtolalität $m(\text{HCl}) + m(\text{NaCl})$; ^c Gewicht der Residuen in der Regression; ^d mittlerer quadratischer Fehler des Modells; ^e modifizierter mittlerer systematischer Fehler (Gleichung 4.8); ^f Messungen für die Ionenstärken 4, 5 und 6 mol kg^{-1} , Umrechnung der Elektrodenpotentiale von internationalen auf absolute Volt; ^g Angabe von Regressionsgleichungen für den mittleren Aktivitätskoeffizienten von HCl für die Ionenstärken 1, 2 und 3 mol kg^{-1} in 10 K Intervallen und bei 298,15 K, mit denen für jede Ionenstärke und Temperatur 10 Werte des mittleren Aktivitätskoeffizienten berechnet werden. Die Regressionsgleichung für die Ionenstärke 2 mol kg^{-1} bei 323,15 K wird nicht verwendet. ^h Messungen für die Ionenstärken 0,1, 0,380 9, 0,672 9 und $0,872 0 \text{ mol kg}^{-1}$ in 5 K Intervallen; ⁱ Messungen für die Ionenstärken 4, 5, 6 und 7 mol kg^{-1} ; ^j Umrechnung von Molaritäten in Molalitäten mittels der in Söhnel und Novotný [1985] angegebenen Dichten. ^k Berechnung des osmotischen Koeffizienten bei der Gefriertemperatur mit Hilfe des in 3.1 beschriebenen Verfahrens.

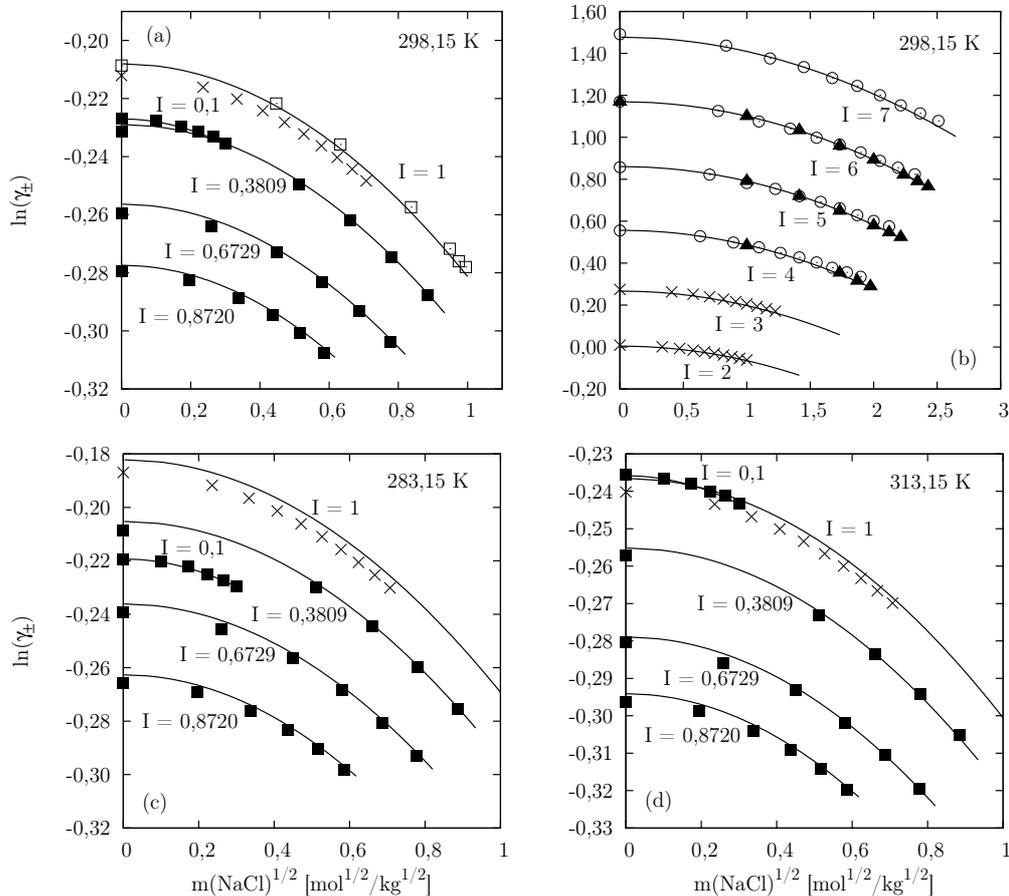


Abbildung 5.66: Mittlerer Aktivitätskoeffizient von HCl in wässrigen HCl – NaCl Mischungen in Abhängigkeit von der Quadratwurzel der NaCl Molalität für die in den Abbildungen eingetragenen Ionenstärken I . (a) und (b): bei 298,15 K, (c) bei 283,15 K, (d) bei 313,15 K. Die Symbole entsprechen den Meßwerten von Hawkins [1932] (\blacktriangle), Harned [1959] (\times), Macaskill et al. [1977] (\blacksquare), Chan et al. [1979] (\square) und Jiang [1996] (\odot). Die Linien stellen die Berechnungen mit dem in der vorliegenden Arbeit parametrisierten Modell dar.

Als Test der Parametrisierung werden die Löslichkeiten von NaCl(cr) in wässriger Salzsäure bei verschiedenen Temperaturen berechnet. Abbildung 5.68 zeigt die Berechnungen im Vergleich mit den von Silcock [1979] zusammengestellten experimentell bestimmten Löslichkeiten. Die Übereinstimmung zwischen Modell und Messung ist sehr gut.

Mischungsparameter für das System HCl – NaCl – H₂O sind in Tabelle 5.37 aufgeführt.

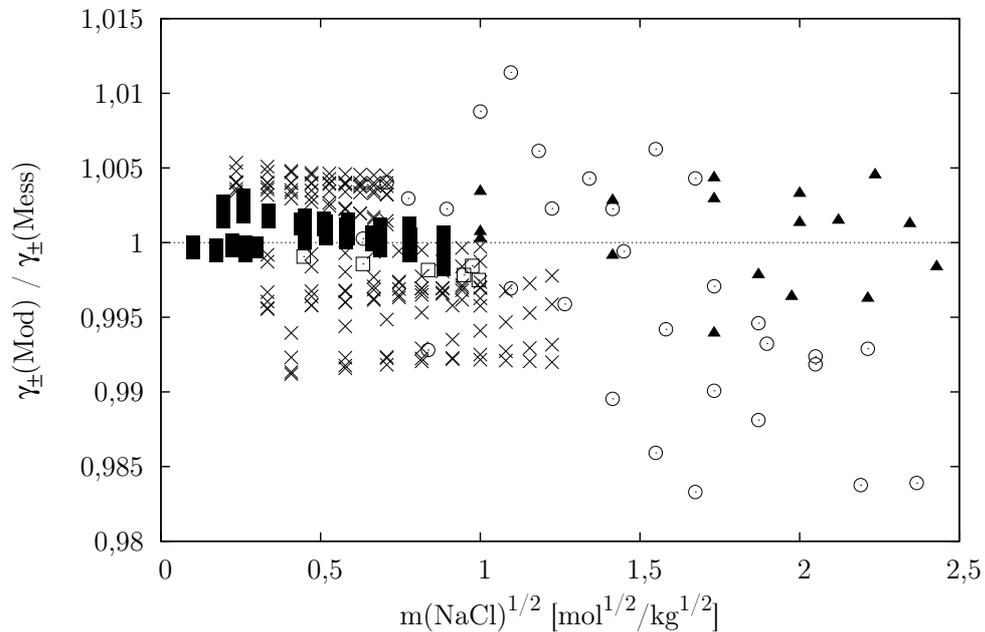


Abbildung 5.67: Residuen des mittleren Aktivitätskoeffizienten von HCl in wässrigen HCl – NaCl Mischungen in Abhängigkeit von der Quadratwurzel der NaCl Molalität, dargestellt als Quotient des modellierten und experimentell bestimmten Aktivitätskoeffizienten. Symbole: Hawkins [1932] (▲), Harned [1959] (×), Macaskill et al. [1977] (■), Chan et al. [1979] (□) und Jiang [1996] (○).

Abbildung 5.68: (auf der folgenden Seite): Phasendiagramme des Systems HCl – NaCl – H₂O bei verschiedenen Temperaturen: (a) 273,15 K, (b) 298,15 K, (c) 308,15 K, (d) 318,15 K. Die Symbole entsprechen den von Silcock [1979] zusammengestellten Löslichkeiten von NaCl(cr) in wässriger Salzsäure und die durchgezogenen Linien den mit dem in der vorliegenden Arbeit parametrisierten Modell berechneten Sättigungskurven. Die gestrichelten Linien zeigen die berechneten Konturen konstanter relativer Gleichgewichtsfeuchte beginnend bei 10 % mit fallender HCl Molalität in 10 % Schritten ansteigend bis 90 %.

5.18 NH₄Cl – (NH₄)₂SO₄ – H₂O

Clegg et al. [1998a] konnten für ihr Modell des Systems NH₄Cl – (NH₄)₂SO₄ – H₂O bei 298,15 K nur auf Messungen der Löslichkeit von NH₄Cl(cr) und (NH₄)₂SO₄(cr) zurückgreifen. Seitdem haben El Guendouzi und Abdelkbir [2004] die Wasseraktivität in wässrigen Ammoniumchlorid/ Ammoniumsulfat Mischungen für drei verschiedene molare Anteile des NH₄Cl mit der hygrometrischen Methode [El Guendouzi und Dinane, 2000] bei 298,15 K

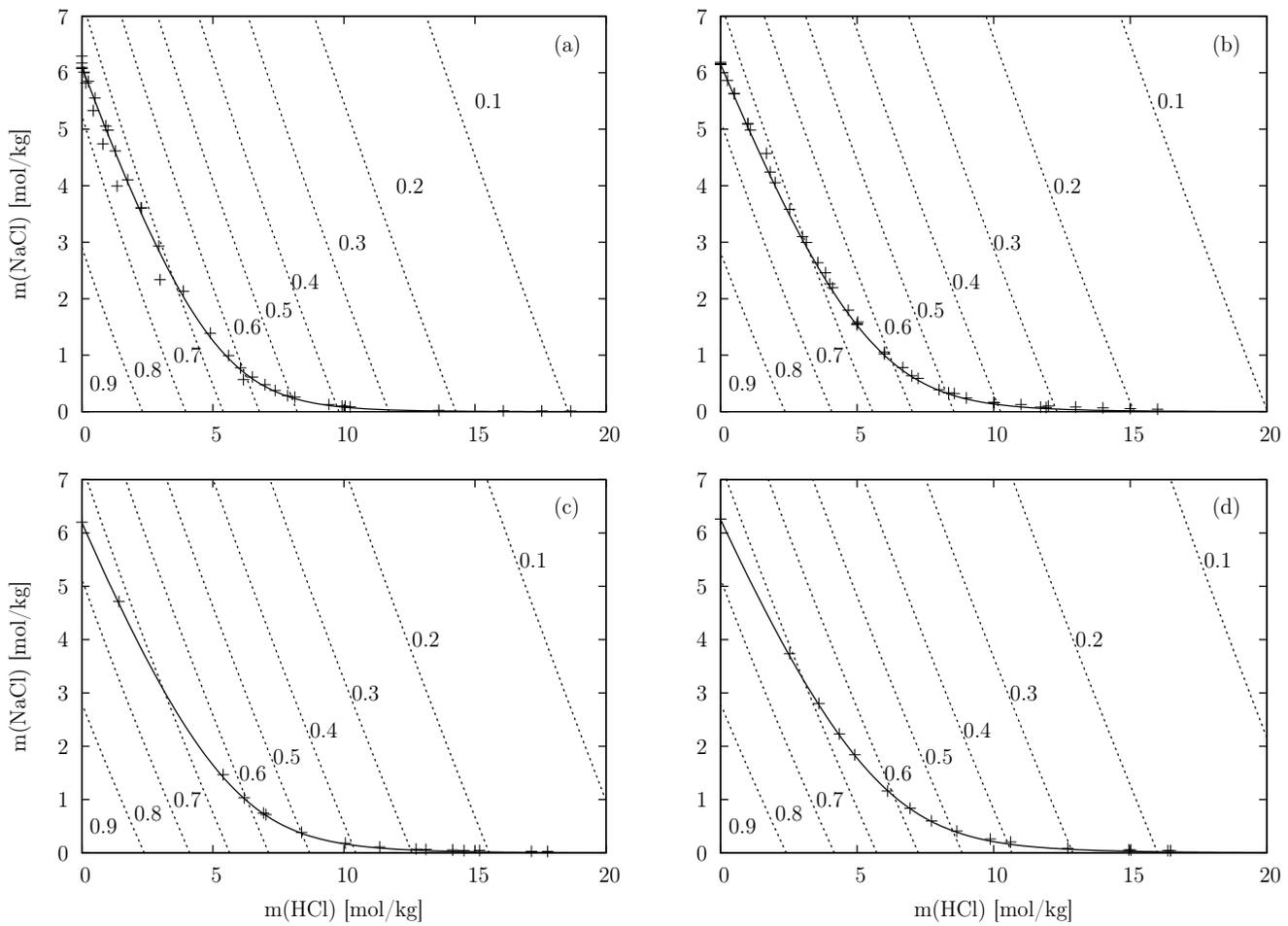
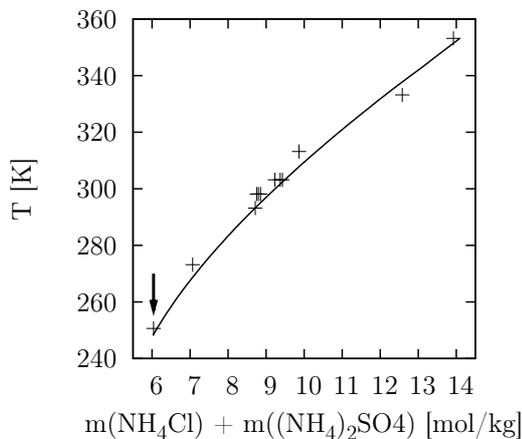


Abbildung 5.68: Erläuterung auf der vorangegangenen Seite

Tabelle 5.25: Messungen thermodynamischer Eigenschaften wässriger NH_4Cl – $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ Mischungen

	N_{mess}^a	m_{min}^b	m_{max}^b	T [K]		Gew. ^c	m.q.F. ^d	Verzerrung ^e	
Φ	64(2)	6,024	342	296,75	^f	0,1	$2,05 \cdot 10^{-2}$	-0,010	^g
Φ	51(0)	0,400	7,600	298,15	^h	0,25	$9,65 \cdot 10^{-3}$	$4,78 \cdot 10^{-3}$	ⁱ
sol	39(9)	6,158	13,92	273,15 – 353,15	^j	1,0	1,14	0,011	^k
sol	30(8)	6,207	13,92	273,15 – 353,15	^l	1,0	$1,00 \cdot 10^{-1}$	-0,027	^k
	184(19)	0,400	342	273,15 – 353,15					

Φ : osmotischer Koeffizient, sol: Festkörperlöslichkeit. ^a Anzahl der Messungen. Die Zahl in Klammern ist die Anzahl der nicht verwendeten Messungen. ^b Gesamtmolalität $m(\text{NH}_4\text{Cl}) + m((\text{NH}_4)_2\text{SO}_4)$; ^c Gewicht der Residuen in der Regression; ^d mittlerer quadratischer Fehler des Modells; ^e modifizierter mittlerer systematischer Fehler (Gleichung 4.8); ^f EDG Messungen für Lösungen des Mischungsverhältnisses 1:1; ^g Ha et al. [2000]; ^h Messung der Wasseraktivität für molare Anteile des NH_4Cl von 0,2, 0,5 und 0,8 mit der hygrometrischen Methode. ⁱ El Guendouzi und Abdelkbir [2004]; ^j Sättigung bezüglich $\text{NH}_4\text{Cl}(\text{cr})$; ^k Gmelin [1936], Hill und Loucks [1937] und Silcock [1979]; ^l Sättigung bezüglich $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4(\text{cr})$

**Abbildung 5.69:** Temperatur bei gleichzeitiger Sättigung bezüglich $\text{NH}_4\text{Cl}(\text{cr})$ und $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4(\text{cr})$ in $\text{NH}_4\text{Cl} - (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ Lösungen in Abhängigkeit von der Gesamtmolalität. Der Pfeil markiert den Punkt gleichzeitiger Sättigung bezüglich $\text{NH}_4\text{Cl}(\text{cr})$, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4(\text{cr})$ und Eis.

und Ha et al. [2000] für übersättigte Lösungen des Mischungsverhältnisses 1:1 bei 296,75 K mittels Messungen des elektrodynamischen Gleichgewichts [Cohen et al., 1987a] bestimmt (siehe Tabelle 5.25).

In den Abbildungen 5.69 bis 5.71 sind die Resultate der Parametrisierung des PSC-Modells für das System $\text{NH}_4\text{Cl} - (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ dargestellt. Die berechneten Sättigungskurven von $\text{NH}_4\text{Cl}(\text{cr})$ und $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4(\text{cr})$ stimmen bei 288,65 K nicht gut mit den experimentell bestimmten Löslichkeiten überein, während der Vergleich der modellierten und gemessenen gleichzeitigen Sättigung bezüglich kristallinem Ammoniumchlorid und Ammoniumsulfat

zufriedenstellend ausfällt. Die Extrapolation des Modells hin zum Punkt

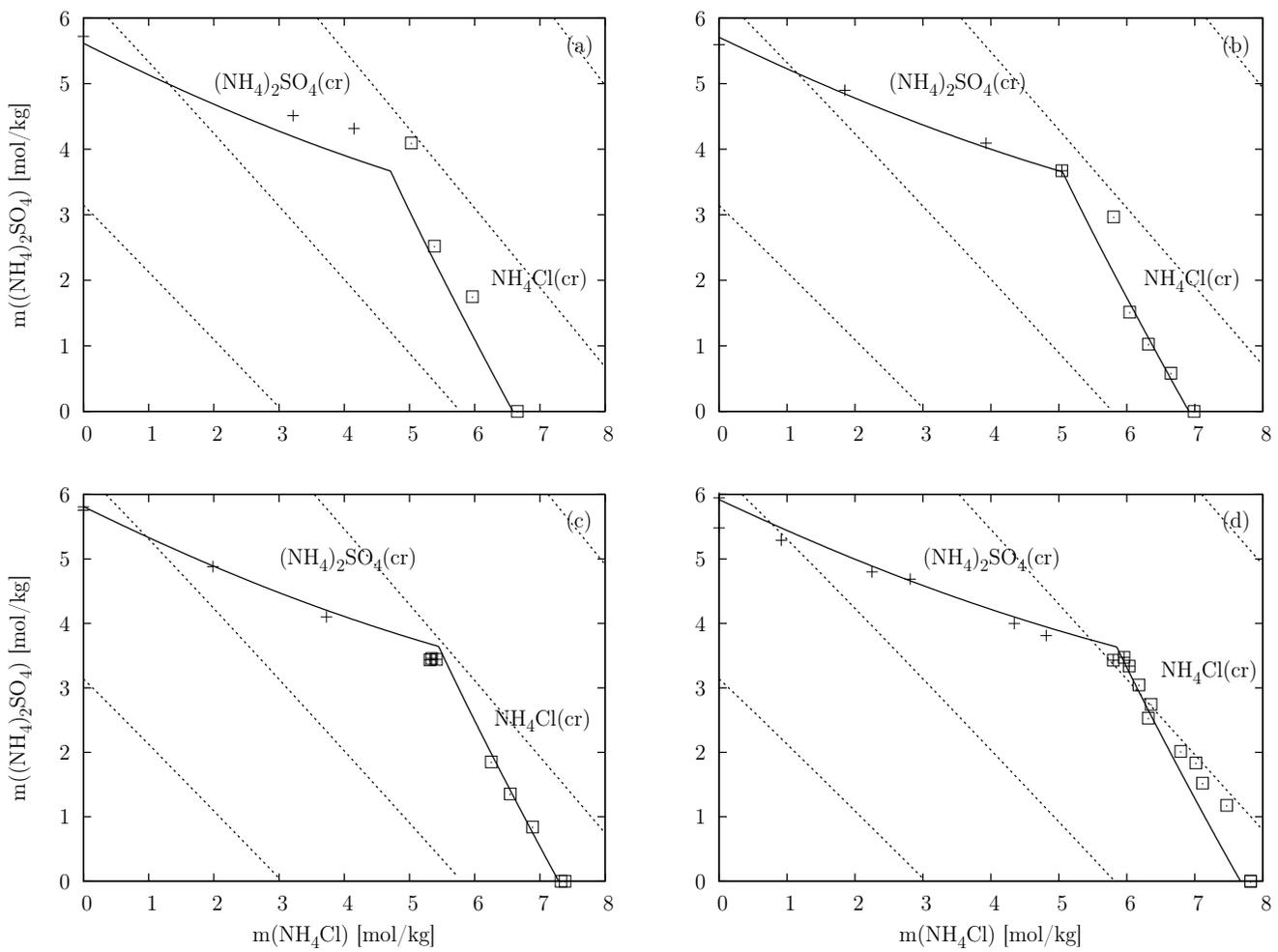


Abbildung 5.70: Erläuterung auf der folgenden Seite

Abbildung 5.70: (auf der vorangegangenen Seite): Phasendiagramme des Systems $\text{NH}_4\text{Cl} - (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ bei verschiedenen Temperaturen: (a) 288,65 K, (b) 293,15 K, (c) 298,15 K, (d) 303,15 K. Die Symbole entsprechen den in Hill und Loucks [1937] und Silcock [1979] angegebenen Löslichkeiten von $\text{NH}_4\text{Cl}(\text{cr})$ (\square) und $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4(\text{cr})$ (+) und die durchgezogenen Linien den mit dem in der vorliegenden Arbeit parametrisierten Modell berechneten Sättigungskurven. Die gestrichelten Linien zeigen die berechneten Konturen konstanter relativer Gleichgewichtsfeuchte beginnend bei 60 % mit fallender NH_4Cl Molalität in 10 % Schritten ansteigend bis 90 %.

der gemeinsamen Sättigung bezüglich $\text{NH}_4\text{Cl}(\text{cr})$, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4(\text{cr})$ und Eis bei 250,65 K [Gmelin, 1936] gelingt.

Die Abweichungen zwischen modellierten und den von El Guendouzi und Abdelkbir [2004] experimentell bestimmten osmotischen Koeffizienten sind für Gesamtmolalitäten oberhalb von ca. 5 mol kg^{-1} groß. Es läßt sich schwer beurteilen ob die Abweichungen auf Ungenauigkeiten der hygrometrischen Methode oder der von Ha et al. [2000] verwendeten EDG Methode zurückzuführen sind. Die Verwendung der von Ha et al. bei hoher Übersättigung gemessenen Wasseraktivitäten in der Parametrisierung hat nur einen sehr geringen Einfluß auf die Berechnung der Wasseraktivität bei niedrigeren Molalitäten.

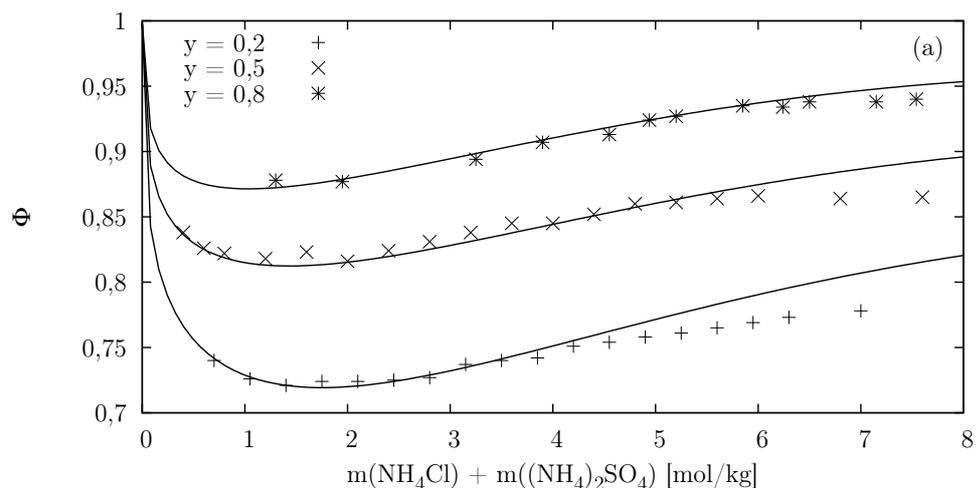


Abbildung 5.71: Fortsetzung auf der nächsten Seite.

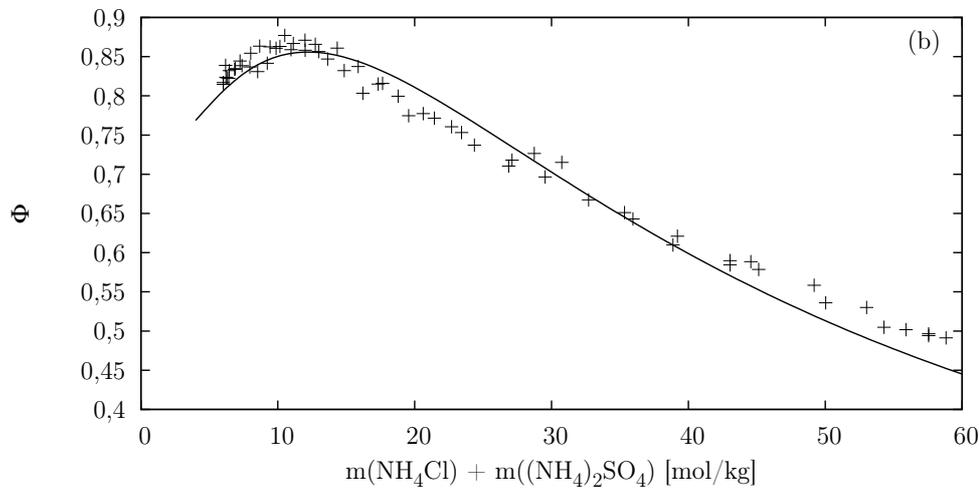


Abbildung 5.71: Osmotischer Koeffizient in wässrigen $\text{NH}_4\text{Cl} - (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ Mischungen in Abhängigkeit von der Gesamtmolalität bei 298,15 K. (a) Für die in der Legende angegebenen molaren Anteile des NH_4Cl . Die Symbole stellen die Messungen von El Guendouzi und Abdelkir [2004] dar. (b) Für übersättigte Lösungen des Mischungsverhältnisses 1:1. Die Symbole entsprechen den von Ha et al. [2000] experimentell bestimmten osmotischen Koeffizienten. Die Linien in (a) und (b) sind mit dem in der vorliegenden Arbeit parametrisierten Modell berechnet.

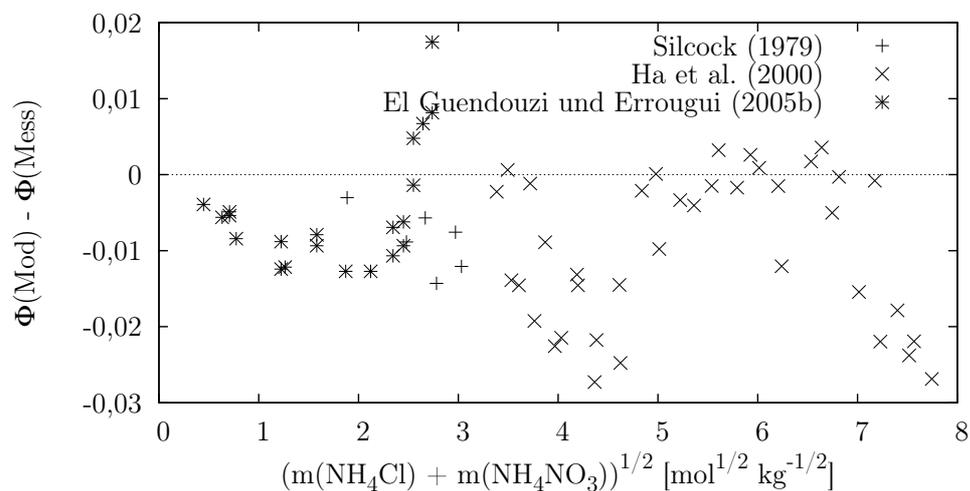
5.19 $\text{NH}_4\text{Cl} - \text{NH}_4\text{NO}_3 - \text{H}_2\text{O}$

Neben neueren Messungen der Löslichkeit von $\text{NH}_4\text{Cl}(\text{cr})$ und $\text{NH}_4\text{NO}_3(\text{cr})$ bei Temperaturen zwischen 293,15 und 348,15 K in 5 K Schritten [Zhang et al., 1998] stehen Bestimmungen der Wasseraktivität bei 298,15 K zur Parametrisierung des PSC-Modells für das System $\text{NH}_4\text{Cl} - \text{NH}_4\text{NO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ zur Verfügung, die von Clegg et al. [1998a] für ihre Parametrisierung des PSC-Modells für dieses System bei 298,15 K noch nicht verwendet werden konnten. El Guendouzi und Errougui [2005b] haben die Wasseraktivität in Ammoniumchlorid/Ammoniumnitrat Mischungen für drei verschiedene molare Anteile des NH_4Cl mit der hygrometrischen Methode [El Guendouzi und Dinane, 2000] bei 298,15 K, und Ha et al. [2000] mittels Messungen des elektrodynamischen Gleichgewichts [Cohen et al., 1987a] für übersättigte Lösungen des Mischungsverhältnisses 1:1 bei 296,55 K bestimmt. Da beide Meßverfahren relativ ungenau sind, werden sie hier mit reduzierten Gewichten in der Anpassung des PSC-Modells an die verfügbaren Daten verwendet (siehe Tabelle 5.26).

Tabelle 5.26: Messungen thermodynamischer Eigenschaften wässriger NH_4Cl – NH_4NO_3 Mischungen

	N_{mess}^a	m_{min}^b	m_{max}^b	T [K]	Gew. ^c	m.q.F. ^d	Verzerrung ^e
$\Phi(\text{gp})$	6(0)	3,555	9,186	253,15 – 263,15	^f 1,0	$9,85 \cdot 10^{-3}$	-0,014
$\Phi(\text{EDG})$	58(20)	8,051	246	296,55	^g 0,1	$1,45 \cdot 10^{-2}$	-0,017
$\Phi(\text{HM})$	30(9)	0,200	10,00	298,15	^h 0,25	$9,07 \cdot 10^{-3}$	$-5,45 \cdot 10^{-3}$
sol	222(77)	6,032	52,87	253,15 – 338,15	^{i,j} 1,0	0,63	$2,50 \cdot 10^{-3}$
sol	65(37)	9,186	86,02	253,15 – 348,15	^{k,j} 1,0	2,34	-0,043
	381(143)	0,200	246	253,15 – 348,15			

Φ : osmotischer Koeffizient aus Messung der Gefrierpunktserniedrigung (gp), des elektrodynamischen Gleichgewichts (EDG) oder der Wasseraktivität mit der hygrometrischen Methode (HM), sol: Festkörperlöslichkeit. ^a Anzahl der Messungen. Die Zahl in Klammern ist die Anzahl der nicht verwendeten Messungen. ^b Gesamtmolalität $m(\text{NH}_4\text{Cl}) + m(\text{NH}_4\text{NO}_3)$; ^c Gewicht der Residuen in der Regression; ^d mittlerer quadratischer Fehler des Modells; ^e modifizierter mittlerer systematischer Fehler (Gleichung 4.8); ^f Berechnung des osmotischen Koeffizienten bei der Gefriertemperatur aus der Gefrierpunktserniedrigung mit Hilfe des in Abschnitt 3.1 beschriebenen Verfahrens. Messungen aus Silcock [1979]; ^g EDG Messungen für Lösungen des Mischungsverhältnisses 1:1 [Ha et al., 2000]; ^h Messung der Wasseraktivität für molare Anteile des NH_4Cl von 0,2, 0,5 und 0,8 mit der hygrometrischen Methode [El Guendouzi und Errougui, 2005b]; ⁱ Sättigung bezüglich $\text{NH}_4\text{Cl}(\text{cr})$; ^j Messungen aus Gmelin [1936], Silcock [1979] und Zhang et al. [1998]; ^k Sättigung bezüglich $\text{NH}_4\text{NO}_3(\text{cr})$;

**Abbildung 5.72:** Residuen des osmotischen Koeffizienten in wässrigen NH_4Cl – NH_4NO_3 Lösungen in Abhängigkeit von der Quadratwurzel der Gesamtmolalität bei 298,15 K (\times , $*$) und der Gefriertemperatur ($+$).

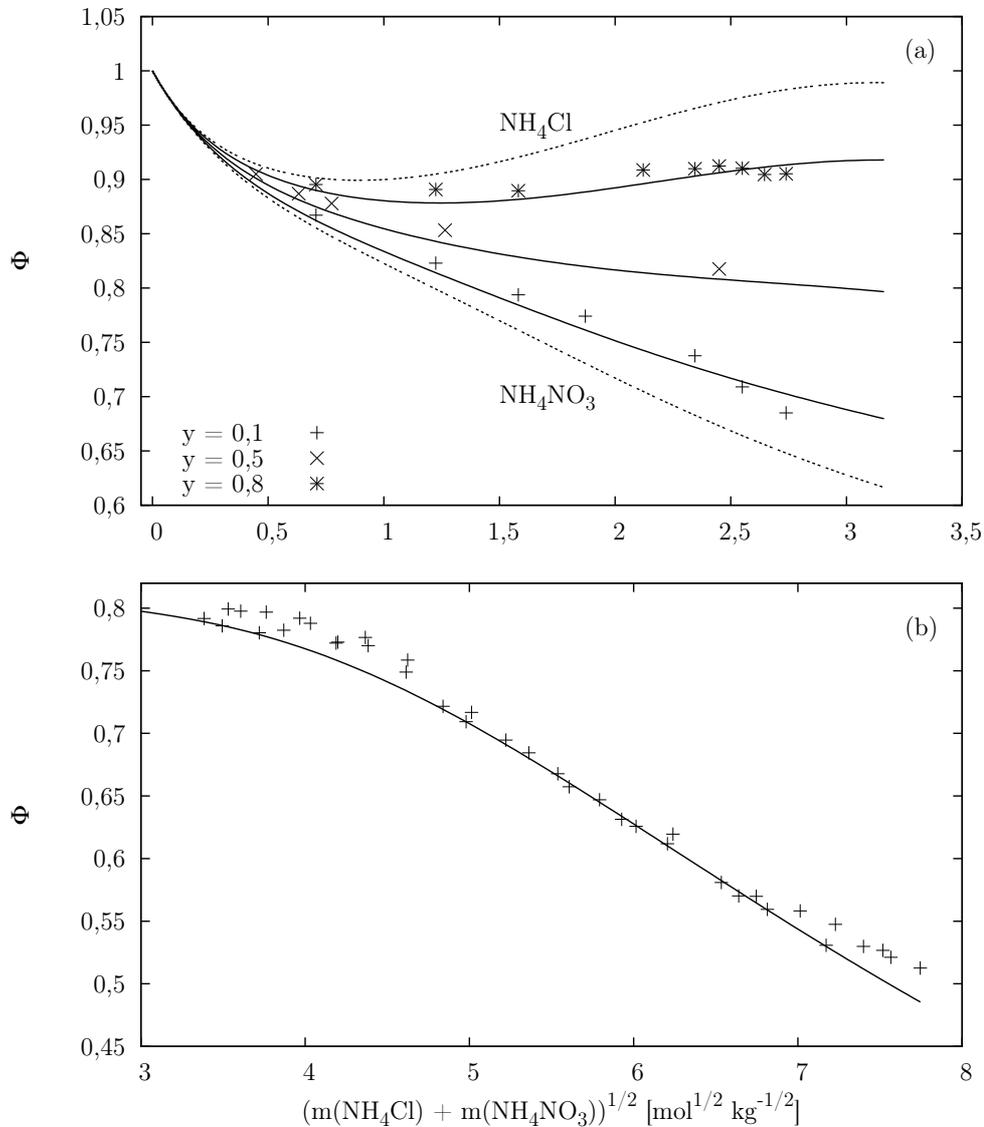


Abbildung 5.73: Osmotischer Koeffizient in wässrigen Ammoniumchlorid/Ammoniumnitrat Mischungen bei 298,15 K in Abhängigkeit von der Quadratwurzel der Gesamtmolalität. (a) Für die in der Legende angegebenen molaren Anteile y des NH_4Cl . Die Symbole geben die Messungen von El Guendouzi und Errougui [2005b] und die Linien die Berechnungen mit dem in der vorliegenden Arbeit parametrisierten Modell wieder. Weiterhin dargestellt sind die osmotischen Koeffizienten in reinem $\text{NH}_4\text{Cl}(\text{aq})$ und $\text{NH}_4\text{NO}_3(\text{aq})$ (gestrichelte Linien). (b) Für übersättigte Lösungen des Mischungsverhältnisses 1:1. Die Symbole entsprechen den Messungen von Ha et al. [2000] und die Linie stellt die Berechnungen des parametrisierten Modells dar.

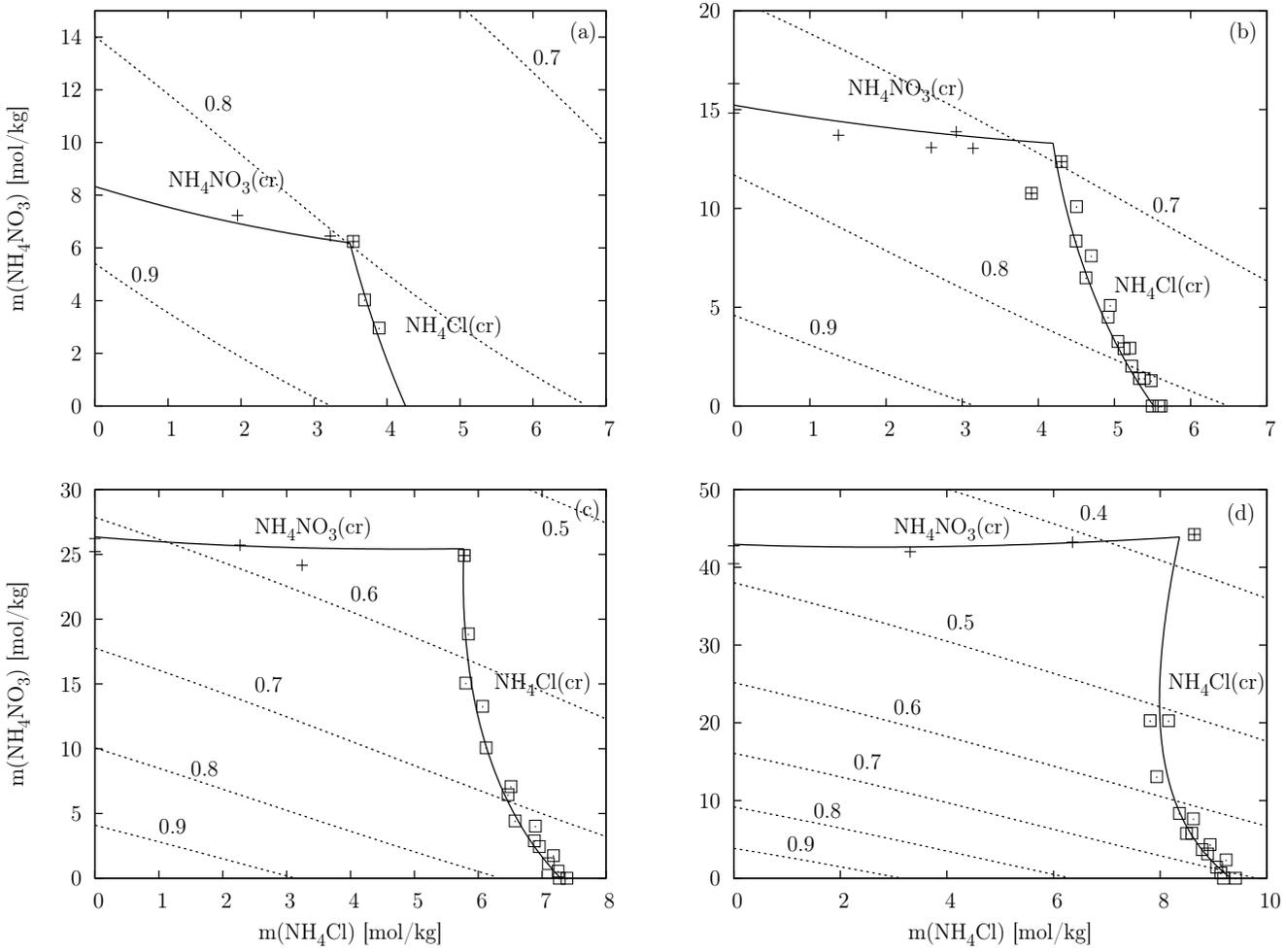


Abbildung 5.74: Erläuterung auf der folgenden Seite

Abbildung 5.74: (auf der vorangegangenen Seite): Phasendiagramme des Systems $\text{NH}_4\text{Cl} - \text{NH}_4\text{NO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ bei verschiedenen Temperaturen: (a) 253,15 K, (b) 273,15 K, (c) 298,15 K, (d) 323,15 K. Die Symbole entsprechen den in Silcock [1979] und Zhang et al. [1998] angegebenen Löslichkeiten von $\text{NH}_4\text{Cl}(\text{cr})$ und $\text{NH}_4\text{NO}_3(\text{cr})$ und die durchgezogenen Linien den mit dem in der vorliegenden Arbeit parametrisierten Modell berechneten Sättigungskurven. Die gestrichelten Linien zeigen die berechneten Konturen konstanter relativer Gleichgewichtsfeuchte entsprechend den in (a) – (d) angegebenen Wasseraktivitäten.

Die Abbildungen 5.72 bis 5.74 zeigen das Resultat der Anpassung des PSC-Modells an die verwendeten Meßdaten. Osmotische Koeffizienten bei 298,15 K und bei der Gefriertemperatur weisen eine starke Streuung auf und werden vom Modell leicht unterschätzt. Die Verwendung der von Ha et al. [2000] bei hoher Übersättigung gemessenen Wasseraktivitäten in der Regression hat nur einen sehr geringen Einfluß auf die Berechnung der Wasseraktivität bei niedrigeren Molalitäten. Die berechneten Sättigungskurven von $\text{NH}_4\text{Cl}(\text{cr})$ und $\text{NH}_4\text{NO}_3(\text{cr})$ stimmen gut mit den experimentell bestimmten Löslichkeiten überein. Gmelin [1936] gibt den Punkt der simultanen Sättigung bezüglich $\text{NH}_4\text{Cl}(\text{cr})$, $\text{NH}_4\text{NO}_3(\text{cr})$ und Eis bei der Temperatur 251,15 K und den Molalitäten des Ammoniumchlorids bzw. Ammoniumnitrats von 3,53 bzw. 5,49 mol kg⁻¹ an. In guter Übereinstimmung mit diesen Werten liefert das Modell 251,28 K und 3,44 bzw. 5,67 mol kg⁻¹.

Mischungsparameter für das System $\text{NH}_4\text{Cl} - \text{NH}_4\text{NO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ sind in Tabelle 5.37 aufgeführt.

5.20 $\text{Na}_2\text{SO}_4 - (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$

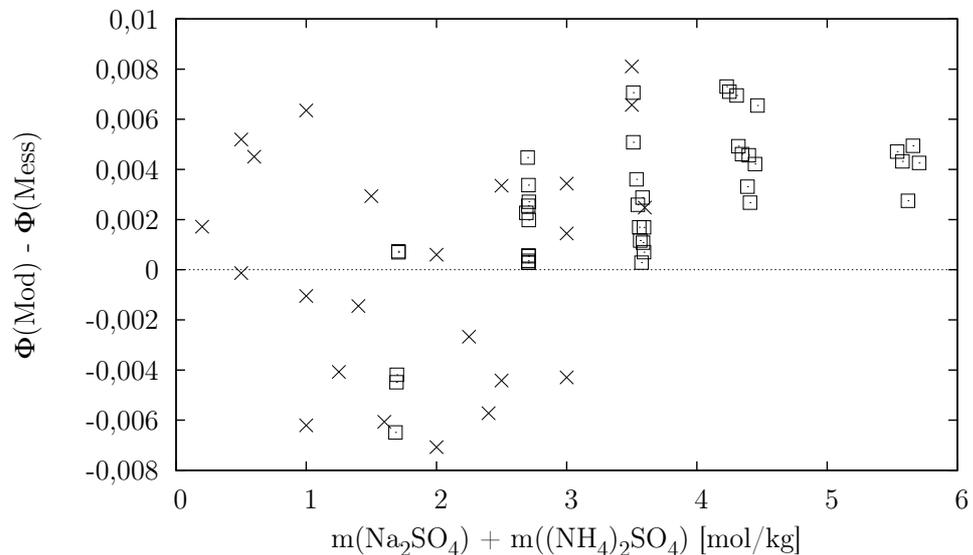
In Tabelle 5.27 sind die zur Parametrisierung des PSC-Modells für dieses System verwendeten Daten aufgeführt, die sich aus Messungen des osmotischen Koeffizienten bei 298,15 K, der Löslichkeit von $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4(\text{cr})$, $\text{Na}_2\text{SO}_4(\text{cr})$, $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}(\text{cr})$ und des Doppelsalzes $\text{NaNH}_4\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}(\text{cr})$ über einen großen Temperaturbereich sowie einigen Bestimmungen der Gefrierpunktserniedrigung zusammensetzen.

Abbildung 5.75 zeigt die Residuen des osmotischen Koeffizienten bei 298,15 K. Die Genauigkeit der Messungen mit der hygrometrischen Methode [Mounir et al., 2002] ist mit derjenigen der isopiestic Messungen von Filippov et al. [1987] vergleichbar.

Tabelle 5.27: Messungen thermodynamischer Eigenschaften wässriger $\text{Na}_2\text{SO}_4 - (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ Lösungen

	N_{mess}^a	m_{min}^b	m_{max}^b	T [K]		m.q.F. ^c	Verzerrung ^d	
$\Phi(\text{gp})$	7(0)	0,281	5,178	252,15 – 271,95	^e	$4,48 \cdot 10^{-2}$	0,018	^f
$\Phi(\text{iso})$	43(1)	1,685	5,707	298,15	^g	$3,89 \cdot 10^{-3}$	$3,68 \cdot 10^{-3}$	^h
$\Phi(\text{HM})$	28(5)	0,200	4,500	298,15	ⁱ	$4,49 \cdot 10^{-3}$	$1,33 \cdot 10^{-4}$	^j
sol	152(45)	4,987	10,18	252,15 – 373,15	^k	$5,12 \cdot 10^{-2}$	-0,027	^{f,h,l}
sol	80(33)	3,876	10,18	299,15 – 373,15	^m	$3,06 \cdot 10^{-2}$	-0,038	^{f,l}
sol	92(24)	0,281	5,271	252,15 – 299,65	ⁿ	$1,72 \cdot 10^{-3}$	$7,49 \cdot 10^{-3}$	^{f,h,l}
sol	192(12)	4,130	10,18	257,15 – 371,15	^o	$1,66 \cdot 10^{-2}$	$-1,02 \cdot 10^{-4}$	^{f,h,l}
	594(120)	0,200	10,18	252,15 – 373,15				

Φ : osmotischer Koeffizient aus Messung der Gefrierpunkterniedrigung (gp), isopiesterischer (iso) oder hygrometrischer (HM) Messung, sol: Festkörperlöslichkeit. ^a Anzahl der Messungen. Die Zahl in Klammern ist die Anzahl der nicht verwendeten Messungen. ^b Gesamtmolalität $m(\text{Na}_2\text{SO}_4) + m((\text{NH}_4)_2\text{SO}_4)$; ^c mittlerer quadratischer Fehler des Modells; ^d modifizierter mittlerer systematischer Fehler (Gleichung 4.8); ^e Berechnung des osmotischen Koeffizienten bei der Gefrierpunkttemperatur aus der Gefrierpunkterniedrigung mit Hilfe des in Abschnitt 3.1 beschriebenen Verfahrens. ^f Silcock [1979]; ^g Bezugsstandard NaCl, die isopiesterischen Molalitäten sind nicht angegeben. ^h Filippov et al. [1987]; ⁱ Messungen der Wasseraktivität für die molaren Anteile 0,2, 0,5 und 0,8 des Ammoniumsulfats; ^j Mounir et al. [2002]; ^k Sättigung bezüglich $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4(\text{cr})$; ^l Sborgi et al. [1924]; ^m Sättigung bezüglich $\text{Na}_2\text{SO}_4(\text{cr})$; ⁿ Sättigung bezüglich $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}(\text{cr})$; ^o Sättigung bezüglich $\text{NaNH}_4\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}(\text{cr})$

**Abbildung 5.75:** Residuen des osmotischen Koeffizienten in $\text{Na}_2\text{SO}_4 - (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ Lösungen in Abhängigkeit von der Gesamtmolalität bei 298,15 K für die Messungen von Filippov et al. [1987] (□) und Mounir et al. [2002] (×).

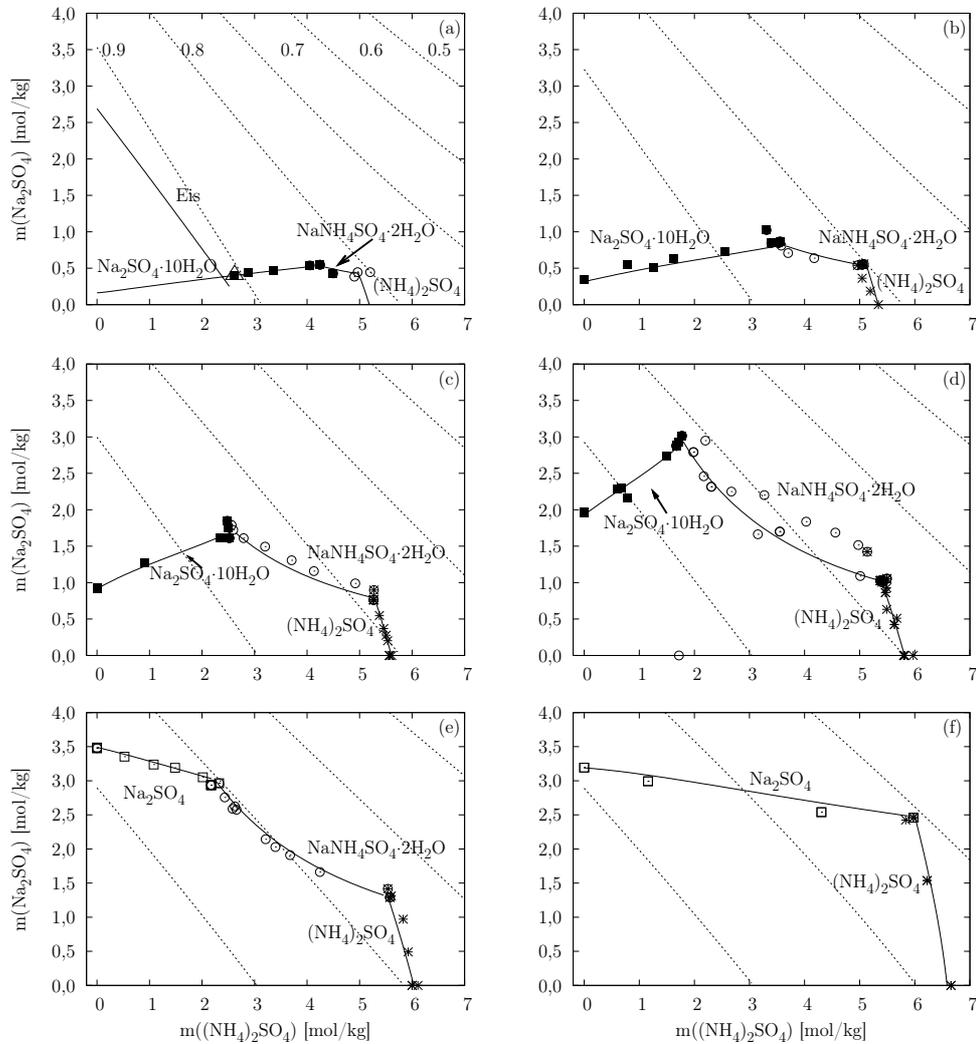


Abbildung 5.76: Phasendiagramme des Systems $\text{Na}_2\text{SO}_4 - (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ bei verschiedenen Temperaturen: (a) 263,15 K, (b) 273,15 K, (c) 288,15 K, (d) 298,15 K, (e) 308,15 K, (f) 333,15 K. Die Symbole entsprechen den in Sborgi et al. [1924], Silcock [1979] und Filippov et al. [1987] angegebenen experimentell bestimmten Löslichkeiten von $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4(\text{cr})$ (*), $\text{Na}_2\text{SO}_4(\text{cr})$ (\square), $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}(\text{cr})$ (\blacksquare), $\text{NaNH}_4\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}(\text{cr})$ (\odot) sowie Eis (\triangle) und die durchgezogenen Linien den Berechnungen mit dem in der vorliegenden Arbeit parametrisierten Modell. Die gestrichelten Linien zeigen die berechneten Konturen konstanter relativer Gleichgewichtsfeuchte entsprechend den in (a) angegebenen Wasseraktivitäten beginnend bei 90 % mit steigender $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ Molalität in 10 % Schritten abnehmend.

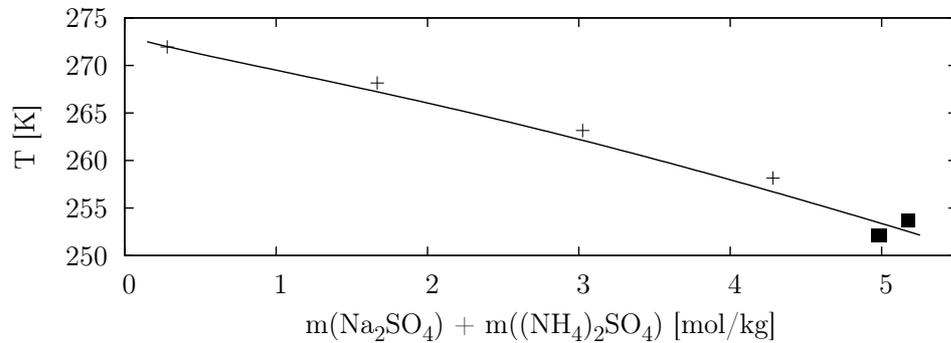
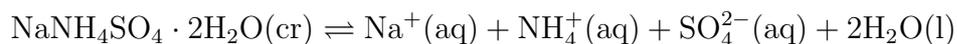


Abbildung 5.77: Temperatur bei gleichzeitiger Sättigung bezüglich $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}(\text{cr})$ und Eis (+) sowie bezüglich $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4(\text{cr})$, $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}(\text{cr})$ und Eis (■) in $\text{Na}_2\text{SO}_4 - (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ Lösungen in Abhängigkeit von der Gesamtmolalität. Die Symbole entsprechen den in Silcock [1979] aufgeführten Löslichkeitsmessungen und die Linie den Berechnungen mit dem in der vorliegenden Arbeit parametrisierten Modell.

Wie Abbildung 5.76 zeigt, wird die Löslichkeit der auftretenden Festkörper bei verschiedenen Temperaturen vom hier parametrisierten Modell gut wiedergegeben. Für den kryohydratischen Punkt gleichzeitiger Sättigung bezüglich $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4(\text{cr})$, $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}(\text{cr})$ und Eis liefert das Modell den Wert 252,7 K bei den Natriumsulfat- bzw. Ammoniumsulfat-Molalitäten 0,37 bzw. 4,74 mol kg⁻¹ in ebenfalls guter Übereinstimmung mit den vorhandenen Messungen [Silcock, 1979] (siehe auch Abbildung 5.77).

Parameter zur Bestimmung der Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten der Reaktion



werden simultan mit den Mischungsparametern bestimmt und sind in Tabelle 5.36 aufgeführt. Tabelle 5.37 enthält die durch die Regression bestimmten Mischungsparameter.

5.21 $\text{NaNO}_3 - \text{NH}_4\text{NO}_3 - \text{H}_2\text{O}$

Die für wässrige Natriumnitrat/Ammoniumnitrat Mischungen zur Verfügung stehenden Messungen thermodynamischer Eigenschaften setzen sich aus Löslichkeitsmessungen, Messungen der Wasseraktivität und des H_2O -Dampfdrucks über gleichzeitig bezüglich $\text{NaNO}_3(\text{cr})$ und $\text{NH}_4\text{NO}_3(\text{cr})$ gesättigten Lösungen zusammen.

Tabelle 5.28: Messungen thermodynamischer Eigenschaften wässriger NaNO₃ – NH₄NO₃ Mischungen

	N _{mess} ^a	m _{min} ^b	m _{max} ^b	T [K]		m.q.F. ^c	Verzerrung ^d	
Φ	60(0)	4,186	12,64	298,15	^e	9,03 · 10 ⁻⁴	3,70 · 10 ⁻⁴	1
sol	59(28)	8,639	69,43	246,75 – 333,15	^f	0,65	5,88 · 10 ⁻³	2,3
sol	61(28)	12,45	69,43	246,75 – 333,15	^g	0,45	-0,018	2,3
sol	6(0)	20,64	31,42	298,15	^h	0,86	-0,063	3
	186(56)	4,186	69,43	246,75 – 333,15				

Φ: osmotischer Koeffizient aus isopiesticer Messung, sol: Festkörperlöslichkeit. ^a Anzahl der Messungen. Die Zahl in Klammern ist die Anzahl der nicht verwendeten Messungen. ^b Gesamtmolalität $m(\text{NaNO}_3) + m(\text{NH}_4\text{NO}_3)$; ^c mittlerer quadratischer Fehler des Modells; ^d modifizierter mittlerer systematischer Fehler (Gleichung 4.8); ^e Bezugsstandard NaCl; ^f Sättigung bezüglich NaNO₃(cr); ^g Sättigung bezüglich NH₄NO₃(cr); ^h Sättigung bezüglich NH₄NO₃·2NaNO₃(cr), behandelt als NaNO₃(cr). ¹ Kirgintsev und Luk'yanov [1965], ² Gmelin [1936], Silcock [1979], ³ Bergman und Shulyak [1972].

In Abbildung 5.78 ist das Resultat der Anpassung des PSC-Modells an die verfügbaren experimentell bestimmten Wasseraktivitäten dargestellt. Wie die kleinen Residuen zeigen, ist die Übereinstimmung des Modells mit den isopiesticen Messungen von Kirgintsev und Luk'yanov [1965] sehr gut. Die EDG Messungen von Ha et al. [2000] für übersättigte Lösungen bei 298,15 K werden zwar nicht in der Regression verwendet, aber die zufriedenstellende Übereinstimmung des Modells mit diesen Messungen zeigt, daß zumindest bei 298,15 K eine Extrapolation hin zu hohen Molalitäten möglich ist. Da die Messungen des osmotischen Koeffizienten von El Guendouzi und Marouani [2005] für molare Anteile des Ammoniumnitrats von 0,2, 0,5 und 0,8 bei 298,15 K stark von den Resultaten von Kirgintsev und Luk'yanov [1965] abweichen, werden sie nicht in der Parametrisierung des PSC-Modells verwendet.

Clegg et al. [1998a] folgend wird das Doppelsalz NH₄NO₃·2NaNO₃(cr), das von Bergman und Shulyak [1972] und Timoshenko [1986] beobachtet wurde, als metastabil betrachtet. Es wird angenommen, daß bei experimentell bestimmten Sättigungskonzentrationen dieses Doppelsalzes Sättigung bezüglich NaNO₃(cr) vorliegt. In Abbildung 5.79 sind Löslichkeiten von NaNO₃(cr) und NH₄NO₃(cr) in wässrigen Natriumnitrat/Ammoniumnitrat Mischungen dargestellt. Gmelin [1936] nennt für den kryohydratischen Punkt gleichzeitiger Sättigung bezüglich NaNO₃(cr), NH₄NO₃(cr) und Eis die Natriumnitrat- bzw. Ammoniumnitrat Konzentration 6,47 bzw. 5,98 mol kg⁻¹ bei 246,75 K. Bergman und Shulyak [1972] erhielten die Werte 6,37 bzw. 6,77 mol kg⁻¹ bei 248,95 K (bei gleichzeitiger Sättigung

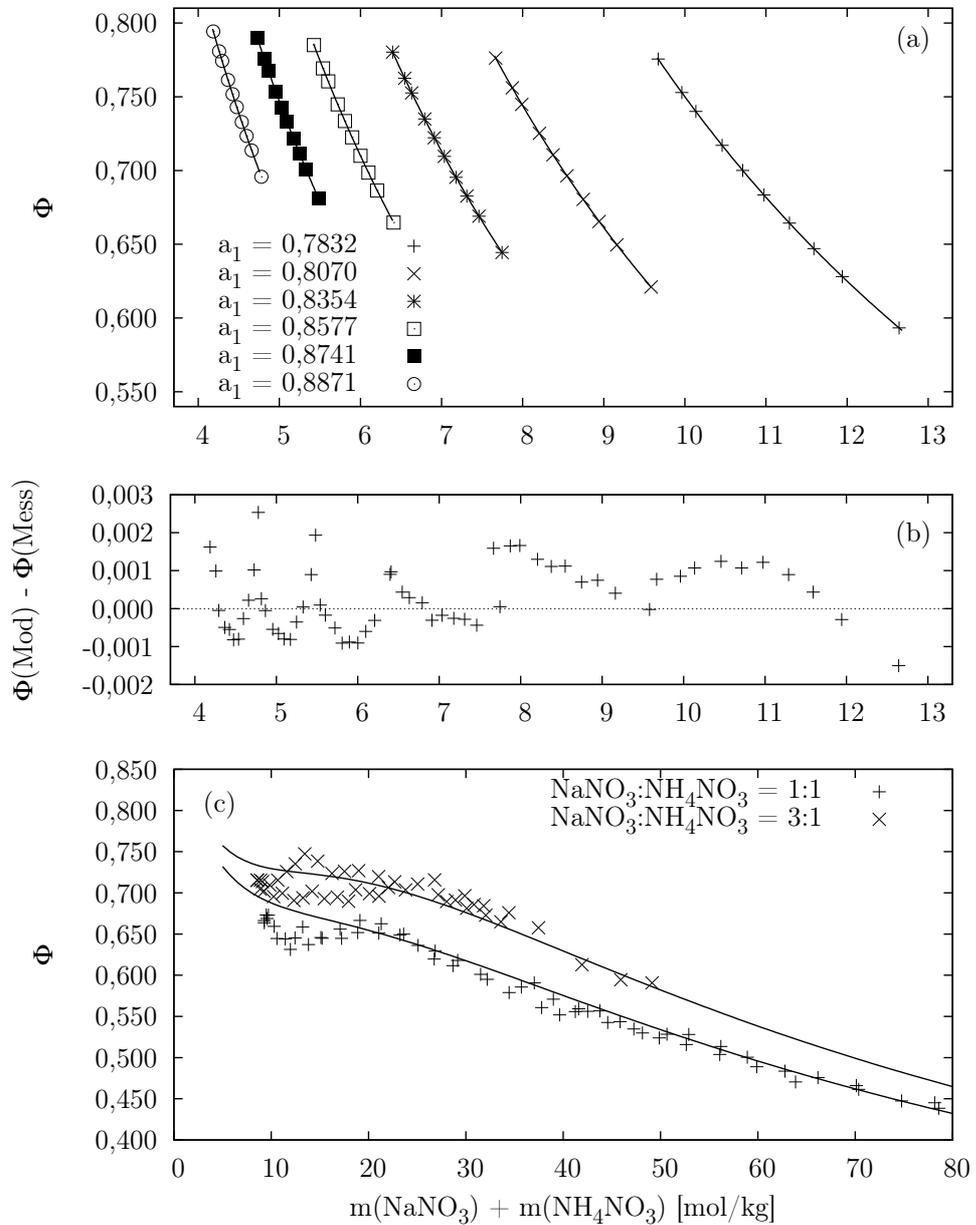


Abbildung 5.78: Osmotischer Koeffizient in wässrigen NaNO_3 - NH_4NO_3 Mischungen bei 298,15 K in Abhängigkeit von der Gesamtmolalität. (a) Für die in der Legende angegebenen Wasseraktivitäten. Die Symbole entsprechen den Messungen von Kirgintsev und Luk'yanov [1965]. (b) Residuen der in (a) dargestellten osmotischen Koeffizienten. (c) Für übersättigte Lösungen der $\text{NaNO}_3:\text{NH}_4\text{NO}_3$ Mischungsverhältnisse von 1:1 und 3:1. Symbole: Messungen von Ha et al. [2000]. Linien in (a) und (c): Berechnungen mit dem in dieser Arbeit parametrisierten Modell.

Abbildung 5.79: Erläuterung auf der folgenden Seite

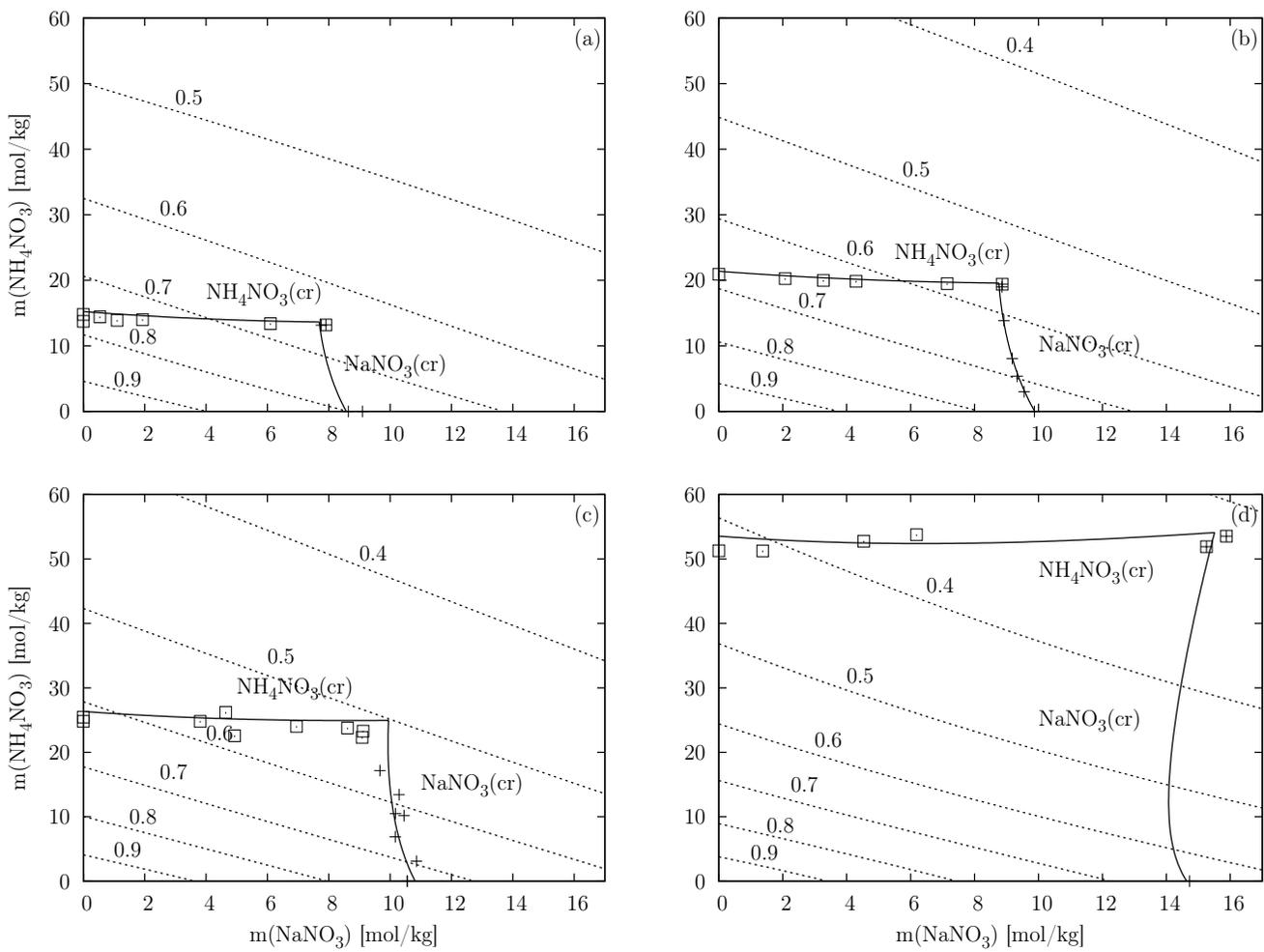


Abbildung 5.79: (auf der vorangegangenen Seite): Phasendiagramme des Systems $\text{NaNO}_3 - \text{NH}_4\text{NO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ bei verschiedenen Temperaturen: (a) 273,15 K, (b) 288,15 K, (c) 298,15 K, (d) 333,15 K. Die Symbole bzw. Linien entsprechen den in Bergman und Shulyak [1972] sowie Silcock [1979] aufgeführten experimentell bestimmten bzw. modellierten Löslichkeiten von $\text{NaNO}_3(\text{cr})$ (+) und $\text{NH}_4\text{NO}_3(\text{cr})$ (\square). Die gestrichelten Linien zeigen die berechneten Konturen konstanter relativer Gleichgewichtsfeuchte entsprechend den in (a) – (d) angegebenen Wasseraktivitäten.

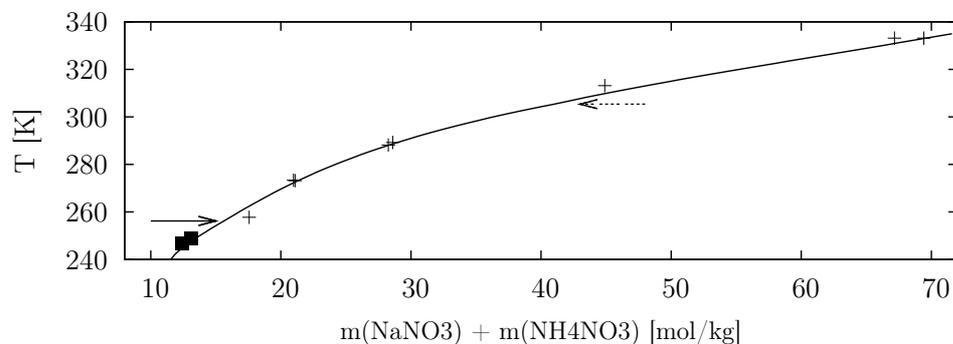


Abbildung 5.80: Temperatur bei gleichzeitiger Sättigung bezüglich $\text{NaNO}_3(\text{cr})$ und $\text{NH}_4\text{NO}_3(\text{cr})$ (+) sowie $\text{NaNO}_3(\text{cr})$, $\text{NH}_4\text{NO}_3(\text{cr})$ und Eis (■) in Abhängigkeit von der Gesamtmolalität. Der durchgezogene bzw. gestrichelte Pfeil markiert die Temperatur des Übergangs von der orthorhombischen zur rhombischen (256,2 K) bzw. von der rhombischen zur rhombohedrischen (305,38 K) Form des $\text{NaNO}_3(\text{cr})$ [Clegg et al., 1998b]. Die Symbole bzw. Linien entsprechen den experimentell bestimmten [Gmelin, 1936, Bergman und Shulyak, 1972, Silcock, 1979] bzw. modellierten Löslichkeiten.

bezüglich $\text{NH}_4\text{NO}_3(\text{cr})$, $\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot 2\text{NaNO}_3(\text{cr})$ und Eis). Das hier parametrisierte Modell liefert die Werte 6,89 bzw. 6,36 mol kg^{-1} bei 248,15 K. Wie Abbildung 5.80 zeigt, gelingt die Berechnung der gleichzeitigen Sättigung bezüglich $\text{NaNO}_3(\text{cr})$ und $\text{NH}_4\text{NO}_3(\text{cr})$ mit dem hier vorgestellten Modell für Temperaturen zwischen derjenigen des kryohydratischen Punkts bis ca. 333,15 K.

Als Test der Parametrisierung zeigt Abbildung 5.81 einen Vergleich des modellierten und experimentell bestimmten H_2O -Gleichgewichtsdampfdrucks über simultan bezüglich $\text{NaNO}_3(\text{cr})$ und $\text{NH}_4\text{NO}_3(\text{cr})$ gesättigten Lösungen.

Mischungsparameter für das System $\text{NaNO}_3 - \text{NH}_4\text{NO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ sind in Tabelle 5.37 aufgeführt.

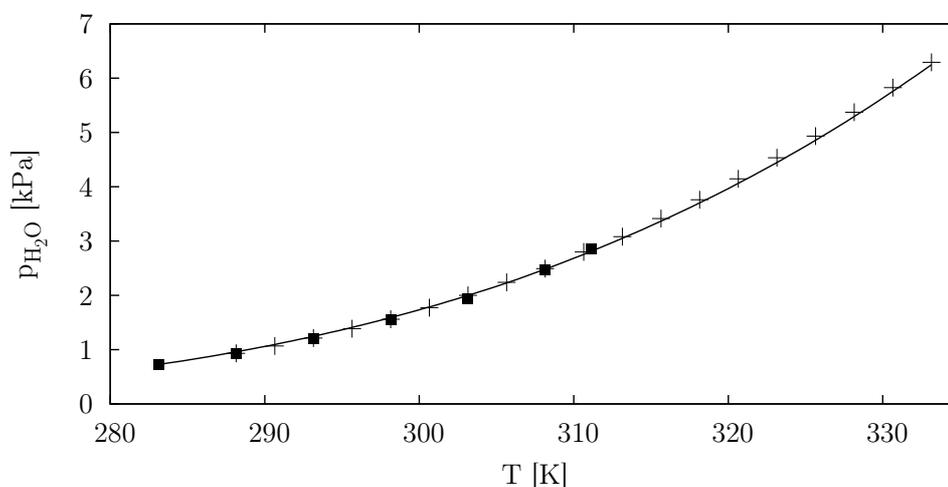


Abbildung 5.81: H₂O–Gleichgewichtsdampfdruck über gleichzeitig bezüglich NaNO₃(cr) und NH₄NO₃(cr) gesättigten wässrigen Natriumnitrat/Ammoniumnitrat Mischungen in Abhängigkeit von der Temperatur. Symbole: Messungen von Prideux [1920] (■) und Dingemans und Dijkgraaf [1948] (+). Linie: Berechnung mit dem in der vorliegenden Arbeit parametrisierten Modell.

5.22 NaCl – NH₄Cl – H₂O

Seit der Veröffentlichung des PSC-Modells von Clegg et al. [1998a] bei 298,15 K sind verschiedene Untersuchungen durchgeführt worden, die die Datenbasis für das System NaCl – NH₄Cl – H₂O ergänzen. Ji et al. [2001] haben den mittleren Aktivitätskoeffizienten von NaCl mittels EMK Messungen für verschiedene molare Anteile des Ammoniumchlorid bei 283,15, 298,15 und 313,15 K bestimmt. Die gleiche Arbeitsgruppe [Ji et al., 2000b] hat Löslichkeiten von NH₄Cl(cr) in wässrigen Natriumchlorid/Ammoniumchlorid Mischungen bei Temperaturen von 293,15 bis 333,15 K in 5 K Schritten veröffentlicht. Zwei Studien beschäftigen sich mit der Wasseraktivität bei 298,15 K: Ha et al. [2000] bzw. Dinane et al. [2002] haben die Wasseraktivität für übersättigte Lösungen der molaren Mischungsverhältnisse 1:1 und 3:1 von NaCl und NH₄Cl bzw. für drei verschiedene molare Anteile des NH₄Cl mit der hygrometrischen Methode gemessen. Die Daten von Ha et al. [2000] werden nicht verwendet. Tabelle 5.29 enthält eine Aufstellung der hier zur Parametrisierung des PSC-Modells verwendeten Daten.

In den Abbildungen 5.82 bis 5.84 sind die Resultate der Anpassung des PSC-Modells an die verwendeten Meßdaten dargestellt. Abgesehen von den systematischen Abweichungen der Messungen von Maeda et al. [1989]

Tabelle 5.29: Messungen thermodynamischer Eigenschaften wässriger NaCl – NH₄Cl Mischungen

	N_{mess}^a	m_{min}^b	m_{max}^b	T [K]	c	Gew. d	m.q.F. e	Verzerrung f	
$\Phi(\text{gp})$	12(0)	1,554	2,160	265,85 – 267,86	g	1,0	$3,55 \cdot 10^{-3}$	$-7,93 \cdot 10^{-4}$	Sementschenko und Sawada [1932]
$\Phi(\text{iso})$	88(0)	2,264	6,829	298,15	NaCl h	1,0	$1,86 \cdot 10^{-3}$	$5,20 \cdot 10^{-4}$	Kirgintsev und Luk'yanov [1963]
$\Phi(\text{iso})$	4(0)	2,167	5,937	298,15	NaCl	0,25	$5,27 \cdot 10^{-3}$	$-5,14 \cdot 10^{-3}$	Maeda et al. [1989]
$\Phi(\text{HM})$	21(14)	0,300	6,000	296,15	i	0,1	$4,40 \cdot 10^{-3}$	$-1,24 \cdot 10^{-3}$	Dinane et al. [2002]
EMK	170(1)	0,080	2,800	283,15 – 313,15	j	1,0	$3,95 \cdot 10^{-3}$	$2,27 \cdot 10^{-3}$	Ji et al. [2001]
sol	79(35)	6,040	12,10	248,05 – 333,15	NaCl(cr)	1,0	4,28	$6,32 \cdot 10^{-4}$	Gmelin [1936], Silcock [1979]
sol	81(33)	6,049	12,10	248,05 – 333,15	NH ₄ Cl(cr)	1,0	1,09	-0,014	Gmelin [1936], Silcock [1979]
sol	77(9)	7,083	11,04	293,15 – 333,15	NH ₄ Cl(cr)	1,0	1,18	$-4,50 \cdot 10^{-3}$	Ji et al. [2000b]
	532(92)	0,080	12,10	248,05 – 333,15					

Φ : osmotischer Koeffizient aus Messung der Gefrierpunktniedrigung (gp), isopiesterischer (iso) oder hygrometrischer (HM) Messung, EMK: Elektrodenpotential, sol: Festkörperlöslichkeit. ^a Anzahl der Messungen. Die Zahl in Klammern ist die Anzahl der nicht verwendeten Messungen. ^b Gesamtmolalität $m(\text{NaCl}) + m(\text{NH}_4\text{Cl})$; ^c Bezugsstandard bei isopiesterischen Messungen oder Festkörper bei Löslichkeitsmessungen; ^d Gewicht der Residuen in der Regression; ^e mittlerer quadratischer Fehler des Modells; ^f modifizierter mittlerer systematischer Fehler (Gleichung 4.8); ^g Berechnung des osmotischen Koeffizienten bei der Gefriertemperatur mit Hilfe des in Abschnitt 3.1 beschriebenen Verfahrens. ^h Messungen für acht verschiedene Wasseraktivitäten zwischen 0,787 und 0,921 8. Die isopiesterischen Molalitäten sind nicht angegeben. ⁱ Messungen für die molaren Anteile 0,33, 0,5 und 0,67 des NH₄Cl. ^j Messungen für die molaren Anteile 0,2, 0,4, 0,6 und 0,8 des NH₄Cl. Direkte Verwendung der von Ji et al. [2001] tabellierten mittleren Aktivitätskoeffizienten von NaCl.

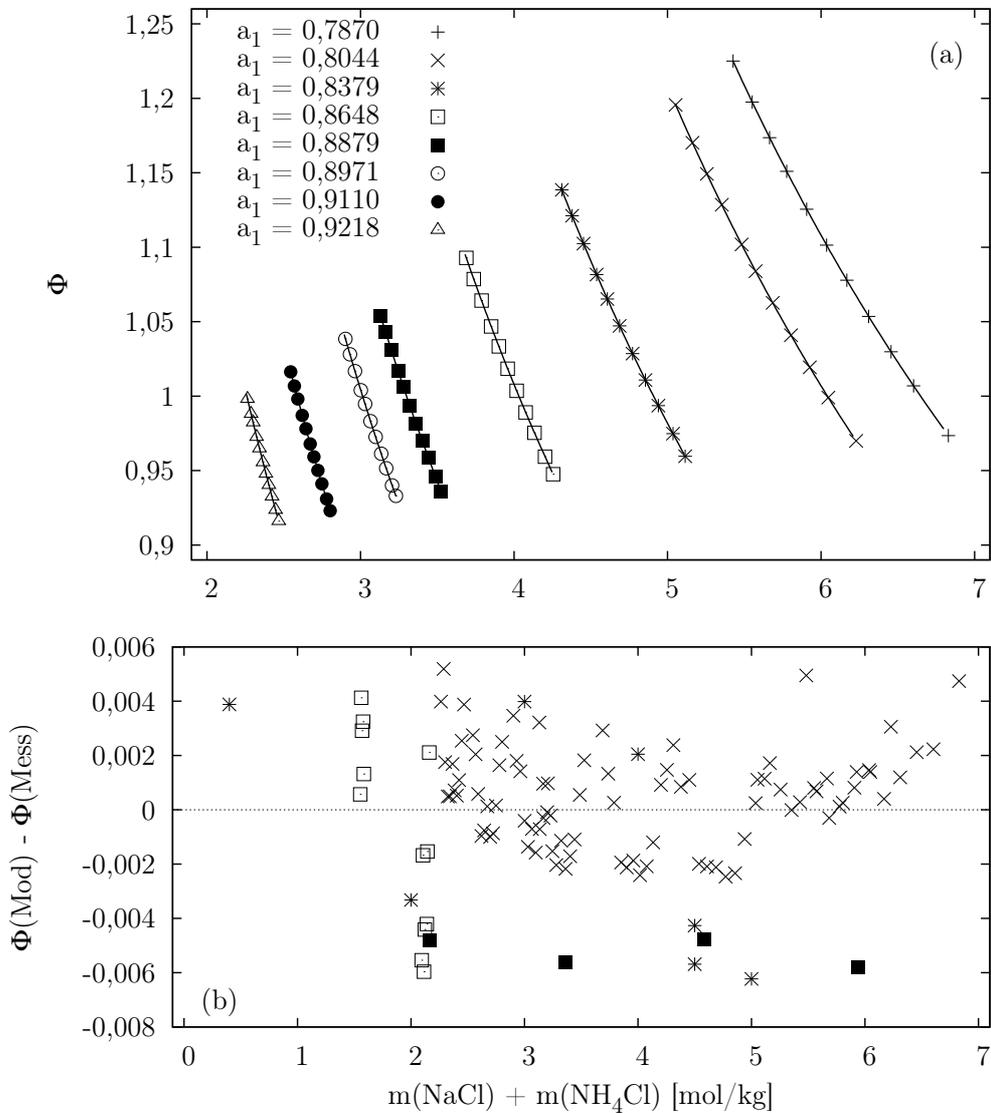


Abbildung 5.82: Osmotische Koeffizienten in wässrigen Natriumchlorid/Ammoniumchlorid Mischungen in Abhängigkeit von der Gesamtmolalität. (a) Bei 298,15 K für die Messungen von Kirgintsev und Luk'yanov [1963] (Symbole) bei den in der Legende angegebenen Wasseraktivitäten. Die Linien entsprechen den Berechnungen mit dem in der vorliegenden Arbeit parametrisierten Modell. (b) Residuen des osmotischen Koeffizienten für die Messungen von Kirgintsev und Luk'yanov [1963] (x), Maeda et al. [1989] (■) sowie Dinane et al. [2002] (*) bei 298,15 K und von Sementschenko und Sawada [1932] (□) bei den Gefriertemperaturen.

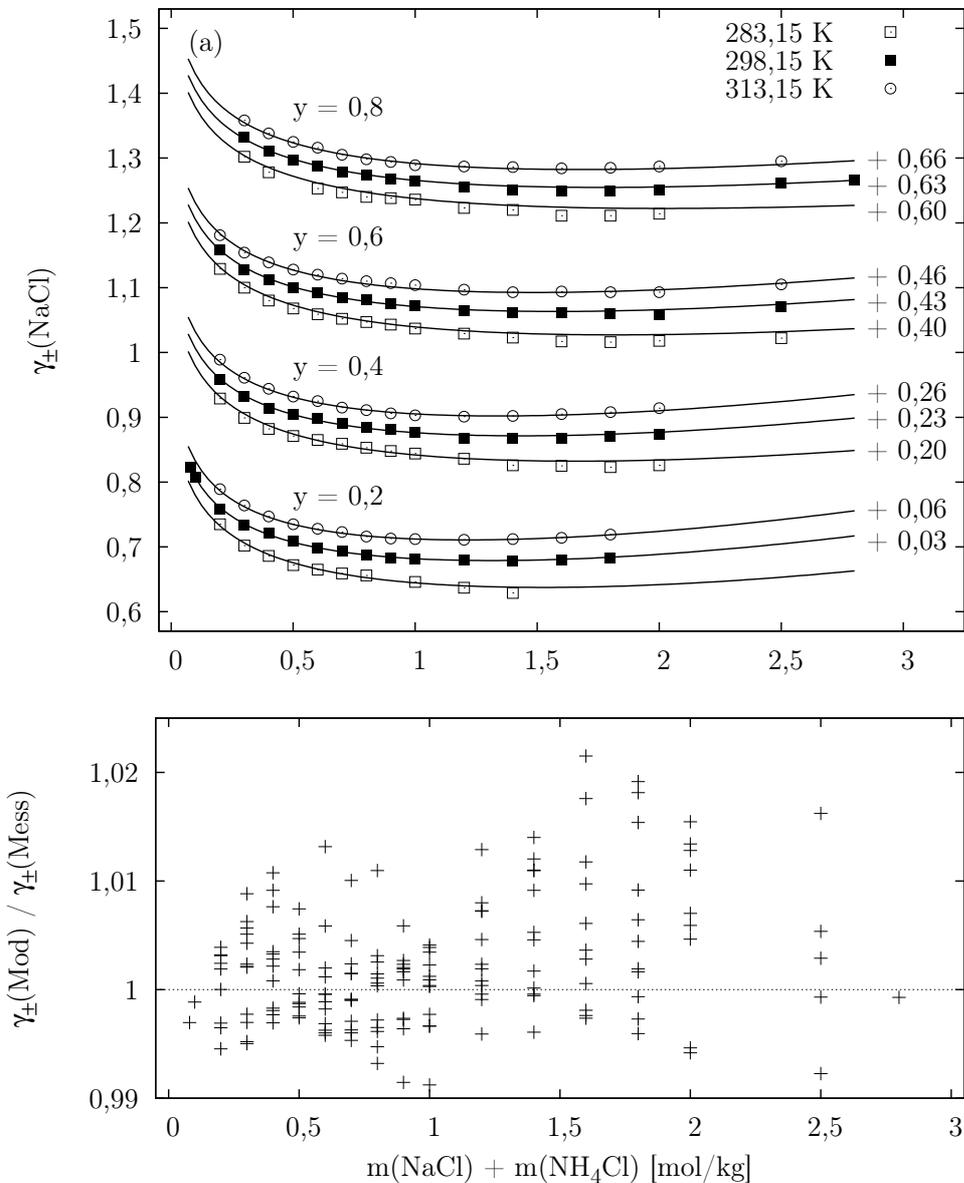


Abbildung 5.83: Mittlerer Aktivitätskoeffizient von NaCl im System NaCl – NH_4Cl – H_2O in Abhängigkeit von der Gesamtmolalität. (a) Für die in der Abbildung angegebenen molaren Anteile y des NH_4Cl bei den in der Legende angegebenen Temperaturen. Die Symbole bzw. Linien entsprechen den experimentell bestimmten [Ji et al., 2001] bzw. mit dem in der vorliegenden Arbeit parametrisierten Modell berechneten mittleren Aktivitätskoeffizienten. Die Symbole und Linien sind um die in der Abbildung angegebenen vorzeichenbehafteten Werte vertikal verschoben. (b) Residuen des mittleren Aktivitätskoeffizienten von NaCl für die Messungen von Ji et al. [2001] dargestellt als Quotienten.

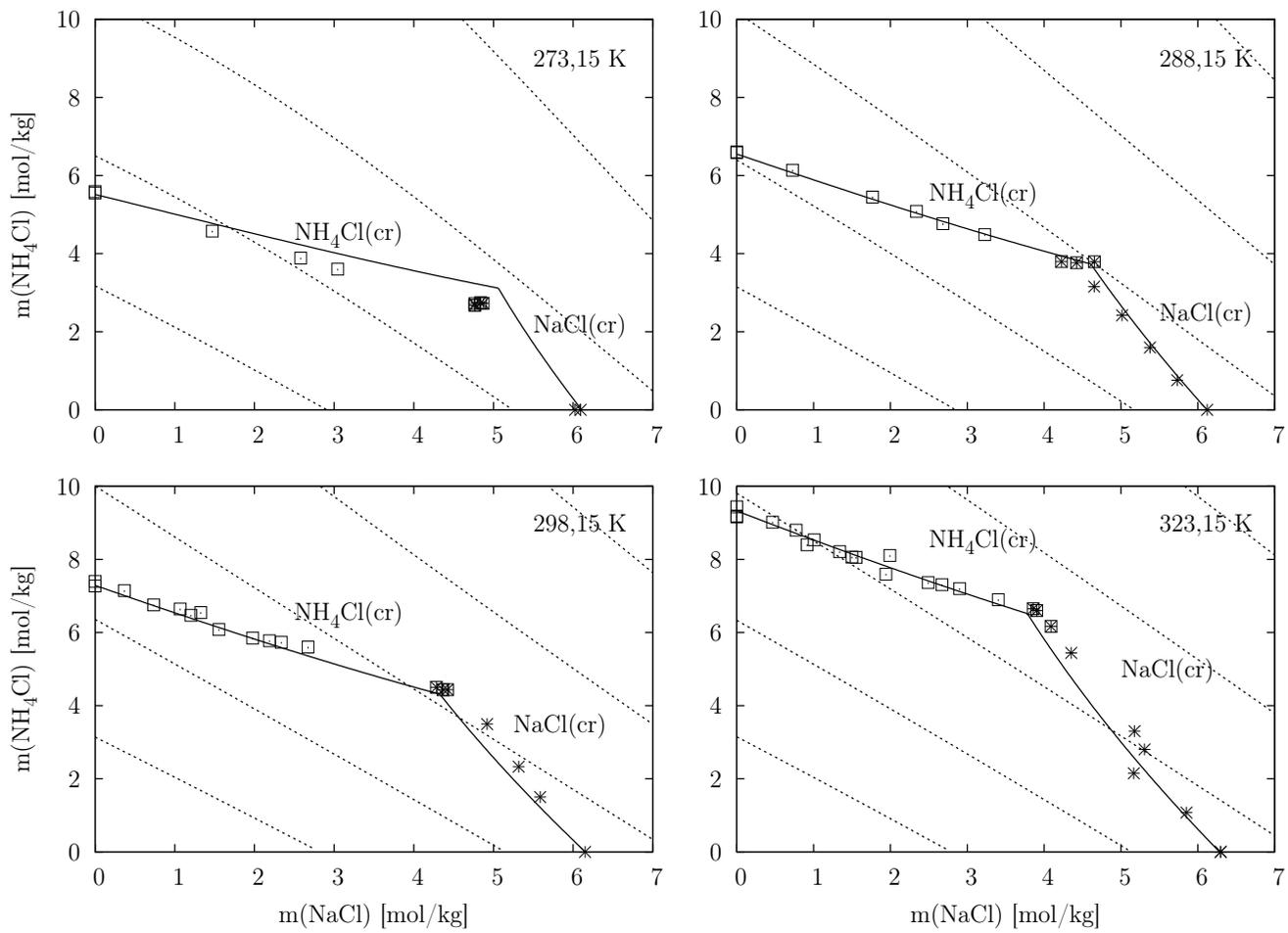


Abbildung 5.84: Erläuterung auf der folgenden Seite

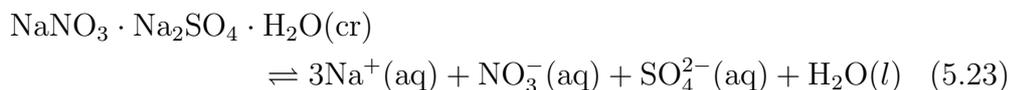
Abbildung 5.84: (auf der vorangegangenen Seite): Phasendiagramme des Systems NaCl – NH₄Cl – H₂O bei verschiedenen Temperaturen. Die Symbole bzw. Linien entsprechen den in Silcock [1979] und Ji et al. [2000b] angegebenen experimentell bestimmten bzw. modellierten Löslichkeiten von NaCl(cr) (*) und NH₄Cl(cr) (□). Die gestrichelten Linien zeigen die berechneten Konturen konstanter relativer Gleichgewichtsfeuchte beginnend bei 90 % in 10 % Schritten mit zunehmender NaCl Molalität abnehmend.

ist die Übereinstimmung zwischen experimentell bestimmten und modellierten osmotischen Koeffizienten und mittleren Aktivitätskoeffizienten von NaCl zufriedenstellend. Die mit dem parametrisierten Modell berechneten Löslichkeiten bei 273,15 K sind im Vergleich zu den verfügbaren Messungen etwas zu hoch. In Gmelin [1936] sind für den Punkt gemeinsamer Sättigung bezüglich NaCl(cr), NH₄Cl(cr) und Eis die Molalitäten 6,61 bzw. 2,98 mol kg⁻¹ von NaCl bzw. NH₄Cl bei 248,05 K angegeben. Die berechneten Molalitäten liegen in zufriedenstellender Übereinstimmung bei 6,44 bzw. 2,94 mol kg⁻¹, während die berechnete Temperatur des kryohydratischen Punktes mit 246,0 K leicht unterhalb der Messung liegt.

Modellparameter für das System NaCl – NH₄Cl – H₂O sind in Tabelle 5.37 aufgeführt.

5.23 NaNO₃ – Na₂SO₄ – H₂O

Zur Parametrisierung des PSC-Modells für das System NaNO₃ – Na₂SO₄ – H₂O stehen neben Messungen der Wasseraktivität übersättigter Lösungen [Chan et al., 1997] bei 298,15 K, die hier nicht verwendet werden, nur Löslichkeitsmessungen zur Verfügung. Tabelle 5.30 enthält die Auswahl der verfügbaren Löslichkeitsmessungen, die in einem ersten Regressionsschritt verwendet wird um die Temperaturabhängigkeit der Mischungsparameter und die Gleichgewichtskonstante $K(T_0)$ der Reaktion



bei 298,15 K zu bestimmen. Diese Regression liefert den Wert 2,57 mol⁵ kg⁻⁵ für $K(T_0)$. Clegg et al. [1998a] erhielten den Wert 2,23 mol⁵ kg⁻⁵. Die Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstante wird in einer zweiten Regression mit Hilfe der Aktivitätsprodukte bestimmt, die das zuvor parametrisierte Modell liefert.

Tabelle 5.30: Löslichkeitsmessungen im System NaNO₃ – Na₂SO₄ – H₂O^a

	N ^b	m _{min} ^c	m _{max} ^c	T [K]	m.q.F. ^d	Verzerrung ^e
NaNO ₃ ·Na ₂ SO ₄ ·H ₂ O(cr) ^f	28	6,743	10,81	298,15	9,87 · 10 ⁻²	3,41 · 10 ⁻³
NaNO ₃ ·Na ₂ SO ₄ ·H ₂ O(cr) ^g	96	6,744	16,28	286,15 – 344,65	0,32	-0,014
NaNO ₃ (cr)	11	10,67	11,13	298,15	0,37	0,021
Na ₂ SO ₄ (cr)	33	3,268	16,79	298,15 – 348,15	2,28 · 10 ⁻²	-8,71 · 10 ⁻³
Na ₂ SO ₄ ·10H ₂ O(cr)	30	0,318	8,545	273,15 – 298,15	1,70 · 10 ⁻³	0,016
	198	0,318	16,79	273,15 – 348,15		

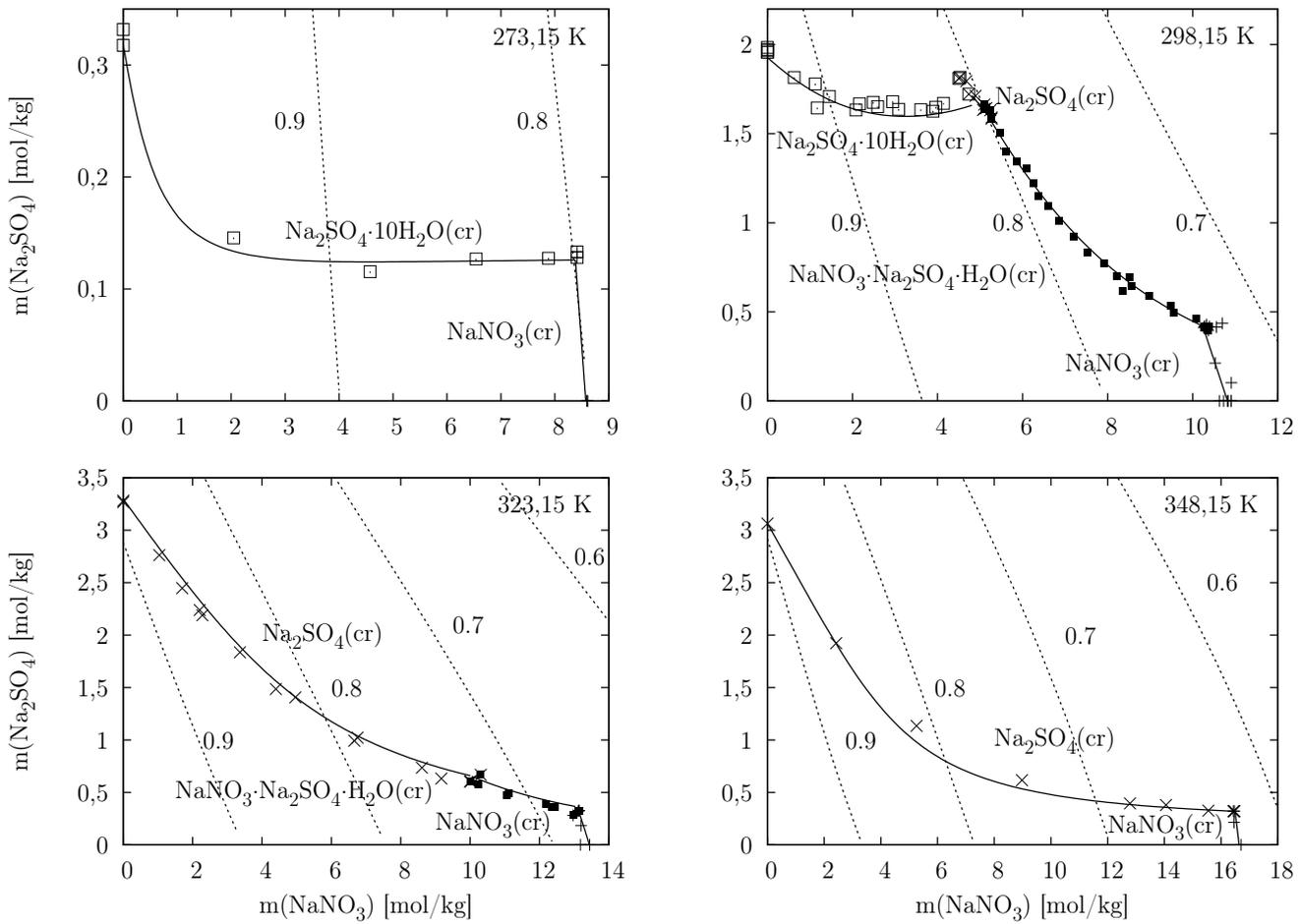
^a Massink [1917], Foote [1925], Hamid [1926], Benrath [1928], Chrétien [1929], Cornec und Krombach [1929], Schröder [1929], Silcock [1979]. ^b Anzahl der Messungen. ^c Gesamtmolalität $m(\text{NaNO}_3) + m(\text{Na}_2\text{SO}_4)$; ^d mittlerer quadratischer Fehler des Modells; ^e modifizierter mittlerer systematischer Fehler (Gleichung 4.8); ^f verwendet zur Bestimmung der Gleichgewichtskonstante der Reaktion 5.23 bei 298,15 K; ^g verwendet zur Bestimmung der Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstante der Reaktion 5.23.

Chrétien [1929] fand den kryohydratischen Punkt gemeinsamer Sättigung bezüglich NaNO₃(cr), Na₂SO₄·10H₂O(cr) und Eis bei den Molalitäten 7,14 bzw. 0,014 mol kg⁻¹ von NaNO₃ bzw. Na₂SO₄ bei 255,35 K. Die Extrapolation des hier parametrisierten Modells liefert die Werte 7,21 bzw. 2,5·10⁻⁶ mol kg⁻¹ bei 255,85 K.

Abbildung 5.85 zeigt Festkörperlöslichkeiten in NaNO₃ – Na₂SO₄ – H₂O bei verschiedenen Temperaturen.

Die Tabellen 5.37 bzw. 5.36 enthalten Mischungsparameter für das System NaNO₃ – Na₂SO₄ – H₂O bzw. Parameter zur Berechnung der Gleichgewichtskonstante der Reaktion 5.23.

Abbildung 5.85: (auf der folgenden Seite): Phasendiagramme des Systems NaNO₃ – Na₂SO₄ – H₂O bei verschiedenen Temperaturen. Die Symbole bzw. Linien entsprechen den experimentell bestimmten [Massink, 1917, Foote, 1925, Hamid, 1926, Benrath, 1928, Chrétien, 1929, Cornec und Krombach, 1929, Schröder, 1929, Silcock, 1979] bzw. modellierten Löslichkeiten von Na₂SO₄·10H₂O(cr) (□), Na₂SO₄(cr) (×), NaNO₃·Na₂SO₄·H₂O(cr) (■) und Na₂SO₄(cr) (+). Die gestrichelten Linien zeigen die berechneten Kurven konstanter relativer Gleichgewichtsfeuchte entsprechend den in der Abbildung angegebenen Wasseraktivitäten.



5.24 NaCl – Na₂SO₄ – H₂O

Rard et al. [2003] haben im Rahmen ihrer temperaturabhängigen Beschreibung des Systems NaCl – Na₂SO₄ – H₂O mit einem erweiterten Ionenwechselwirkungsmodell [Archer, 1991; 1992] die für dieses System verfügbaren thermodynamischen Daten ausführlich analysiert. Bei der Auswahl der Daten zur Parametrisierung des PSC-Modells wird hier im wesentlichen den Empfehlungen von Rard et al. [2003] gefolgt. Zusätzlich werden Löslichkeiten verschiedener Festkörper und die Ergebnisse von Marliacy et al. [2003] verwendet (siehe Tabelle 5.31). Marliacy et al. haben sowohl den H₂O-Gleichgewichtsdampfdruck über Mischungen von wässrigem NaCl (1) und Na₂SO₄ (2) der Konzentrationsverhältnisse $m_1/m_2 = 1/10$ und $m_1/m_2 = 1/1$ bei Temperaturen zwischen 298,31 und 362,26 K als auch die integrale Lösungswärme von NaCl(cr) und Na₂SO₄(cr) in H₂O für die Konzentrati-

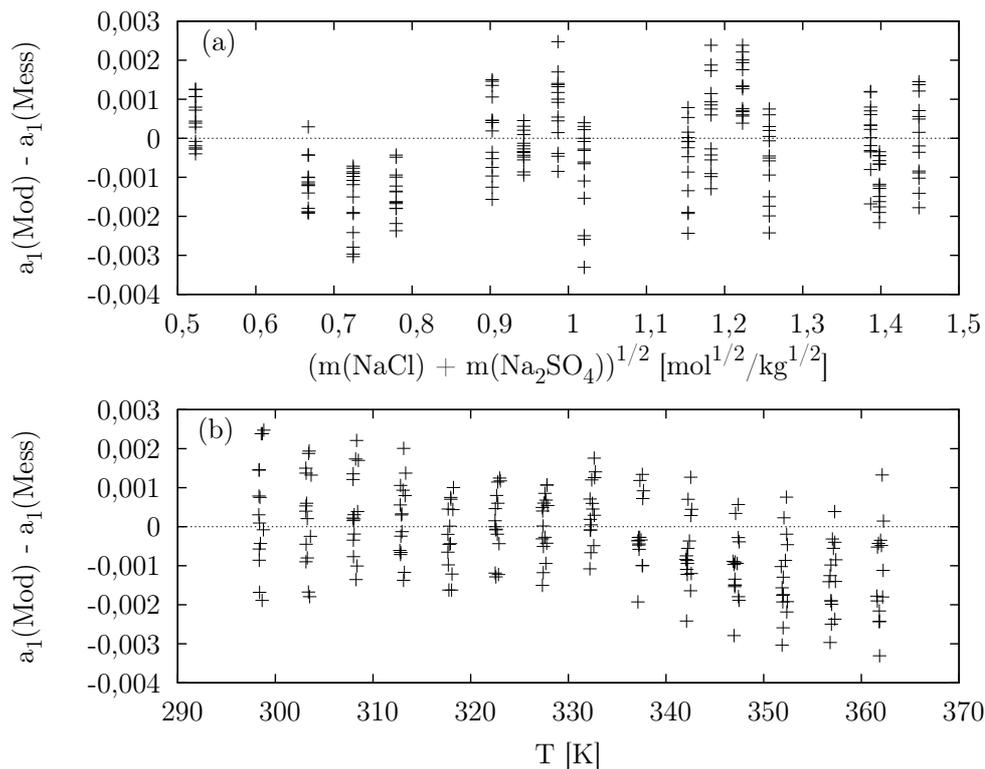


Abbildung 5.86: Residuen der Wasseraktivität in NaCl – Na₂SO₄ – H₂O Mischungen für die H₂O-Dampfdruckmessungen von Marliacy et al. [2003]. (a) in Abhängigkeit von der Quadratwurzel der Gesamtmolalität, (b) in Abhängigkeit von der Temperatur.

onsverhältnisse $m_1/m_2 = 1/10$, $m_1/m_2 = 1/1$ und $m_1/m_2 = 10/1$ bei den Temperaturen 297,15, 317,45 und 332,35 K experimentell bestimmt. Der thermische Effekt $\Delta_{\text{sol}}H$ bei Lösung von n_1 Mol Natriumchlorid und n_2 Mol Natriumsulfat in n_w Mol Wasser ist durch

$$\Delta_{\text{sol}}H = z\Delta_{\text{sol}}H_1^\circ + (1 - z)\Delta_{\text{sol}}H_2^\circ + \Phi L(m_1, m_2)$$

gegeben. Dabei ist $\Delta_{\text{sol}}H_1^\circ$ bzw. $\Delta_{\text{sol}}H_2^\circ$ die integrale Lösungswärme pro Mol NaCl [Hubert et al., 1996] bzw. Na_2SO_4 [Gardner et al., 1969] bei höchstgradiger Verdünnung, $\Phi L(m_1, m_2)$ die durch Gleichung 2.13 gegebene scheinbare relative molare Enthalpie der ternären Mischung und $z = m_1/(m_1 + m_2)$ mit den Molalitäten $m_1 = n_1/(n_w M_1)$ und $m_2 = n_2/(n_w M_1)$. Die Abbildungen 5.86 und 5.87 zeigen das Resultat der Anpassung des PSC-Modells an die Messungen der integralen Lösungswärme von Marliacy et al. [2003].

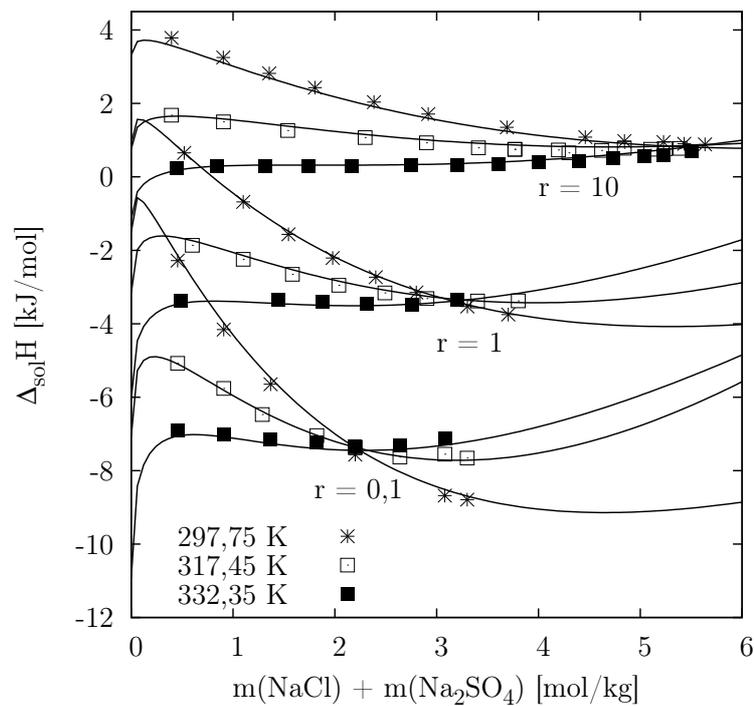


Abbildung 5.87: Thermischer Effekt der Lösung von $\text{NaCl}(\text{cr})$ und $\text{Na}_2\text{SO}_4(\text{cr})$ in Wasser für die molaren Konzentrationsverhältnisse $r = 0,1$, $r = 1$ und $r = 10$ von NaCl zu Na_2SO_4 bei den in der Legende angegebenen Temperaturen. Die Symbole bzw. Linien entsprechen den Messungen von Marliacy et al. [2003] bzw. den Berechnungen mit dem in der vorliegenden Arbeit parametrisierten Modell.

Abbildung 5.88 zeigt eine zufriedenstellende Übereinstimmung zwischen experimentell bestimmten und modellierten osmotischen Koeffizienten.

Tabelle 5.31: Messungen thermodynamischer Eigenschaften wässriger NaCl – Na₂SO₄ Lösungen

	N _{mess} ^a	m _{min} ^b	m _{max} ^b	T [K]	c	Gew. ^d	m.q.F. ^e	Verzerrung ^f	
Φ	15(5)	0,861	4,647	298,15	NaCl	1,0	1,90 · 10 ⁻³	1,72 · 10 ⁻³	Wu et al. [1968]
Φ	4(0)	0,883	1,639	298,15	NaCl	1,0	8,27 · 10 ⁻⁴	7,31 · 10 ⁻⁴	Robinson et al. [1972]
Φ	33(7)	1,187	4,520	298,15	NaCl	0,5	2,29 · 10 ⁻³	1,25 · 10 ⁻³	Filippov und Cheremnykh [1986]
Φ	119(10)	0,120	3,801	298,15	NaCl	1,0	1,15 · 10 ⁻³	6,26 · 10 ⁻⁴	Rard et al. [2003]
p _{H₂O}	210(1)	0,273	2,099	298,31 – 362,26	g	1,0	1,16 · 10 ⁻³	-3,01 · 10 ⁻⁴	Marliacy et al. [2003]
EMK	17(0)	0,387	0,622	298,15	I	1,0	1,54 · 10 ⁻³	-3,59 · 10 ⁻⁴	Gieskes [1966]
EMK	21(3)	0,250	3,900	298,15	II	1,0	3,31 · 10 ⁻³	-1,66 · 10 ⁻³	Storonkin et al. [1967]
EMK	220(3)	0,199	5,000	298,15 – 318,15	IV	1,0	8,68 · 10 ⁻⁴	-3,40 · 10 ⁻⁴	Sarada und Ananthaswamy [1990]
EMK	45(5)	0,225	3,600	278,15 – 318,15	I	0,2	2,27 · 10 ⁻³	-1,03 · 10 ⁻³	Tishchenko et al. [1992]
EMK	32(3)	0,080	2,410	288,15 – 303,15	III	0,2	1,94 · 10 ⁻³	-1,50 · 10 ⁻³	Tishchenko et al. [1992]
Δ _{mix} H _m	69(13)	0,200	5,000	293,15 – 298,15	h	i,j	3,38	-0,017	Smith [1942]
Δ _{mix} H _m	29(0)	0,050	1,000	298,15	h	i	4,49	-3,35	Cassel und Wood [1974]
Δ _{mix} H _m	9(0)	3,000	3,000	298,15	h,k	i	2,70	-0,044	Wood et al. [1975], Srna und Wood [1975]
Δ _{mix} H _m	12(0)	1,030	1,030	303,15	h	i	1,42	0,17	Duer et al. [1976]
Δ _{sol} H	89(5)	0,394	5,636	297,15 – 332,35			99,4	0,019	Marliacy et al. [2003]
sol	173(103)	6,019	6,862	273,05 – 373,15	NaCl(cr)	1,0	1,03	-0,010	Silcock [1979]
sol	187(137)	3,504	6,862	291,65 – 373,15	Na ₂ SO ₄ (cr)	1,0	2,15 · 10 ⁻²	-0,010	Silcock [1979]
sol	213(134)	0,672	6,248	251,45 – 288,15	Na ₂ SO ₄ ·10H ₂ O(cr)	1,0	2,59 · 10 ⁻⁴	2,28 · 10 ⁻³	Silcock [1979]
sol	28(6)	5,072	6,182	251,45 – 273,25	NaCl·2H ₂ O(cr)	1,0	0,74	-0,032	Silcock [1979]
	1525(435)	0,050	6,862	251,45 – 373,15					

Φ: osmotischer Koeffizient, p_{H₂O}: Gleichgewichtsdampfdruck von H₂O, EMK: Elektrodenpotential, Δ_{mix}H_m: molare Mischungsenthalpie, Δ_{sol}H: integrale Lösungsenthalpie, sol: Festkörperlöslichkeit. ^a Anzahl der Messungen. Die Zahl in Klammern ist die Anzahl der nicht verwendeten Messungen. ^b Gesamtmolalität m(NaCl) + m(Na₂SO₄); ^c Bezugsnorm bei isopiesticen Messungen, Typ der Galvanischen Zelle bei EMK Messungen, Festkörper bei Löslichkeitsmessungen; ^d Gewicht der Residuen in der Regression; ^e mittlerer quadratischer Fehler des Modells; ^f modifizierter mittlerer systematischer Fehler (Gleichung 4.8); ^g verwendet in Form von Wasseraktivitäten; ^h Umrechnung der Mischungsenthalpie pro Kilogramm des Lösungsmittels Δ_{mix}H₁ auf die molare Mischungsenthalpie über Δ_{mix}H_m = Δ_{mix}H₁/(m_{1,f} + m_{2,f}), wobei m_{1,f} bzw. m_{2,f} die Molalitäten von NaCl bzw. Na₂SO₄ nach dem Mischungsprozess sind [Rard et al., 2003]. ⁱ Da die Werte der Mischungsenthalpie über zwei Größenordnungen variieren, wird das Gewicht w = |Δ_{mix}H_m|^{-3/4} gewählt. ^j Da die Werte der Mischungsenthalpie für die Ionenstärke 0,2 mol kg⁻¹ von den Ergebnissen anderer Studien abweichen, werden sie mit Null gewichtet. ^k Berechnung von 9 Werten der Mischungsenthalpie für die Ionenstärke I = 3 mol kg⁻¹ aus den in Wood et al. [1975] angegebenen Mischungsparametern h_o und h₁ über die Beziehung Δ_{mix}H₁ = y₁y₂I²(RT h_o + (y₂ - y₁)RT h₁), wobei y₁ bzw. y₂ die anteilige Ionenstärke von NaCl bzw. Na₂SO₄ ist.

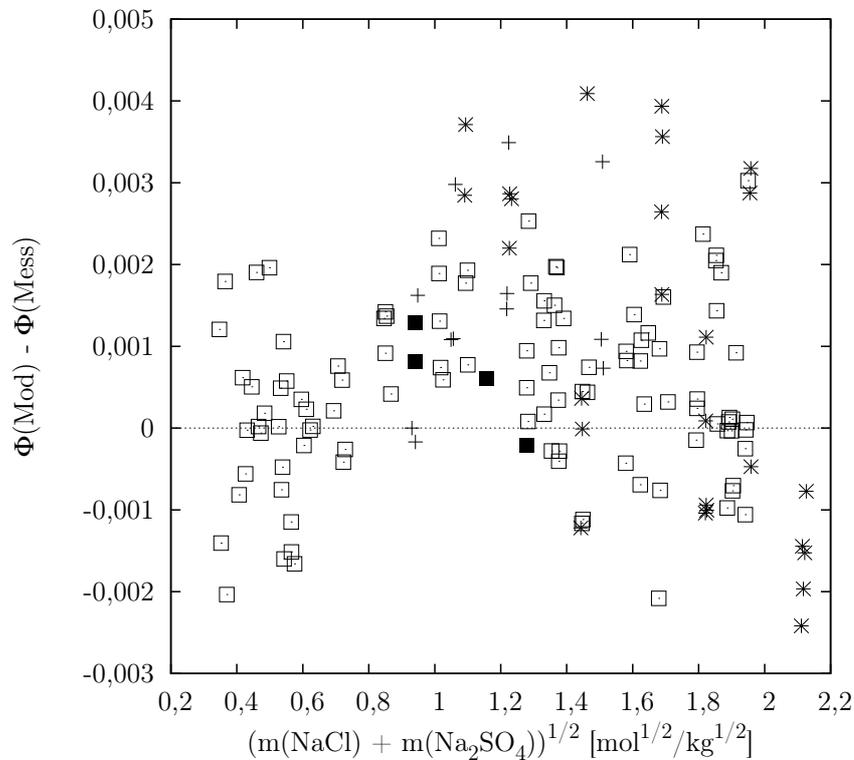
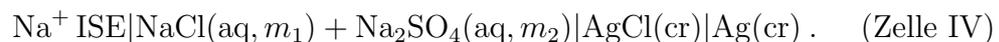
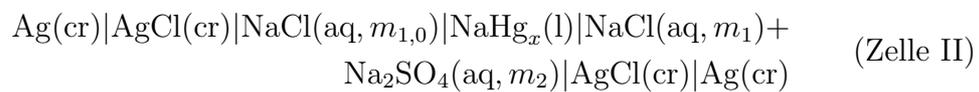
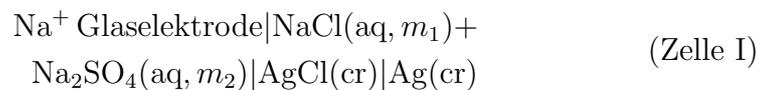


Abbildung 5.88: Residuen des osmotischen Koeffizienten wässriger NaCl – Na₂SO₄ Mischungen bei 298,15 K in Abhängigkeit von der Quadratwurzel der Gesamtmolalität für die Messungen von Wu et al. [1968] (+), Robinson et al. [1972] (■), Filippov und Cheremnykh [1986] (*) und Rard et al. [2003] (□).

In die Parametrisierung des PSC-Modells fließen Messungen des Elektrodenpotentials vier verschiedener elektrochemischer Zellen ein:



Der mittlere Aktivitätskoeffizient von NaCl in wässrigen Natriumchloro-

rid/Natriumsulfat Mischungen kann für diese vier Zellen über die Beziehung

$$\Delta E = \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{(m_1 + 2m_2)\gamma_{\text{Na}^+} m_1 \gamma_{\text{Cl}^-}}{(m_{1,0} \gamma_{\pm,0}(\text{NaCl}))^2} \right) \quad (5.24)$$

bestimmt werden. Dabei ist ΔE die Differenz der Elektrodenpotentiale bei Füllung der Zellen mit einer wässrigen NaCl – Na₂SO₄ Mischung und einer wässrigen NaCl Referenzlösung der Molalität $m_{1,0}$ und $\gamma_{\pm,0}(\text{NaCl})$ der mittlere Aktivitätskoeffizient von NaCl in der Referenzlösung. Für die Studien von Gieskes [1966], Storonkin et al. [1967] und Galleguillos-Castro et al. [1999] ist die Berechnung des mittleren Aktivitätskoeffizienten von NaCl aus Gleichung 5.24 möglich. Zur Berechnung von $\gamma_{\pm,0}(\text{NaCl})$ wird das Modell von Archer und Carter [2000] verwendet. Da Sarada und Ananthaswamy [1990] und Tishchenko et al. [1992] keine Potentialdifferenzen ΔE angeben, werden ihre tabellierten mittleren Aktivitätskoeffizienten direkt verwendet. Abbildung 5.89 zeigt Resultate der Anpassung des PSC-Modells an die verwendeten EMK Messungen.

Abbildung 5.90 zeigt den thermischen Effekt bei Mischung einer wässrigen NaCl Lösung der Ionenstärke I mit einer wässrigen Na₂SO₄ Lösung derselben Ionenstärke. Für Ionenstärken größer oder gleich 0,2 mol kg⁻¹ ist der Mischungsprozess exotherm, während unterhalb von 0,2 mol kg⁻¹ ein Übergang von einem endothermen Prozess bei niedriger anteiliger Ionenstärke des Natriumsulfats hin zu einem exothermen Prozess bei hoher anteiliger Ionenstärke zu beobachten ist [Cassel und Wood, 1974]. Dieser Übergang kann mit dem hier vorgestellten Modell nicht reproduziert werden. Die nach Gleichung 4.6 modellierte Mischungsenthalpie ist für die Ionenstärke von 0,05 mol kg⁻¹ unabhängig vom Anteil des Natriumsulfats endotherm und für die Ionenstärken $I \geq 0,1$ mol kg⁻¹ exotherm.

Die Berechnung von Löslichkeiten der Festkörper NaCl·2H₂O(cr), NaCl(cr), Na₂SO₄·10H₂O(cr) und Na₂SO₄(cr) gelingt mit dem hier parametrisierten Modell sehr gut (siehe Abbildung 5.91). Auch die Bestimmung des kryohydratischen Punkts gleichzeitiger Sättigung bezüglich NaCl·2H₂O(cr), Na₂SO₄·10H₂O(cr) und Eis, der in Gmelin [1928] mit den Molalitäten 5,15 bzw. 0,014 mol kg⁻¹ für NaCl bzw. Na₂SO₄ bei 251,75 K angegeben ist, gelingt gut. Das Modell liefert die Werte 5,23 bzw. 0,022 mol kg⁻¹ bei 251,74 K.

Tabelle 5.32 enthält Mischungsparameter für das System NaCl – Na₂SO₄ – H₂O.

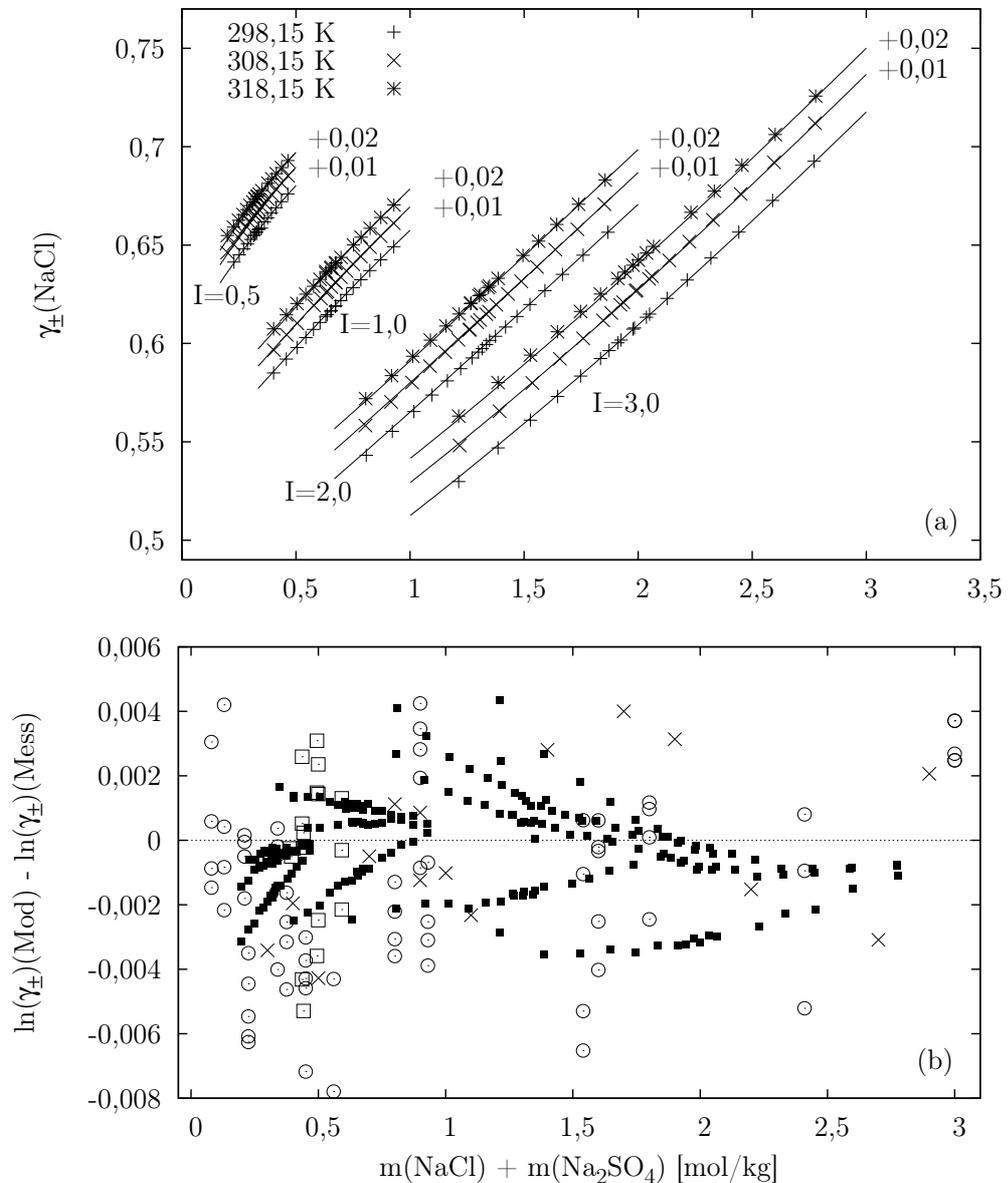


Abbildung 5.89: (a) Mittlerer Aktivitätskoeffizient von NaCl in wässrigen NaCl – Na₂SO₄ Mischungen der in der Abbildung angegebenen Ionenstärken I bei den in der Legende angegebenen Temperaturen in Abhängigkeit von der Gesamtmolalität. Symbole: Messungen von Sarada und Ananthaswamy [1990], Linien: Berechnungen mit dem hier parametrisierten Modell. Die Graphen bei 308,15 bzw. 318,15 K sind um +0,01 bzw. +0,02 vertikal verschoben. (b) Residuen des mittleren Aktivitätskoeffizienten von NaCl dargestellt als natürlicher Logarithmus in Abhängigkeit von der Gesamtmolalität für die Messungen von Gieskes [1966] (\square), Storonkin et al. [1967] (\times), Sarada und Ananthaswamy [1990] (\blacksquare) und Tishchenko et al. [1992] (\odot).

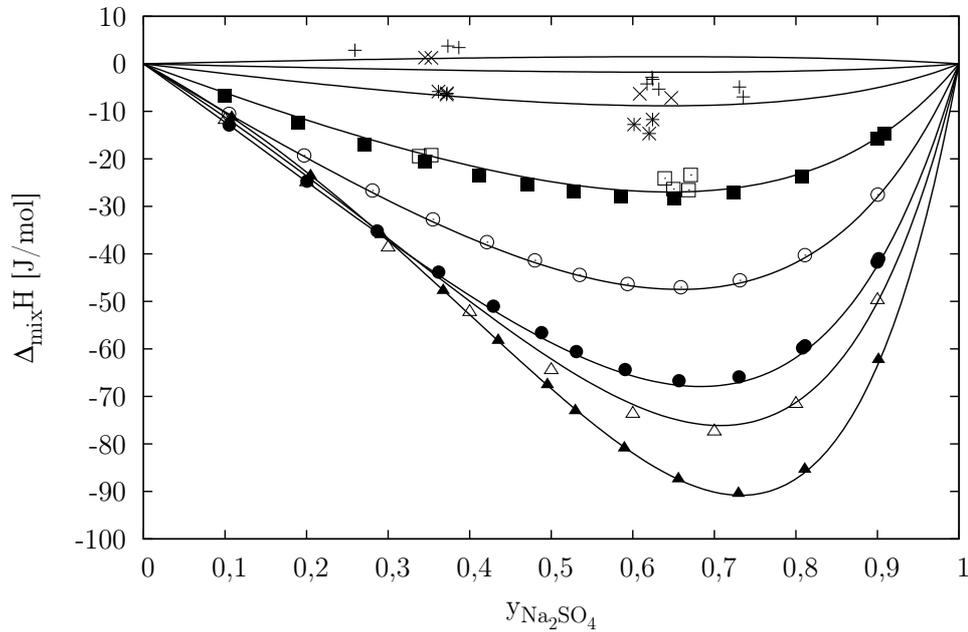


Abbildung 5.90: Thermischer Effekt bei Mischung einer wässrigen NaCl Lösung der Ionenstärke I mit einer wässrigen Na₂SO₄ Lösung derselben Ionenstärke in Abhängigkeit von der anteiligen Na₂SO₄ Ionenstärke für $I = 0,05$ (+), $0,1$ (×), $0,2$ (*), $0,5$ (□, ■), 1 (⊙), 2 (●), 3 (△) und 5 mol kg^{-1} (▲) bei $298,15 \text{ K}$. Die experimentellen Mischungsenthalpien sind Cassel und Wood [1974] (+, ×, *, □), Smith [1942] (■, ⊙, ●, ▲) und Wood et al. [1975], Srna und Wood [1975] (△) entnommen. Linien entsprechen den Berechnungen des in der vorliegenden Arbeit parametrisierten Modells.

Tabelle 5.32: Modellparameter für das System NaCl – Na₂SO₄ – H₂O.^a

	$W_{\text{Cl,SO}_4,\text{Na}}$	$U_{\text{Cl,SO}_4,\text{Na}}$	$Q_{1,\text{Cl,SO}_4,\text{Na}}$
p_1	-1,643 435 94	–	1,128 348 97
p_2	-43 230,663 5	-0,264 024 363	30 026,467 18
p_3	2 681,834 02	–	-1 861,651 60
p_4	-111,752 607	–	76,316 238 0
p_5	0,295 635 141	–	-0,191 454 528
p_6	-2 009 567,13	–	1 393 236,32
p_8	443 828,682	–	-287 567,860
p_9	-287 755,733	–	176 670,177

^a Zur Bedeutung der Parameter p_i siehe Gleichung 2.18. Die Referenztemperaturen T_o bzw. T_r sind $298,15$ bzw. 215 K .

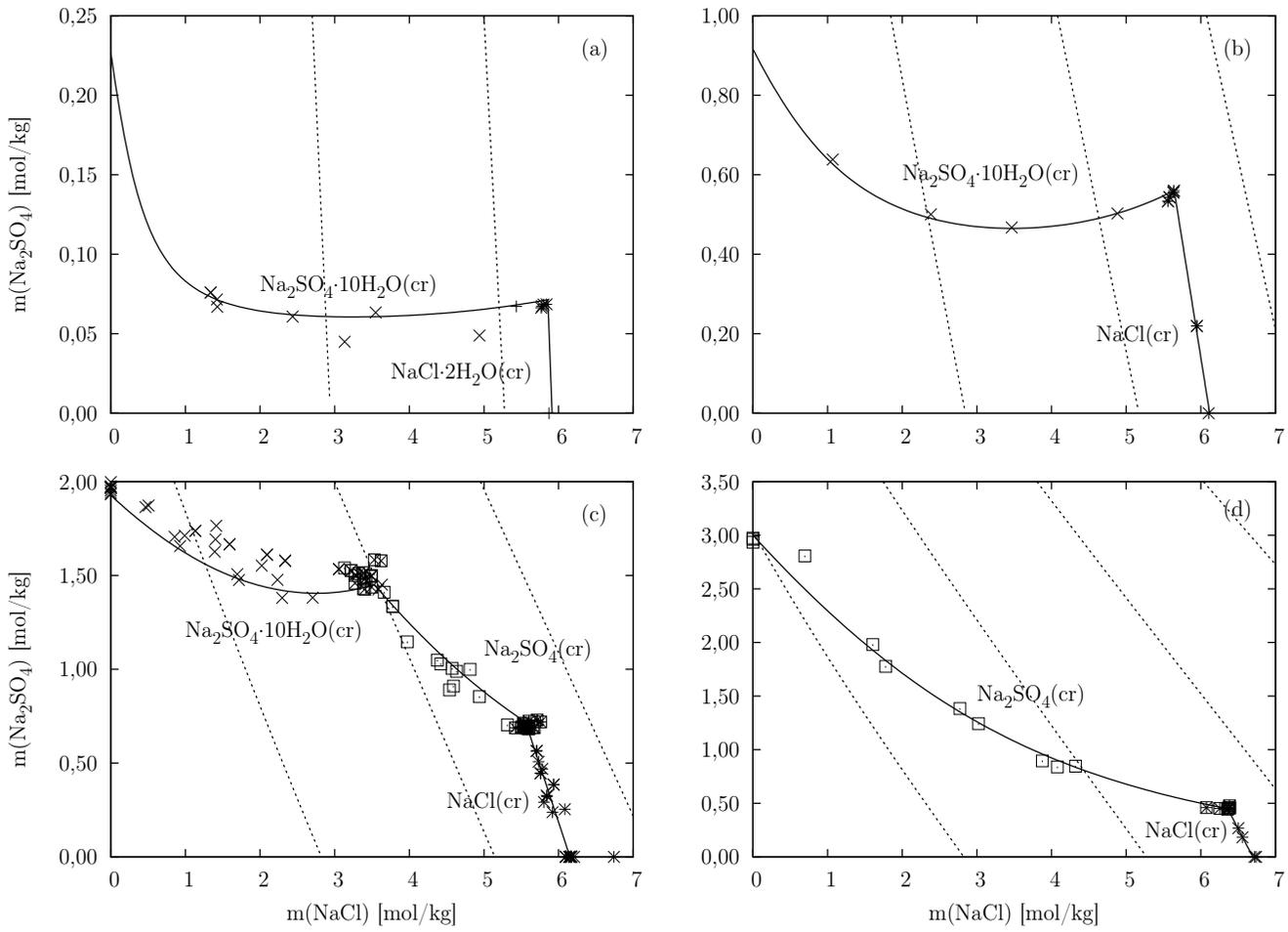


Abbildung 5.91: Erläuterung auf der folgenden Seite

Abbildung 5.91: (auf der vorangegangenen Seite): Phasendiagramme des Systems NaCl – Na₂SO₄ – H₂O bei verschiedenen Temperaturen: (a) 268,65 K, (b) 288,15 K, (c) 298,15 K, (d) 373,15 K. Die Symbole entsprechen den in Silcock [1979] tabellierten Löslichkeiten von Na₂SO₄·10H₂O (×), Na₂SO₄(cr) (□) und NaCl(cr) (*) und die durchgezogenen Linien den mit dem in der vorliegenden Arbeit parametrisierten Modell berechneten Sättigungskurven. Die gestrichelten Linien zeigen die berechneten Konturen konstanter relativer Gleichgewichtsfeuchte von 90 % mit steigender NaCl Molalität in 10 % Schritten ansteigend.

5.25 NaCl – NaNO₃ – H₂O

Labormessungen thermodynamischer Eigenschaften für das System NaCl – NaNO₃ – H₂O setzen sich aus mittleren Aktivitätskoeffizienten von NaCl, osmotischen Koeffizienten sowie Festkörperlöslichkeiten zusammen und sind in Tabelle 5.33 aufgeführt.

In den Abbildungen 5.92 bis 5.95 sind die Resultate der Anpassung des PSC-Modells an die verwendeten Daten dargestellt. Die osmotischen Koeffizienten bei 298,15 K werden unterschätzt, während diejenigen bei der Gefriertemperatur zwar eine starke Streuung aber keine systematischen Abweichungen aufweisen.

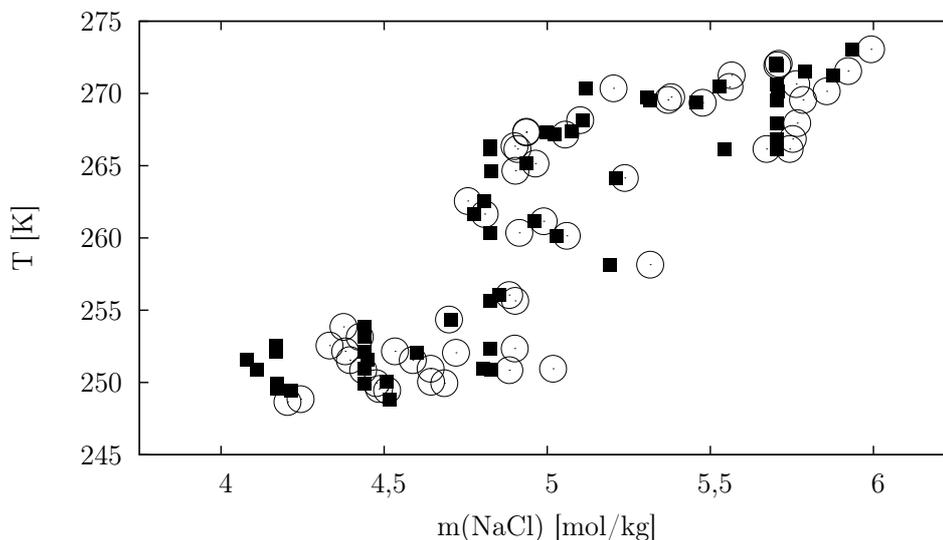


Abbildung 5.92: Temperatur bei Sättigung bezüglich NaCl·2H₂O(cr) in wässrigen NaCl – NaNO₃ Mischungen in Abhängigkeit von der NaCl Molalität. ■: In Silcock [1979] tabellierte Messungen, ⊙: berechnet mit dem hier parametrisierten Modell.

Tabelle 5.33: Messungen thermodynamischer Eigenschaften wässriger NaCl – NaNO₃ Lösungen

	N_{mess}^a	m_{min}^b	m_{max}^b	T [K]	c	m.q.F. ^d	Verzerrung ^e	
$\Phi(\text{iso})$	54(3)	2,470	5,980	298,15	NaCl ^f	$8,66 \cdot 10^{-3}$	$-8,51 \cdot 10^{-3}$	Kirgintsev und Luk'yanov [1964]
$\Phi(\text{iso})$	17(0)	0,981	6,164	298,15	NaCl	$6,14 \cdot 10^{-3}$	$-5,98 \cdot 10^{-3}$	Bezboruah et al. [1970]
$\Phi(\text{gp})$	49(0)	1,549	7,376	248,65 – 268,55	g	$3,95 \cdot 10^{-2}$	0,011	Silcock [1979]
EMK	24(14)	1,000	5,000	298,15	h, i	$3,41 \cdot 10^{-3}$	$5,57 \cdot 10^{-4}$	Lanier [1965]
EMK	60(14)	0,500	3,000	298,15	h	$4,85 \cdot 10^{-3}$	$1,95 \cdot 10^{-3}$	Manohar und Ananthaswamy [1988]
EMK	61(24)	1,000	6,000	298,15	h, i	$2,94 \cdot 10^{-3}$	$2,83 \cdot 10^{-3}$	Haghtalab und Vera [1991]
sol	210(134)	6,552	21,54	267,30 – 373,15	NaCl(cr)	1,36	0,020	j
sol	156(82)	7,138	21,54	248,65 – 373,15	NaNO ₃ (cr)	0,49	$-1,58 \cdot 10^{-3}$	j
sol	61(6)	5,422	9,203	248,65 – 273,05	NaCl·2H ₂ O(cr)	0,72	-0,044	k
	692(277)	0,500	21,54	248,65 – 373,15				

Φ : osmotischer Koeffizient aus isopiesticer Messung (iso) oder Messung der Gefrierpunktserniedrigung, EMK: Elektrodenpotential, sol: Festkörperlöslichkeit. ^a Anzahl der Messungen. Die Zahl in Klammern ist die Anzahl der nicht verwendeten Messungen.

^b Gesamtmolalität $m(\text{NaCl}) + m(\text{NaNO}_3)$; ^c Bezugsnorm bei isopiesticen Messungen, Festkörper bei Löslichkeitsmessungen;

^d mittlerer quadratischer Fehler des Modells; ^e modifizierter mittlerer systematischer Fehler (Gleichung 4.8); ^f Die isopiesticen Molalitäten sind nicht angegeben. Messungen für jeweils 9 Mischungsverhältnisse bei 6 konstanten Wasseraktivitäten zwischen 0,845 und 0,913. ^g Berechnung des osmotischen Koeffizienten aus der Gefrierpunktserniedrigung mit Hilfe des in Abschnitt 3.1 beschriebenen Verfahrens.

^h Verwendung der tabellierten mittleren Aktivitätskoeffizienten von NaCl. ⁱ Die Resultate von Haghtalab und Vera [1991] bzw. Lanier [1965] für die Ionenstärke 6 bzw. 5 mol kg⁻¹ werden mit Null gewichtet, da sie inkonsistent mit anderen Messungen sind. ^j Reinders [1915], Chrétien [1929], Cornec und Krombach [1929], Silcock [1979]; ^k Chrétien [1929], Silcock [1979]

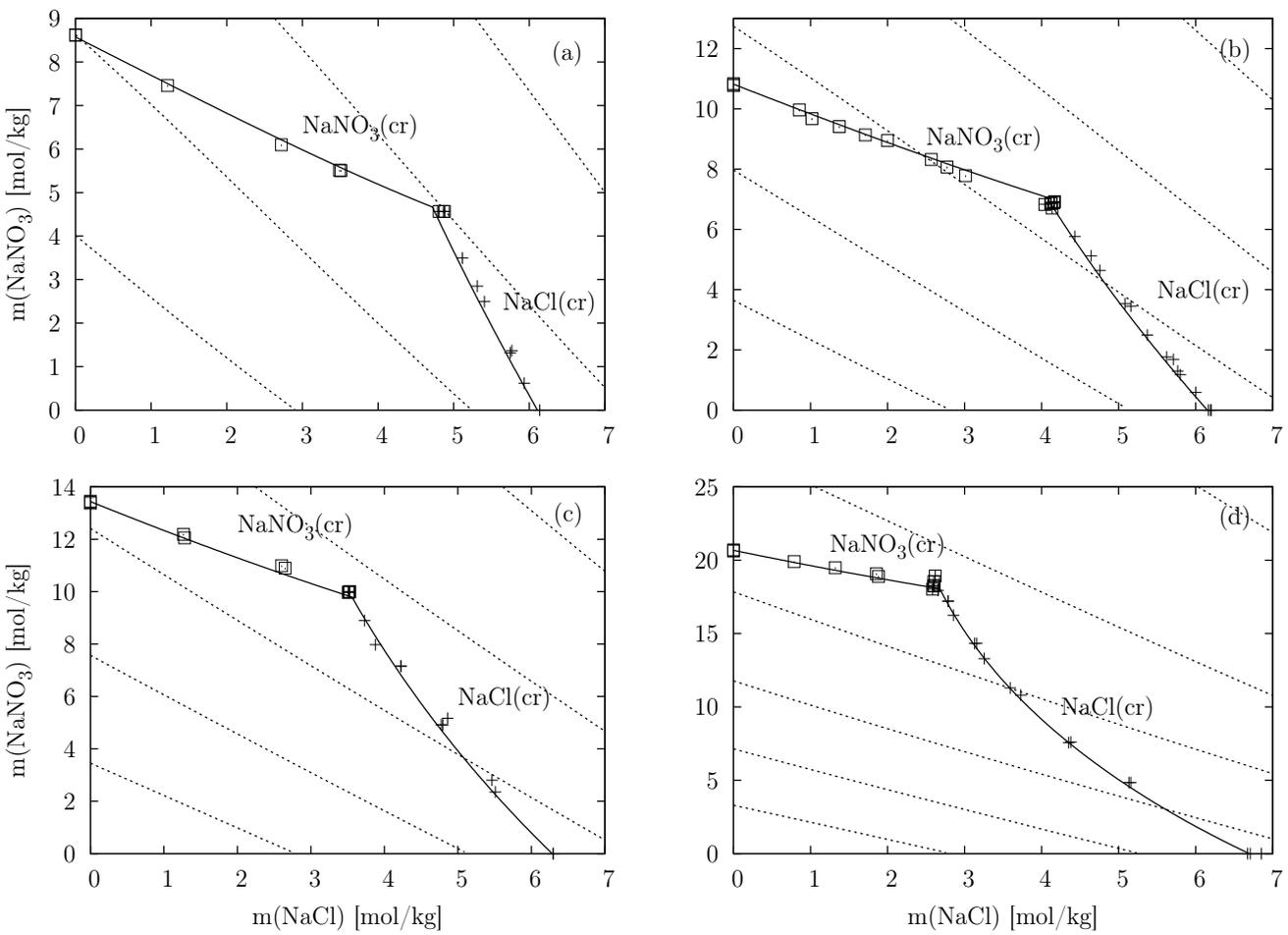


Abbildung 5.93: Erläuterung auf der folgenden Seite

Abbildung 5.93: (auf der vorangegangenen Seite): Phasendiagramme des Systems $\text{NaCl} - \text{NaNO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ bei verschiedenen Temperaturen: (a) 273,15 K, (b) 298,15 K, (c) 323,15 K, (d) 373,15 K. In allen Abbildungen entsprechen die Symbole den experimentell bestimmten Löslichkeiten von $\text{NaNO}_3(\text{cr})$ (\square) und $\text{NaCl}(\text{cr})$ (+) [Reinders, 1915, Chrétien, 1929, Cornec und Krombach, 1929, Silcock, 1979] und die durchgezogenen Linien den mit dem in der vorliegenden Arbeit parametrisierten Modell berechneten Sättigungskurven. Die gestrichelten Linien zeigen die berechneten Konturen konstanter relativer Gleichgewichtsfeuchte beginnend bei 90 % mit steigender NaCl Molalität in 10 % Schritten ansteigend.

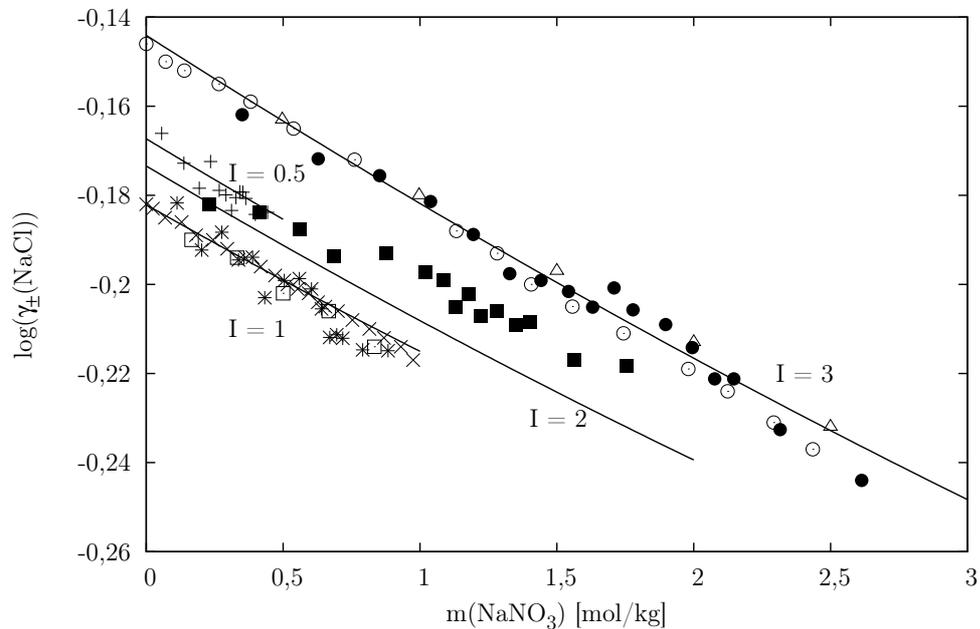


Abbildung 5.94: Logarithmus des mittleren Aktivitätskoeffizienten von NaCl in $\text{NaCl} - \text{NaNO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ Mischungen in Abhängigkeit von der NaNO_3 Molalität für die Ionenstärken $I = 0,5$ (+), 1 (\times , $*$, \square), 2 (\blacksquare) und 3 (\odot , \bullet , \triangle) bei 298,15 K. Die Symbole bzw. Linien entsprechen den Messungen von Lanier [1965] (\square , \triangle), Manohar und Ananthaswamy [1988] (+, $*$, \blacksquare , \bullet) und Haghtalab und Vera [1991] (\times , \odot) bzw. den Berechnungen des hier parametrisierten Modells.

Die Übereinstimmung zwischen modellierten und experimentell bestimmten Löslichkeiten von $\text{NaCl}(\text{cr})$ und $\text{NaNO}_3(\text{cr})$ ist sehr gut. Bei der Modellierung der Löslichkeit von $\text{NaCl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}(\text{cr})$ wird die NaCl Molalität unterschätzt (siehe Abbildung 5.92). Dies gilt auch für den kryohydratischen Punkt gleichzeitiger Sättigung bezüglich $\text{NaNO}_3(\text{cr})$, $\text{NaCl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}(\text{cr})$ und Eis, für den von Chrétien [1929] die NaCl bzw. NaNO_3 Molalitäten 4,52

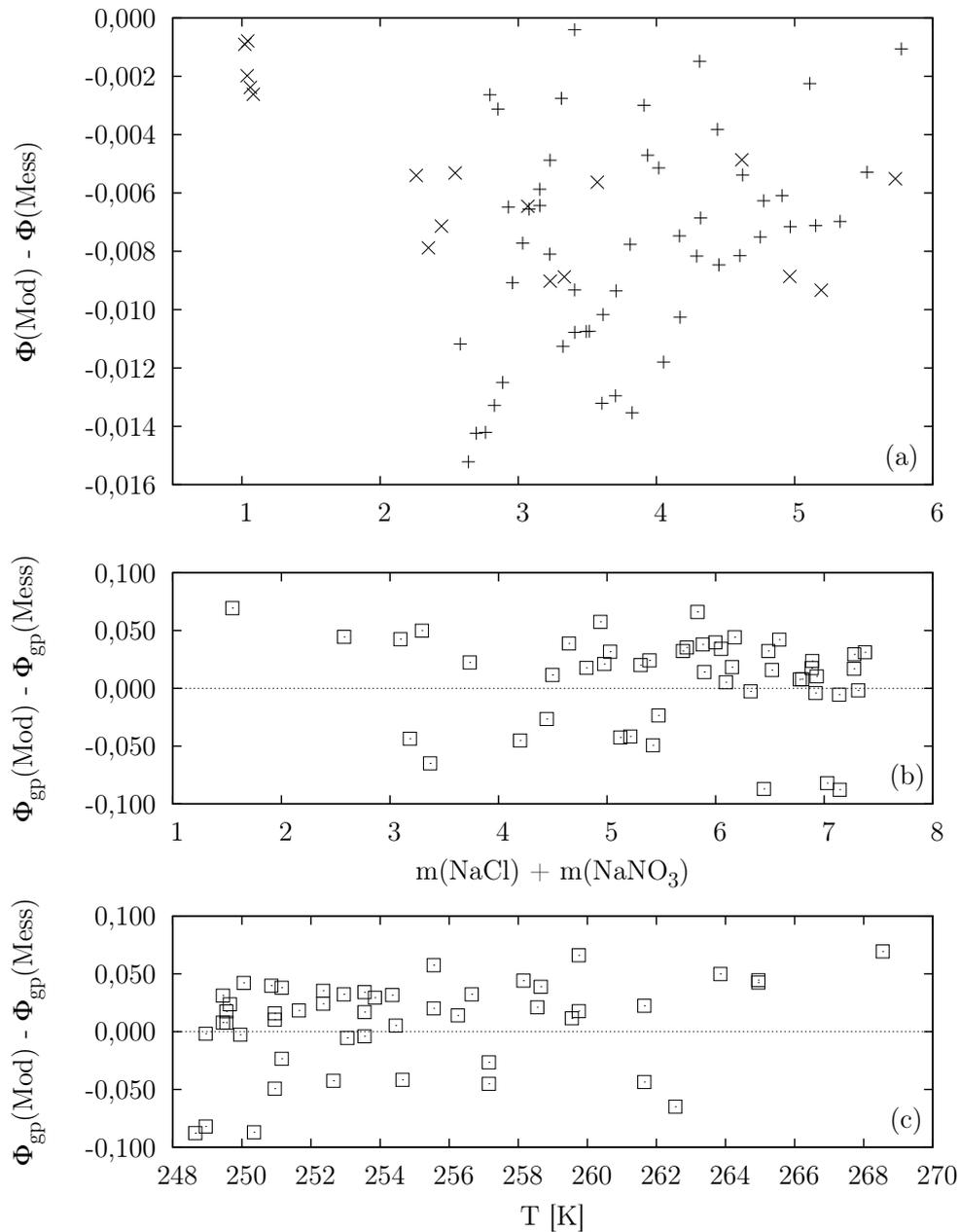


Abbildung 5.95: Residuen des osmotischen Koeffizienten in wässrigen NaCl – NaNO₃ Mischungen. (a) Bei 298,15 K in Abhängigkeit von der Gesamtmolalität für die Messungen von Kirgintsev und Luk'yanov [1964] (+) und Bezboruah et al. [1970] (×). (b) Bei der Gefriertemperatur in Abhängigkeit von der Gesamtmolalität für die in Silcock [1979] tabellierte Gefrierpunkterniedrigungen. (c) Wie (b) in Abhängigkeit von der Temperatur.

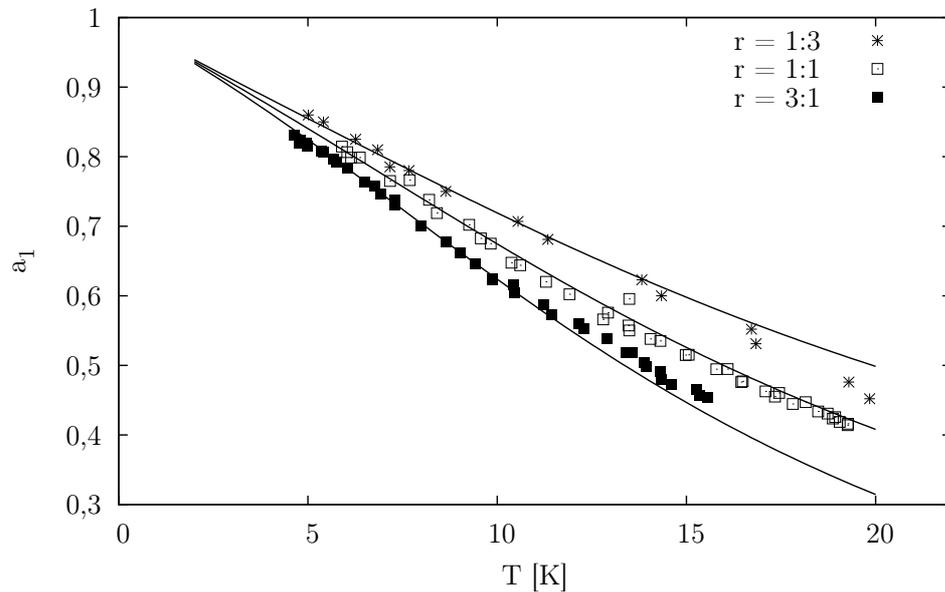


Abbildung 5.96: Wasseraktivität in übersättigten NaCl – NaNO₃ – H₂O Mischungen der molaren Mischungsverhältnisse $r = 1:3$, $1:1$ und $3:1$ von NaCl zu NaNO₃ bei 298,15 K. Die Symbole bzw. Linien entsprechen den Messungen von Chan et al. [1997] bzw. den Berechnungen des in der vorliegenden Arbeit parametrisierten Modells.

bzw. $3,76 \text{ mol kg}^{-1}$ bei 248,85 K angegeben werden. Das PSC-Modell liefert die Molalitäten 4,24 bzw. $3,47 \text{ mol kg}^{-1}$ bei der um ca. 1,8 K tieferen Temperatur von 247,04 K.

Chan et al. [1997] haben die Wasseraktivität in wässrigen NaCl – NaNO₃ Lösungen der molaren Mischungsverhältnisse 1:3, 1:1 und 3:1 von Natriumchlorid zu Natriumnitrat bei starker Übersättigung mit der Methode des elektrodynamischen Gleichgewichts bei 298,15 K bestimmt. Abbildung 5.96 zeigt einen zufriedenstellenden Vergleich der Resultate von Chan et al. mit einer Extrapolation durch das parametrisierte PSC-Modell hin zu hohen Molalitäten.

Mischungsparameter für das System NaCl – NaNO₃ – H₂O sind in Tabelle 5.37 aufgeführt.

5.26 Zusammenfassung der Parametrisierung

Die Tabellen 5.1 und 5.2 geben einen Überblick über die binären und ternären Systeme für die das PSC-Modell parametrisiert wurde. Das Modell für das Teilsystem $\text{H}^+ - \text{NH}_4^+ - \text{SO}_4^{2-} - \text{NO}_3^- - \text{H}_2\text{O}$ ist bis zu hohen

Tabelle 5.34: Zur Parametrisierung des PSC-Modells für das System $\text{H}^+ - \text{NH}_4^+ - \text{Na}^+ - \text{SO}_4^{2-} - \text{NO}_3^- - \text{Cl}^- - \text{H}_2\text{O}$ verwendete thermodynamische Eigenschaften wässriger Lösungen.

Eigenschaft ^a	N_{Mess} ^b	N_{Lit} ^c	T [K]	^d
Φ	2877	75	200,05 – 383,46	1918 – 2005
a_1	580	9	202,15 – 373,15	1925 – 2004
EMK	1638	32	273,10 – 343,15	1918 – 2001
γ	218	9	190 – 298,15	1905 – 1996
${}^{\Phi}L$	186	2	298,15	1965 – 1980
L_1	40	1	170 – 210	1995
$\Delta_{\text{sol}}H$	228	11	273,96 – 368,15	1956 – 2003
$\Delta_{\text{dil}}H$	342	19	273,41 – 373,40	1883 – 1998
$\Delta_{\text{mix}}H$	106	5	293,15 – 303,15	1942 – 1976
${}^{\Phi}C_p$	636	30	181,74 – 373,15	1899 – 2002
α	292	8	181,00 – 326,00	1926 – 2003
sol	2472	35	202,15 – 373,15	1904 – 2004
	9615	213		1883 – 2005

^a Φ : osmotischer Koeffizient, a_1 : Wasseraktivität, EMK: Elektrodenpotential, γ : Aktivitätskoeffizient, ${}^{\Phi}L$: scheinbare relative molare Enthalpie, L_1 : relative partielle molare Enthalpie von H_2O , $\Delta_{\text{sol}}H$: Lösungswärme, $\Delta_{\text{dil}}H$: Verdünnungswärme, $\Delta_{\text{mix}}H$: Mischungsenthalpie, ${}^{\Phi}C_p$: scheinbare molare Wärmekapazität, α : Dissoziationsgrad des Hydrogensulfat-Ions, sol: Festkörperlöslichkeit. ^b Anzahl der Messungen; ^c Anzahl der Veröffentlichungen; ^d Veröffentlichungszeitraum.

Übersättigungen bei Temperaturen zwischen unter 220 bis 330 K gültig. Für das Gesamtsystem $\text{H}^+ - \text{NH}_4^+ - \text{Na}^+ - \text{SO}_4^{2-} - \text{NO}_3^- - \text{Cl}^- - \text{H}_2\text{O}$ konnte eine derartige Ausdehnung des Gültigkeitsbereichs bezüglich Konzentration und Temperatur nicht erreicht werden. Bis auf eine Ausnahme konnte zumindest der Konzentrationsbereich bis zur Sättigung bezüglich der in den ternären Systemen auftretenden Festkörper bei Temperaturen vom jeweiligen kryohydratischen Punkt bis ca. 330 K abgedeckt werden. Die Ausnahme ist das System $\text{H}_2\text{SO}_4 - \text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$, in dem das Modell bei tiefen Temperaturen zu hohe Sättigungstemperaturen liefert. Die Ursache dieses Verhaltens liegt in den Eigenschaften wässriger Natriumsulfatlösungen, die bereits bei der Konzentration $0,3 \text{ mol kg}^{-1}$ und der Temperatur 272,03 K bezüglich Eis und $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ gesättigt sind [Holmberg, 1968]. Der kryohydratische Punkt des Systems $\text{H}_2\text{SO}_4 - \text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ liegt unterhalb von 228 K [Silcock, 1979]. Zur Verbesserung der Parametrisierung in diesem Zusam-

Tabelle 5.35: Parameter zur Berechnung der Gleichgewichtskonstante verschiedener Fest-/Flüssigphasenreaktionen (Hydrate)^a

	<i>A</i>	<i>B</i>	<i>C</i>	<i>D</i>	
H ₂ SO ₄ ·H ₂ O(cr)	996,167	-45592,2	1,64244	-76,4537	diese Arbeit
H ₂ SO ₄ ·2H ₂ O(cr)	15,0848	-870,435			diese Arbeit
H ₂ SO ₄ ·3H ₂ O(cr)	109,202	-12805,6	-0,200569		diese Arbeit
H ₂ SO ₄ ·4H ₂ O(cr)	93,8083	-11956,8	-0,163049		diese Arbeit
H ₂ SO ₄ ·6,5H ₂ O(cr)	27,3474	-5719,47			diese Arbeit
HNO ₃ ·H ₂ O(cr)	37,2355	-4061,51	-0,045788		Carslaw et al. [1995]
HNO ₃ ·2H ₂ O(cr)	4,557	3320,2			Massucci et al. [1999]
HNO ₃ ·3H ₂ O(cr)	18,3084	-3408,14			Carslaw et al. [1995]
HCl·3H ₂ O(cr)	27,5098	-2478,44	-0,033934		Carslaw et al. [1995]

^a Berechnung der molaren Gleichgewichtskonstante über die Beziehung $\ln(K(T)) = A + \frac{B}{T} + CT + D\sqrt{T}$.

menhang wäre die experimentelle Bestimmung der thermodynamischen Eigenschaften unterkühlter wässriger Natriumsulfatlösungen wünschenswert. Darüber hinaus wären isopiestic Messungen in wässrigen H₂SO₄ – Na₂SO₄ Lösungen bei von 298,15 K abweichenden Temperaturen hilfreich, die zur Zeit nicht vorliegen.

Tabelle 5.34 stellt die für die Parametrisierung des PSC-Modells verwendeten Daten sortiert nach der experimentell bestimmten thermodynamischen Eigenschaft zusammen. Die Parametrisierung basiert zusätzlich zu den von anderen Autoren für die Parametrisierung ihrer Modelle für die Systeme (NH₄)₂SO₄ – H₂O [Clegg et al., 1995a], NaCl – H₂O [Archer, 1992] sowie HNO₃ – H₂O und HCl – H₂O [Carslaw et al., 1995] verwendeten Daten auf 9615 Meßwerten aus 213 Veröffentlichungen über den Zeitraum von 1883 bis 2005. Neben 5313 osmotischen Koeffizienten, Aktivitätskoeffizienten und Elektrodenpotentialen wurden 1538 Werte verschiedener kalorimetrischer Eigenschaften zur Bestimmung der Temperaturabhängigkeit der Modellparameter verwendet. Die Parametrisierung der Dissoziation des Hydrogensulfat-Ions beruht auf 292 Bestimmungen des Dissoziationsgrads bei Temperaturen zwischen 181 und 326 K. Die Berechnung von Sättigungskonzentrationen wird durch die Verwendung von 2472 Löslichkeitsmessungen gestützt.

Die Tabellen 5.35 und 5.36 enthalten die zur Berechnung der Gleichgewichtskonstanten von 26 im System H⁺–NH₄⁺–Na⁺–SO₄²⁻–NO₃⁻–Cl⁻–H₂O auftretender Fest-/Flüssigphasenreaktionen erforderlichen Parameter.

Tabelle 5.36: Parameter zur Berechnung der Gleichgewichtskonstante verschiedener Fest/Flüssigphasenreaktionen (Salze)^a

	T_0 [K]	K_0	$\Delta_r H^\circ$ [J mol ⁻¹]	Δa [J mol ⁻¹ K ⁻¹]	Δb [J mol ⁻¹ K ⁻²]	
NaCl(cr)	298,15	38,4372	4016,94	-342,831	0,704029	diese Arbeit
NaCl·2H ₂ O(cr)	298,15	37,1127 ^b	18301,0 ^{c,d}	-2021,39	6,69664	diese Arbeit
Na ₂ SO ₄ (cr)	298,15	0,538394	-2430,00 ^d	-1301,11	3,19915	diese Arbeit
Na ₂ SO ₄ ·10H ₂ O(cr)	298,15	0,0595821 ^e	79450,0 ^d	-14,8929 ^{d,f,g}		
Na ₃ H(SO ₄) ₂ (cr)	298,15	0,185993	-21385,8	-351,370		diese Arbeit
NaHSO ₄ (cr)	298,15	4,1089	-19137,3			diese Arbeit
NaHSO ₄ ·H ₂ O(cr)	298,15	0,753343	-5757,47	7,99323		diese Arbeit
NaNH ₄ SO ₄ ·2H ₂ O(cr)	298,15	0,146791	23750,3	2471,61	-9,5116	diese Arbeit
NaNO ₃ (cr)	298,15	12,1261	20350,4	-973,103	2,72068	diese Arbeit
NaNO ₃ ·Na ₂ SO ₄ ·H ₂ O(cr)	298,15	2,57114	30036,8	-780,026		diese Arbeit
NH ₄ Cl(cr)	298,15	17,4970	16821,6	319,213	-1,18749	diese Arbeit
NH ₄ NO ₃ (III) ^h	305,38	15,5719	23260,0			Clegg et al. [1998b]
NH ₄ NO ₃ (IV) ⁱ	298,15	12,2260	25690,0			Clegg et al. [1998b]
NH ₄ NO ₃ (V) ^j	256,2	1,93357	30410,0			Clegg et al. [1998b]
(NH ₄) ₂ SO ₄ (cr)	298,15	1,093739	6084,0	-6,393		Clegg et al. [1995a]
(NH ₄) ₃ H(SO ₄) ₂ (cr)	298,15	0,15815	-3119,48	-508,688		diese Arbeit
NH ₄ HSO ₄ (cr)	298,15	1,96777	-14961,6	-222,996		diese Arbeit
(NH ₄) ₂ SO ₄ ·2NH ₄ NO ₃ (cr)	298,15	84,33	58850,0			Clegg et al. [1998b]
(NH ₄) ₂ SO ₄ ·3NH ₄ NO ₃ (cr)	298,15	825,348	84860,0			Clegg et al. [1998b]

^a Berechnung der Gleichgewichtskonstanten über Gleichung 3.1. ^b Archer und Carter [2000], ^c Archer [1992], ^d Wagman et al. [1982], ^e Clegg et al. [1998a], ^f Clegg und Brimblecombe [1995a], ^g Pabalan und Pitzer [1987], ^h rhombohedrische Form zwischen 305,38 und 357,25 K; ⁱ rhombische Form zwischen 256,2 und 305,38 K; ^j orthorhombische Form unterhalb von 256,2 K

Tabelle 5.37: Modellparameter für verschiedene ternäre wässrige Lösungen

	p_1^a	p_2	p_3
$W_{\text{NO}_3,\text{SO}_4,\text{H}}$	–	0,473332	–
$U_{\text{NO}_3,\text{SO}_4,\text{H}}$	6,76969	–	–
$Q_{1,\text{NO}_3,\text{SO}_4,\text{H}}$	–	–0,371651	–
$W_{\text{HSO}_4,\text{NO}_3,\text{H}}$	–6,50598	–	–
$Q_{1,\text{HSO}_4,\text{NO}_3,\text{H}}$	2,60541	–	–
$W_{\text{Cl},\text{SO}_4,\text{H}}^b$	3,0	–	–
$B_{\text{NH}_4,\text{HSO}_4}$	32,6487	–0,660106	–
$W_{1,\text{NH}_4,\text{HSO}_4}$	–1,50189	0,00659269	–
$U_{1,\text{NH}_4,\text{HSO}_4}$	0,431267	–	–
$W_{\text{H},\text{NH}_4,\text{SO}_4}$	–3,23219	–	–
$W_{\text{H},\text{NH}_4,\text{HSO}_4}$	–16,3181	0,119687	–
$Q_{1,\text{H},\text{NH}_4,\text{HSO}_4}$	6,36458	–0,0444511	–
$W_{\text{SO}_4,\text{HSO}_4,\text{NH}_4}$	–8,35898	0,111909	–
$U_{\text{SO}_4,\text{HSO}_4,\text{NH}_4}$	12,1628	–0,236403	–
$W_{\text{NO}_3,\text{SO}_4,\text{NH}_4}$	0,549035	0,200294	–
$Q_{1,\text{NO}_3,\text{SO}_4,\text{NH}_4}$	2,58908	–0,166925	–
$W_{\text{H},\text{NH}_4,\text{NO}_3}$	–3,49315	0,0999678	0,000766304
$U_{\text{H},\text{NH}_4,\text{NO}_3}$	–0,282789	0,0949601	–
$Q_{1,\text{H},\text{NH}_4,\text{NO}_3}$	0,482245	–0,000690698	–
$B_{\text{Na},\text{HSO}_4}$	30,1442	–0,405404	–
$W_{1,\text{Na},\text{HSO}_4}$	–2,91079	–0,0317003	–
$U_{1,\text{Na},\text{HSO}_4}$	–5,69007	–0,0431800	–
$V_{1,\text{Na},\text{HSO}_4}$	6,23307	–	–
$W_{\text{H},\text{Na},\text{SO}_4}$	20,3014	–	–
$U_{\text{H},\text{Na},\text{SO}_4}$	18,9425	–	–
$Q_{1,\text{H},\text{Na},\text{SO}_4}$	–12,0233	–	–
$W_{\text{H},\text{Na},\text{HSO}_4}$	–7,18857	–0,0765717	–
$U_{\text{H},\text{Na},\text{HSO}_4}$	–3,93068	0,0396802	–
$Q_{1,\text{H},\text{Na},\text{HSO}_4}$	2,33868	0,109513	–
$W_{\text{SO}_4,\text{HSO}_4,\text{Na}}$	–11,2799	0,0900980	–
$W_{\text{H},\text{Na},\text{NO}_3}$	0,676372	0,0114893	–
$U_{\text{H},\text{Na},\text{NO}_3}$	–0,147105	–0,0555459	0,00228375

Fortsetzung auf der nächsten Seite

	p_1^a	p_2	p_3
$W_{\text{H,NH}_4,\text{Cl}}$	-12,1476	0,516955	-
$Q_{1,\text{H,NH}_4,\text{Cl}}$	5,87371	-0,282849	-
$W_{\text{H,Na,Cl}}$	3,65224	-0,021465	-
$Q_{1,\text{H,Na,Cl}}$	-1,07133	-	-
$W_{\text{Cl,SO}_4,\text{NH}_4}$	1,3162	0,026288	-
$Q_{1,\text{Cl,SO}_4,\text{NH}_4}$	-0,957827	0,0081773	-
$W_{\text{Cl,NO}_3,\text{NH}_4}$	1,06856	-0,0314794	-
$U_{\text{Cl,NO}_3,\text{NH}_4}$	1,52434	-	-
$Q_{1,\text{Cl,NO}_3,\text{NH}_4}$	-1,40903	-	-
$W_{\text{Na,NH}_4,\text{SO}_4}$	-2,10909	-0,0124888	-0,00101421
$Q_{1,\text{Na,NH}_4,\text{SO}_4}$	1,22901	-	0,000918004
$W_{\text{Na,NH}_4,\text{NO}_3}$	0,0516512	0,0171845	0,000730282
$Q_{1,\text{Na,NH}_4,\text{NO}_3}$	-0,347441	-0,0277552	-0,000441390
$W_{\text{Na,NH}_4,\text{Cl}}$	-3,53964	0,239345	-0,00882252
$Q_{1,\text{Na,NH}_4,\text{Cl}}$	1,70900	-0,144758	0,00517359
$W_{\text{NO}_3,\text{SO}_4,\text{Na}}$	-7,57075	-0,258111	-
$U_{\text{NO}_3,\text{SO}_4,\text{Na}}$	-1,89951	0,0864602	-
$Q_{1,\text{NO}_3,\text{SO}_4,\text{Na}}$	4,21135	0,181504	-
$W_{\text{Cl,NO}_3,\text{Na}}$	-6,63165	0,144157	-0,000646480
$Q_{1,\text{Cl,NO}_3,\text{Na}}$	3,64398	-0,100356	0,000526748

^a Zur Bedeutung der Parameter p_1 bis p_3 siehe Gleichung 2.18. Die Referenztemperatur T_o für das System $\text{HNO}_3 - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ ist 273,15 K. Für alle anderen Systeme ist T_o gleich 298,15 K. ^b festgesetzt

KAPITEL 6

Diskussion und Anwendung des Modells

6.1 Mittlerer Aktivitätskoeffizient von HCl in wässriger HCl – Na₂SO₄ Lösung

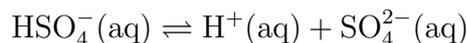
Pierrot et al. [1997] haben Messungen des Elektrodenpotentials der Zelle



für Ionenstärken bis zu 6 mol kg^{-1} bei Temperaturen zwischen 278,15 und 323,15 K durchgeführt. Der stöchiometrische mittlere Aktivitätskoeffizient $\gamma_{\pm, \text{st}}$ von HCl wird aus den Elektrodenpotentialen über die Beziehung

$$E = E_o - \frac{RT}{F} \ln(m(\text{H}^+)m(\text{Cl}^-)\gamma_{\pm, \text{st}})$$

gewonnen. Da im System HCl – Na₂SO₄ – H₂O Hydrogensulfat-Ionen entstehen, muß die Molalität des Wasserstoffions $m(\text{H}^+)$ durch Lösung des Gleichgewichts



bestimmt werden (siehe Abschnitt 5.1). Der stöchiometrische mittlere Aktivitätskoeffizient von HCl ist dann durch

$$\gamma_{\pm, \text{st}} = \sqrt{\frac{m(\text{H}^+)}{m(\text{HCl})} \gamma_{\text{H}^+} \gamma_{\text{Cl}^-}}$$

gegeben.

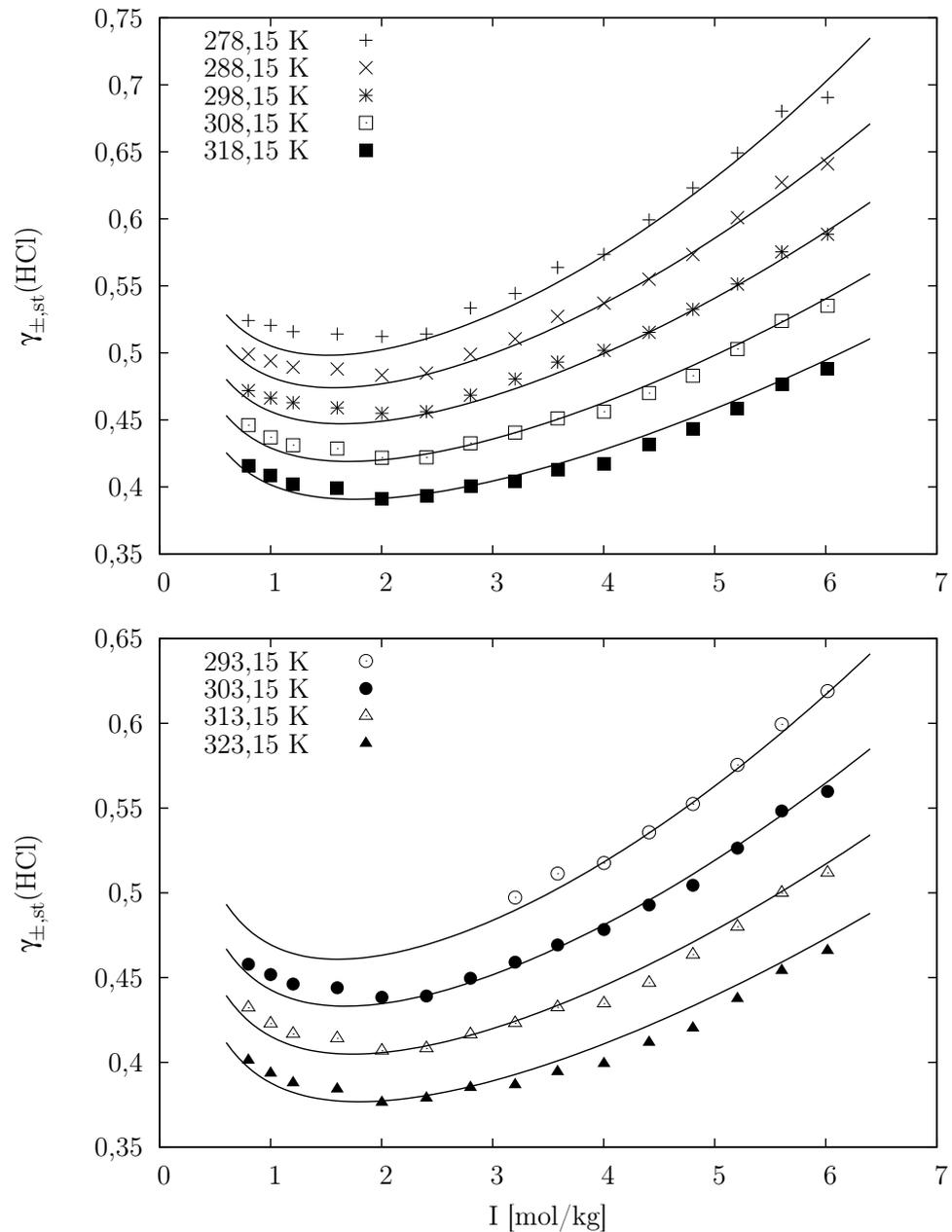


Abbildung 6.1: Stöchiometrischer mittlerer Aktivitätskoeffizient von HCl in HCl – Na₂SO₄ – H₂O Lösungen in Abhängigkeit von der Ionenstärke $I = m(\text{HCl}) + 3m(\text{Na}_2\text{SO}_4)$ bei den in den Legenden angegebenen Temperaturen. Die Symbole bzw. Linien entsprechen den Messungen von Pierrot et al. [1997] bzw. den Berechnungen mit dem in der vorliegenden Arbeit parametrisierten PSC-Modell.

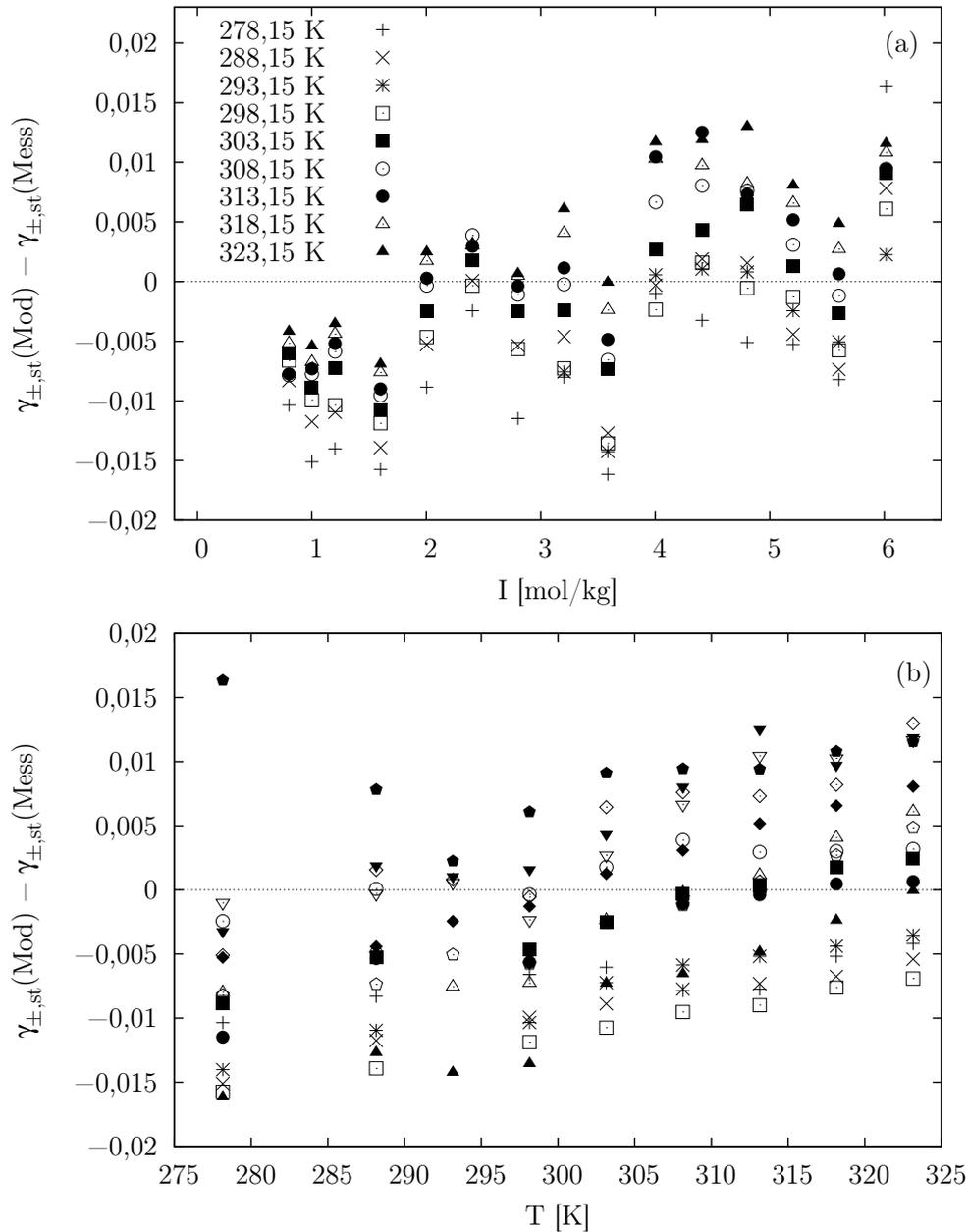


Abbildung 6.2: Abweichungen zwischen modelliertem und experimentell bestimmtem [Pierrot et al., 1997] stöchiometrischen mittleren Aktivitätskoeffizienten von HCl in wässrigen HCl – Na₂SO₄ – H₂O Lösungen. (a): In Abhängigkeit von der Ionenstärke $I = m(\text{HCl}) + 3m(\text{Na}_2\text{SO}_4)$ bei den in der Legende angegebenen Temperaturen. (b): In Abhängigkeit von der Temperatur für verschiedene Ionenstärken.

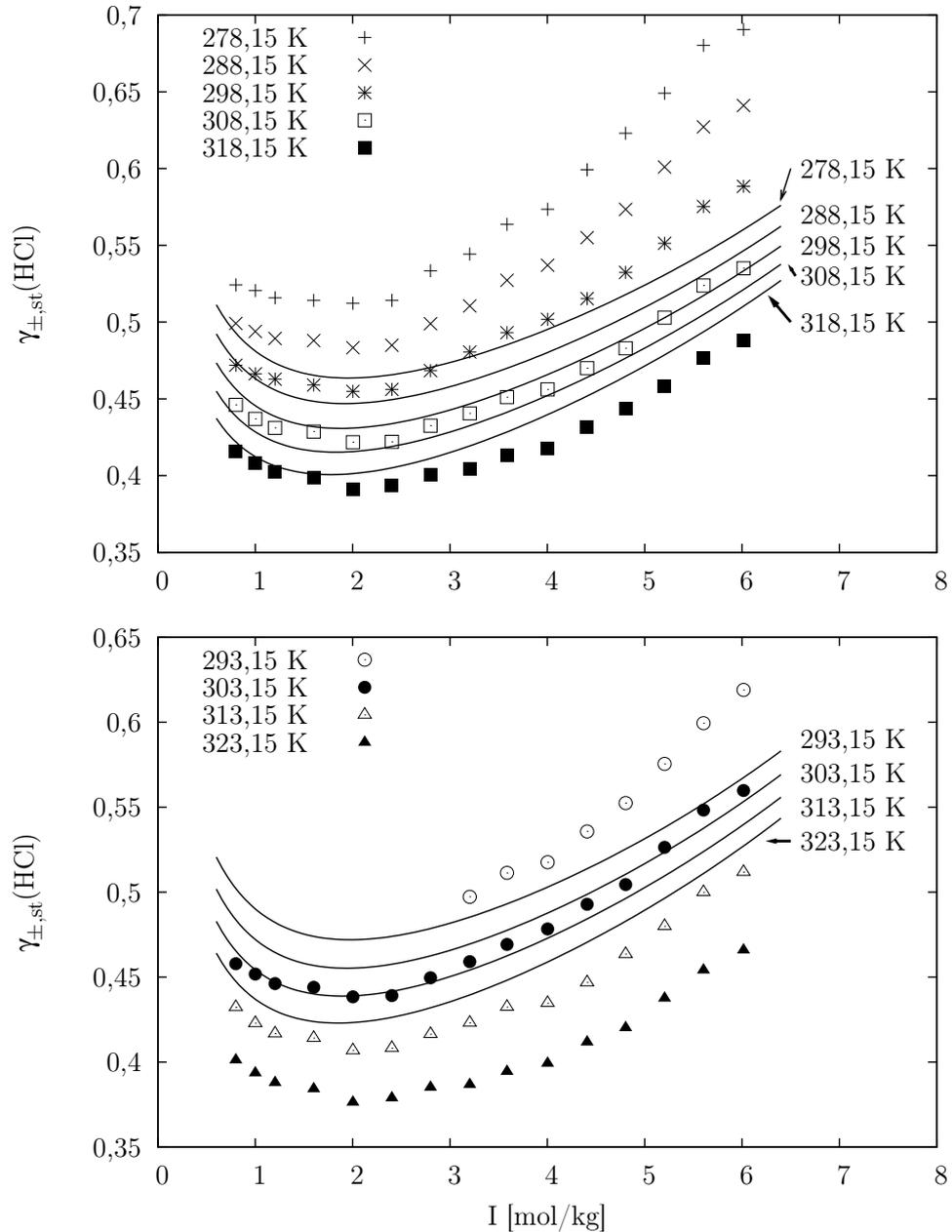


Abbildung 6.3: Stöchiometrischer mittlerer Aktivitätskoeffizient von HCl in HCl – Na_2SO_4 – H_2O Lösungen in Abhängigkeit von der Ionenstärke $I = m(\text{HCl}) + 3m(\text{Na}_2\text{SO}_4)$ bei den in den Abbildungen angegebenen Temperaturen. Die Symbole bzw. Linien entsprechen den Messungen von Pierrot et al. [1997] bzw. den Berechnungen mit dem in ISORROPIA II verwendeten Verfahren zur Berechnung von Aktivitätskoeffizienten [Fountoukis und Nenes, 2007].

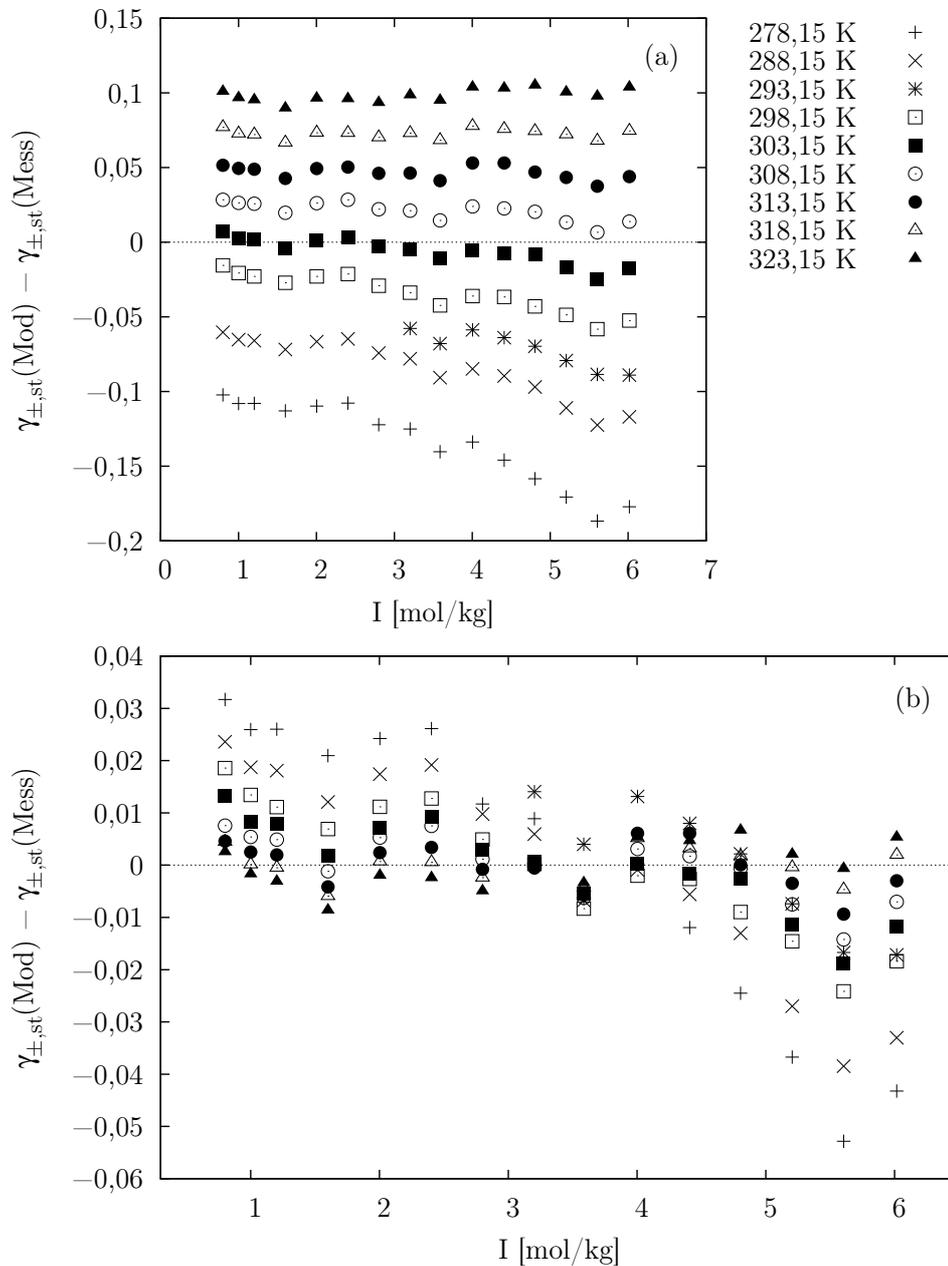


Abbildung 6.4: Abweichungen zwischen den mit dem in ISORROPIA II verwendeten Verfahren berechneten und experimentell bestimmten [Pierrot et al., 1997] stöchiometrischen mittleren Aktivitätskoeffizienten von HCl in wässrigen HCl – Na₂SO₄ Lösungen in Abhängigkeit von der Ionenstärke $I = m(\text{HCl}) + 3m(\text{Na}_2\text{SO}_4)$. (a) Bei den in der Legende angegebenen Temperaturen. (b): Bei den in der Legende angegebenen Temperaturen korrigiert um die jeweilige mittlere systematische Abweichung zwischen Modell- und Meßwert.

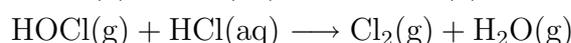
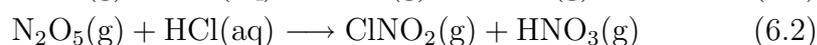
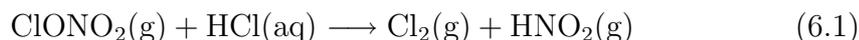
Die Abbildungen 6.1 und 6.2 zeigen einen Vergleich zwischen den experimentell bestimmten und den mit dem in der vorliegenden Arbeit parametrisierten PSC-Modell berechneten stöchiometrischen mittleren Aktivitätskoeffizienten von HCl. Bei niedrigen bzw. hohen Ionenstärken werden die Messungen leicht unter- bzw. überschätzt. Eine leichte Unterschätzung der experimentell bestimmten Aktivitätskoeffizienten tritt bei Temperaturen unterhalb von 298,15 K auf. Insgesamt sind die Differenzen zwischen Meß- und Modellwerten aber mit denjenigen vergleichbar, die bei der Anpassung des PSC-Modells an aus EMK Messungen gewonnene mittlere Aktivitätskoeffizienten auftreten können und dürften somit innerhalb oder nahe der experimentellen Unsicherheit liegen.

Ein Vergleich zwischen experimentell bestimmten und den mit dem in ISORROPIA II [Fountoukis und Nenes, 2007] verwendeten Verfahren berechneten stöchiometrischen mittleren Aktivitätskoeffizienten von HCl zeigt systematische Abweichungen mit der Temperatur, die bis zu etwa zehnfach über denjenigen liegen, die im Vergleich mit dem PSC-Modell auftreten (siehe Abbildungen 6.3 und 6.4). Bei einer Korrektur der Residuen um die bei der jeweiligen Temperatur auftretende mittlere systematische Abweichung zeigt sich eine Über- bzw. Unterschätzung der Messungen bei niedrigen bzw. hohen Ionenstärken, die dem Betrag nach bis auf Ausnahmen bei 288,15 und 278,15 K mit derjenigen im Vergleich zwischen Messung und PSC-Modell vergleichbar ist. ISORROPIA II verwendet die Methoden von Kusik und Meissner [1978] bzw. Bromley [1973] zur Berechnung von binären Aktivitätskoeffizienten bzw. Aktivitätskoeffizienten in einer mehrkomponentigen Mischung bei 298,15 K. Zur Bestimmung der Temperaturabhängigkeit von Aktivitätskoeffizienten wird ein einfacher empirischer Ansatz verwendet [Meissner und Peppas, 1972], der zumindest für wässrige HCl – Na₂SO₄ Mischungen keine zufriedenstellenden Ergebnisse liefert.

6.2 Dampfdruck über wässrigen Lösungen

6.2.1 Dampfdruck von HCl und HNO₃ über HCl – HNO₃ – H₂SO₄ – H₂O Lösungen bei tiefen Temperaturen

Heterogene chemische Reaktionen an flüssigen Aerosolpartikeln wie



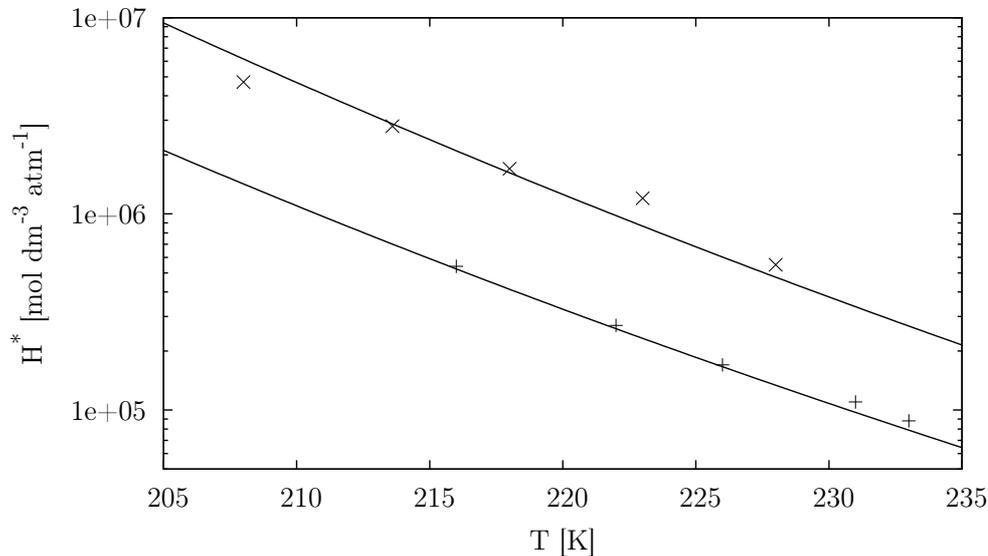


Abbildung 6.5: Effektive Henry-Konstante von HCl für wässrige HCl – HNO₃ – H₂SO₄ Lösungen in Abhängigkeit von der Temperatur. Die Symbole bzw. Linien entsprechen den Messungen von Elrod et al. [1995] für Lösungen der Zusammensetzung 47 Gew.% H₂SO₄, 3,5 Gew.% HNO₃, 0,003 9 mol dm⁻³ HCl (+) und 36,2 Gew.% H₂SO₄, 12,5 Gew.% HNO₃, 0,006 2 mol dm⁻³ HCl (×) bzw. den Berechnungen mit dem PSC-Modell.

sind für den Ozonhaushalt der Tropopausenregion und der polaren Winterstratosphäre von Bedeutung. Beispielsweise tragen die Reaktionen 6.1 und 6.2 zu einer Denoxifizierung bei, die die Effektivitäten Ozon bildender Prozesse gegenüber entsprechenden Abbauzyklen hemmt [Hendricks, 1997]. Da Aerosolpartikel in der Tropopausenregion und der unteren Stratosphäre auch bei tiefen Temperaturen flüssig bleiben können [Dye et al., 1992, Luo et al., 1994] und der Aufnahmekoeffizient zumindest für Reaktion 6.1 stark von der HCl-Konzentration in der Partikelphase abhängt, ist es erforderlich die Löslichkeit von HCl in wässrigen Lösungen des relevanten Temperatur- und Konzentrationsbereichs möglichst genau bestimmen zu können.

Elrod et al. [1995] haben die effektive Henry-Konstante von HCl (siehe Abschnitt 5.10) für zwei verschiedene wässrige HCl – HNO₃ – H₂SO₄ Lösungen (47 Gew.% H₂SO₄, 3,5 Gew.% HNO₃, 0,003 9 mol dm⁻³ HCl und 36,2 Gew.% H₂SO₄, 12,5 Gew.% HNO₃, 0,006 2 mol dm⁻³ HCl) bei Temperaturen zwischen 208 und 233 K experimentell bestimmt. Die Berechnung der effektiven Henry-Konstante erfordert die Umrechnung der Einheit der HCl-Konzentration von Molarität auf Molalität. Die dazu erforderliche Dichte der Lösungen wird durch das mit den Massenanteilen gewichtete Mittel der

Tabelle 6.1: HNO₃- und HCl-Dampfdruck über wässrigen HCl – HNO₃ – H₂SO₄ Lösungen.

T [K]	[HCl] [10 ⁻³ Gew. %]	p(HNO ₃)(Mess) ^a [10 ⁻⁹ atm]	p(HNO ₃)(Mod) ^b [10 ⁻⁹ atm]	p(HCl)(Mess) ^a [10 ⁻¹⁰ atm]	p(HCl)(Mod) ^b [10 ⁻¹⁰ atm]
44,6 Gew. % H ₂ SO ₄ , 4,4 Gew. % HNO ₃					
205,0	1,8	2,8	2,2	2,3	1,2
205,0	3,6	2,6	2,2	3,6	2,4
205,0	6,6	2,5	2,2	7,3	4,3
39,6 Gew. % H ₂ SO ₄ , 7,9 Gew. % HNO ₃					
204,0	2,6	2,0	2,1	1,4	0,68
204,0	8,2	2,0	2,1	4,0	2,2
205,0	2,7	3,5	2,5	1,7	0,82
205,0	4,8	3,2	2,5	2,8	1,4
205,0	1,5	3,8	2,5	0,76	0,46
30,0 Gew. % H ₂ SO ₄ , 16,8 Gew. % HNO ₃					
204,5	5,5	3,7	2,8	1,2	0,83
204,5	1,9	2,3	2,8	0,5	0,28
204,5	4,8	2,5	2,8	1,4	0,72
20,3 Gew. % H ₂ SO ₄ , 25,6 Gew. % HNO ₃					
205,0	3,8	2,7	2,8	0,45	0,36
205,0	8,7	3,5	2,8	1,0	0,83

^a Messungen von Hanson [1998]; ^b Berechnungen mit dem in der vorliegenden Arbeit parametrisierten PSC-Modell.

Dichten von H₂SO₄ und HNO₃ [Carslaw et al., 1995] unter Vernachlässigung des Salzsäureanteils approximiert. Aus Abbildung 6.5 wird ersichtlich, daß das in der vorliegenden Arbeit parametrisierte PSC-Modell in der Lage ist, die Resultate von Elrod et al. sehr gut wiederzugeben.

Tabelle 6.1 liefert einen Vergleich des von Hanson [1998] bei ca. 205 K gemessenen HNO₃- und HCl-Dampfdrucks über vier verschiedenen wässrigen HCl – HNO₃ – H₂SO₄ Lösungen mit den Resultaten des PSC-Modells. Der modellierte HNO₃-Dampfdruck liegt im Mittel 9,1 % unterhalb der Meßergebnisse, während der modellierte HCl-Dampfdruck die Resultate von Hanson [1998] um ca. einen Faktor zwei unterschätzt.

6.2.2 NH₃-Dampfdruck bei 298,15 K

Die Genauigkeit des modellierten Gleichgewichtsdampfdrucks von NH₃ über wässrigen Lösungen, wird hauptsächlich durch die Fähigkeit des Modells beschränkt den Aktivitätsquotienten $a_{\text{NH}_4^+}/a_{\text{H}^+}$ zu bestimmen. Da die Dissoziation von Wasser zu H⁺ und OH⁻ im Modell nicht behandelt wird, ist diese Fähigkeit auf saure Lösungen mit einem pH Wert unterhalb von ca. fünf beschränkt, in denen die Dissoziation von H₂O unterdrückt ist. Maeda et al. [1993] bzw. Maeda und Kato [1995] haben die Dissoziationskonstante pK_a^* von NH₄⁺ in wässrigem NH₄Cl bzw. NH₄NO₃ bei 298,15 K zusammen mit dem Aktivitätskoeffizienten von NH₃(aq) in derartigen Lösungen experimentell bestimmt. Das hier vorgestellte PSC-Modell ist in der Lage den aus diesen Daten berechneten Aktivitätsquotienten $a_{\text{NH}_4^+}/a_{\text{H}^+}$ mit zufriedenstellender Genauigkeit zu reproduzieren (siehe Abschnitt 5.13 bzw. 5.16). Maeda und Iwata [1997] haben die Dissoziationskonstante von NH₄⁺ und den Aktivitätskoeffizienten von NH₃(aq) im System (NH₄)₂SO₄ – H₂O bei 298,15 K untersucht. In dieser Mischung, in dem die Dissoziation des Hydrogensulfat-Ions berücksichtigt werden muß, ist die Dissoziationskonstante für die Ionenstärke I durch

$$K_a^*(I) = \frac{m_T(\text{H}^+)m(\text{NH}_3)}{m(\text{NH}_4^+)} \quad (6.3)$$

gegeben, wobei $m_T(\text{H}^+)$ den in Form des Hydrogensulfat-Ions vorliegenden Anteil des Wasserstoffions einschließt ($m_T(\text{H}^+) = m(\text{H}^+) + m(\text{HSO}_4^-)$). Durch algebraische Umformung von Gleichung 6.3 läßt sich die Beziehung

$$pK_a^*(I) = pK_a + \log \frac{\gamma_{\text{H}^+} \gamma_{\text{NH}_3}}{\gamma_{\text{NH}_4^+}} - \log \left(1 + \frac{I}{3} \frac{\gamma_{\text{H}^+} \gamma_{\text{SO}_4^{2-}}}{K_{\text{HSO}_4^-} \gamma_{\text{HSO}_4^-}} \right) \quad (6.4)$$

zwischen $K_a^*(I)$ und den Aktivitätskoeffizienten der Komponenten ableiten. Dabei sind K_a bzw. $K_{\text{HSO}_4^-}$ die Gleichgewichtskonstanten der Reaktionen $\text{NH}_4^+(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{H}^+(\text{aq}) + \text{NH}_3(\text{aq})$ bzw. $\text{HSO}_4^-(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{H}^+(\text{aq}) + \text{SO}_4^{2-}(\text{aq})$, für die Maeda und Iwata [1997] folgend die Werte $pK_a = 9,245$ [Bates und Pinching, 1949] bzw. $pK_{\text{HSO}_4^-} = 1,979$ [Clegg et al., 1994b] bei 298,15 K verwendet werden. Abbildung 6.6 zeigt die von Maeda und Iwata [1997] experimentell bestimmten Werte von $pK_a^*(I)$ im Vergleich mit den Resultaten des in der vorliegenden Arbeit parametrisierten Modells, die durch Anwendung von Gleichung 6.4 berechnet wurden. Trotz einer leichten Unter- bzw. Überschätzung der Messungen für Ionenstärken unterhalb bzw. oberhalb von ca. 2,5 mol kg⁻¹ durch das Modell fällt der Vergleich zufriedenstellend aus.

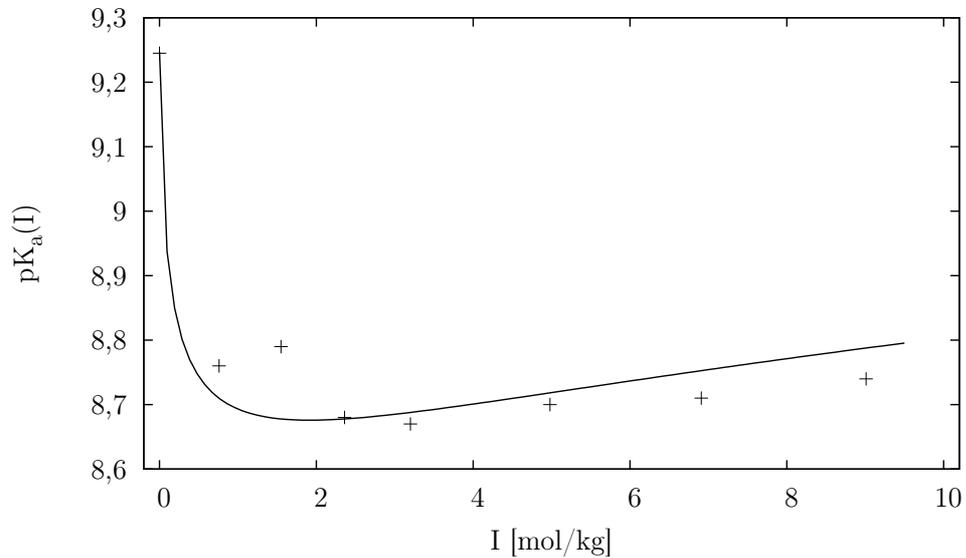


Abbildung 6.6: Negativer Logarithmus der Dissoziationskonstante von $\text{NH}_3(\text{aq})$ in wässrigem $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ bei 298,15 K in Abhängigkeit von der Ionenstärke. Die Symbole bzw. Linien entsprechen den experimentell bestimmten [Maeda und Iwata, 1997] bzw. mit dem hier vorgestellten PSC-Modell berechneten Werten von $\text{p}K_a^*(I)$.

6.2.3 Dampfdruck von H_2SO_4 über wässrigen $\text{H}_2\text{SO}_4 - (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ Lösungen bei 303,15 K

Die Fähigkeit des vorgestellten PSC-Modells zur Berechnung des H_2SO_4 -Dampfdrucks über wässrigen $\text{H}_2\text{SO}_4 - (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ Lösungen wird durch einen Vergleich mit den Messungen von Marti et al. [1997] für verschiedene Konzentrationsverhältnisse $[\text{NH}_4^+]/[\text{SO}_4^{2-}]$ und relative Luftfeuchtigkeiten bei 303,15 K überprüft. Die Gleichgewichtskonstante der Reaktion



wird zu diesem Zweck Wexler und Clegg [2002] folgend bestimmt (siehe Tabelle 3.1). Das Modell liefert Resultate, die unter Berücksichtigung des Meßfehlers mit den Messungen von Marti et al. vergleichbar sind. Da die Modellergebnisse stark denjenigen von Clegg et al. [1998b] ähneln, wird zur weiteren Diskussion auf diese Arbeit verwiesen.

6.3 Festkörperlöslichkeiten

Im folgenden wird das PSC-Modell auf Festkörperlöslichkeiten in den quarternären Systemen $\text{H}^+ - \text{Na}^+ - \text{Cl}^- - \text{SO}_4^{2-} - \text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}^+ - \text{NH}_4^+ - \text{Cl}^- - \text{SO}_4^{2-} - \text{H}_2\text{O}$ und $\text{Na} - \text{NH}_4^+ - \text{NO}_3^- - \text{SO}_4^{2-} - \text{H}_2\text{O}$ angewandt.

6.3.1 $\text{H}^+ - \text{Na}^+ - \text{Cl}^- - \text{SO}_4^{2-} - \text{H}_2\text{O}$

Der obere Teil der Abbildungen 6.7 bis 6.10 zeigt die Konzentrationsverhältnisse bei gleichzeitiger Sättigung bezüglich zweier oder dreier Festkörper im System $\text{H}^+ - \text{Na}^+ - \text{Cl}^- - \text{SO}_4^{2-} - \text{H}_2\text{O}$ bei den Temperaturen 263,15, 273,15, 298,15 und 313,15 K. Die Modellergebnisse bei 298,15 K sind mit den Messungen [Silcock, 1979], mit Ausnahme der gleichzeitigen Sättigung bezüglich $\text{Na}_2\text{SO}_4(\text{cr})$ und $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}(\text{cr})$, vergleichbar. Clegg et al. [1998a] kommen zu einem ähnlichen Ergebnis und vermuten, daß diese Messungen möglicherweise fehlerhaft sind, da ihr Modell Löslichkeiten in den Systemen $\text{H}_2\text{SO}_4 - \text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ und $\text{NaCl} - \text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ korrekt berechnet. Dies ist auch in der vorliegenden Arbeit der Fall (siehe Abschnitt 5.14 und 5.24). Messungen der Festkörperlöslichkeiten bei von 298,15 K abweichenden Temperaturen liegen anscheinend bisher nicht vor.

Im unteren Teil der Abbildungen 6.7 bis 6.10 ist die Wasseraktivität bezüglich der auftretenden Festkörper gesättigter Lösungen dargestellt. Kristallines Natriumchlorid, das bei den höheren Temperaturen über den größten Mischungsbereich primär ausfällt, wird bei tieferen Temperaturen von $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}(\text{cr})$ abgelöst. Die Phasendiagramme für 263,15 und 273,15 K weisen die Besonderheit auf, daß innerhalb eines bestimmten Konzentrationsbereichs bei zwei unterschiedlichen Wasseraktivitäten Sättigung bezüglich Natriumsulfatdekahydrat auftritt.

6.3.2 $\text{Na}^+ - \text{NH}_4^+ - \text{Cl}^- - \text{SO}_4^{2-} - \text{H}_2\text{O}$

Die Abbildungen 6.11 bis 6.14 zeigen die Konzentrationsverhältnisse bei gleichzeitiger Sättigung bezüglich zweier oder dreier Festkörper sowie die Wasseraktivität gesättigter Lösungen im System $\text{Na}^+ - \text{NH}_4^+ - \text{Cl}^- - \text{SO}_4^{2-} - \text{H}_2\text{O}$ bei den Temperaturen 273,15, 298,15, 313,15 und 333,15 K. Mit Ausnahme der gleichzeitigen Sättigung bezüglich $\text{NaCl}(\text{cr})$ und $\text{Na}_2\text{SO}_4(\text{cr})$ sowie $\text{NaCl}(\text{cr})$ und $\text{NH}_4\text{Cl}(\text{cr})$, die mit zunehmender Temperatur stärker von den gemessenen Werten abweicht, ist die Übereinstimmung zwischen modellierten und experimentell bestimmten Mischungsverhältnissen bei gleichzeitiger Sättigung bezüglich mehrerer Festkörper sehr gut. Die Abweichungen sind möglicherweise auf Probleme des Modells zurückzuführen die gleichzeitige Sättigung bezüglich kristallinem Natriumchlorid und Ammoniumchlorid bei Temperaturen oberhalb von ca. 320 K zu bestimmen.

6.3.3 $\text{Na}^+ - \text{NH}_4^+ - \text{NO}_3^- - \text{SO}_4^{2-} - \text{H}_2\text{O}$

Wexler und Clegg [2002] haben bereits die Bedeutung der Ammoniumsulfat/Ammoniumnitrat Doppelsalze $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{NaNO}_3(\text{cr})$ und $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 3\text{NaNO}_3(\text{cr})$ bei 270, 290 und 310 K sowie der Natriumsulfat Doppelsalze $\text{NaNH}_4\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}(\text{cr})$ und $\text{NaNO}_3 \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}(\text{cr})$ bei 298,15 K untersucht. Demnach überschätzen Modelle des inorganischen Aerosols die Partikelmasse, wenn Doppelsalze nicht berücksichtigt werden. Diese Überschätzung ist darauf zurückzuführen, daß Doppelsalze bei höheren relativen Luftfeuchtigkeiten kristallisieren. Dieses Verhalten wird qualitativ aus den Abbildungen 6.11 bis 6.14 für das System $\text{Na}^+ - \text{NH}_4^+ - \text{Cl}^- - \text{SO}_4^{2-} - \text{H}_2\text{O}$ und den Abbildungen 6.15 bis 6.17 für das System $\text{Na}^+ - \text{NH}_4^+ - \text{NO}_3^- - \text{SO}_4^{2-} - \text{H}_2\text{O}$ ersichtlich. Weiterhin hat die Vernachlässigung der Bildung der Ammoniumsulfat/Ammoniumnitrat Doppelsalze Auswirkungen auf die Partitionierung von NH_3 und HNO_3 zwischen Gas- und Partikelphase: Das Dampfdruckprodukt $p_{\text{NH}_3} \cdot p_{\text{HNO}_3}$ wird überschätzt und somit der Anteil des Ammoniumnitrats in der Partikelphase unterschätzt. Da das Dampfdruckprodukt der Reaktion $\text{NH}_4\text{NO}_3(\text{cr}) \rightleftharpoons \text{NH}_3(\text{g}) + \text{HNO}_3(\text{g})$ stark mit der Temperatur abnimmt [Mozurkewich, 1993], wirkt sich diese Unterschätzung bei niedrigen Temperaturen stärker auf die Partikelmasse aus. Die Vernachlässigung der Natriumsulfat Doppelsalze dürfte sich nur unwesentlich auf die Partitionierung zwischen Gas- und Partikelphase auswirken, da ihre Hauptbestandteile Na und SO_4 nicht flüchtig sind.

Die Bedeutung der Natriumsulfat Doppelsalze übersteigt diejenige der Ammoniumsulfat/Ammoniumnitrat Doppelsalze, da sie erstens einen deutlich größeren Bereich der möglichen Konzentrationsverhältnisse abdecken und zweitens über größere Intervalle der relativen Luftfeuchtigkeit auftreten. Ausgehend von ca. 298 K nimmt der von den Natriumsulfat Doppelsalzen überdeckte Konzentrationsbereich hin zu höheren bzw. niedrigeren Temperaturen ab und Natriumsulfat bzw. Natriumsulfatdekahydrat gewinnen zunehmend an Bedeutung.

6.3.4 Gibb'sche Bildungsenergien und –Enthalpien

Die Anwendung des in der vorliegenden Arbeit parametrisierten PSC-Modells hat die Bestimmung der Bildungsenthalpien der Salze $\text{NaNH}_4\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}(\text{cr})$ und $\text{NaNO}_3 \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}(\text{cr})$ ermöglicht. In Tabelle 6.2 sind Gibb'sche Bildungsenergien und –Enthalpien aller im Modell behandelten Salze bei 298,15 K im Vergleich mit den Angaben in Wagman et al. [1982] und Resultaten aus jüngeren Arbeiten zusammengestellt. Im allgemeinen

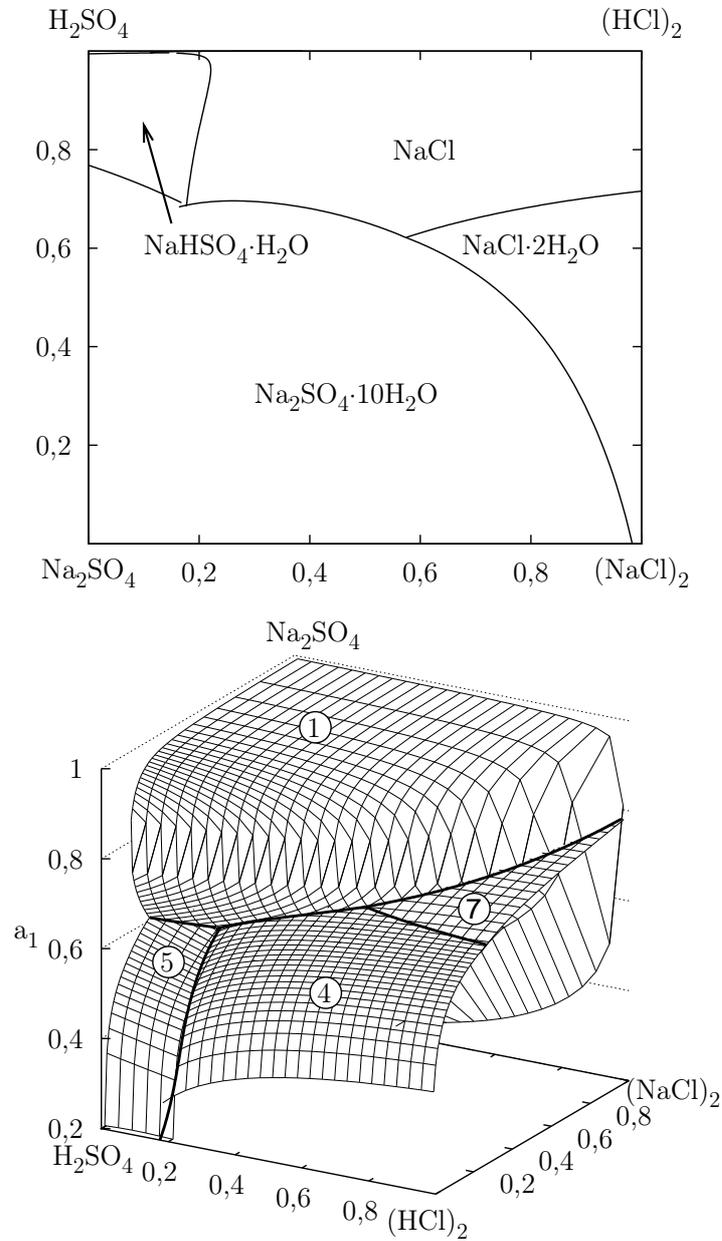


Abbildung 6.7: Reziprokes Salzdiagramm des Systems $\text{H}^+ - \text{Na}^+ - \text{Cl}^- - \text{SO}_4^{2-} - \text{H}_2\text{O}$ bei 263,15 K. Oben: Relative Zusammensetzung der Lösungen bei gleichzeitiger Sättigung bezüglich zweier oder dreier Festkörper. Die Zusammensetzung der Festkörper ist in der Abbildung angegeben. Unten: Wasseraktivität bezüglich $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}(\text{cr})$ ①, $\text{NaCl}(\text{cr})$ ④, $\text{NaHSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}(\text{cr})$ ⑤ oder $\text{NaCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}(\text{cr})$ ⑦ gesättigter Lösungen. Unterhalb der Wasseraktivität von ca. 0,09 tritt bei Mischungsverhältnissen $m(\text{H}_2\text{SO}_4)/(m(\text{H}_2\text{SO}_4) + m(\text{HCl}))$ unterhalb von ca. 0,85 und $m(\text{H}_2\text{SO}_4)/(m(\text{H}_2\text{SO}_4) + m(\text{Na}_2\text{SO}_4))$ Mischungsverhältnissen oberhalb von etwa 0,9996 Sättigung bezüglich $\text{NaHSO}_4(\text{cr})$ auf (nicht dargestellt).

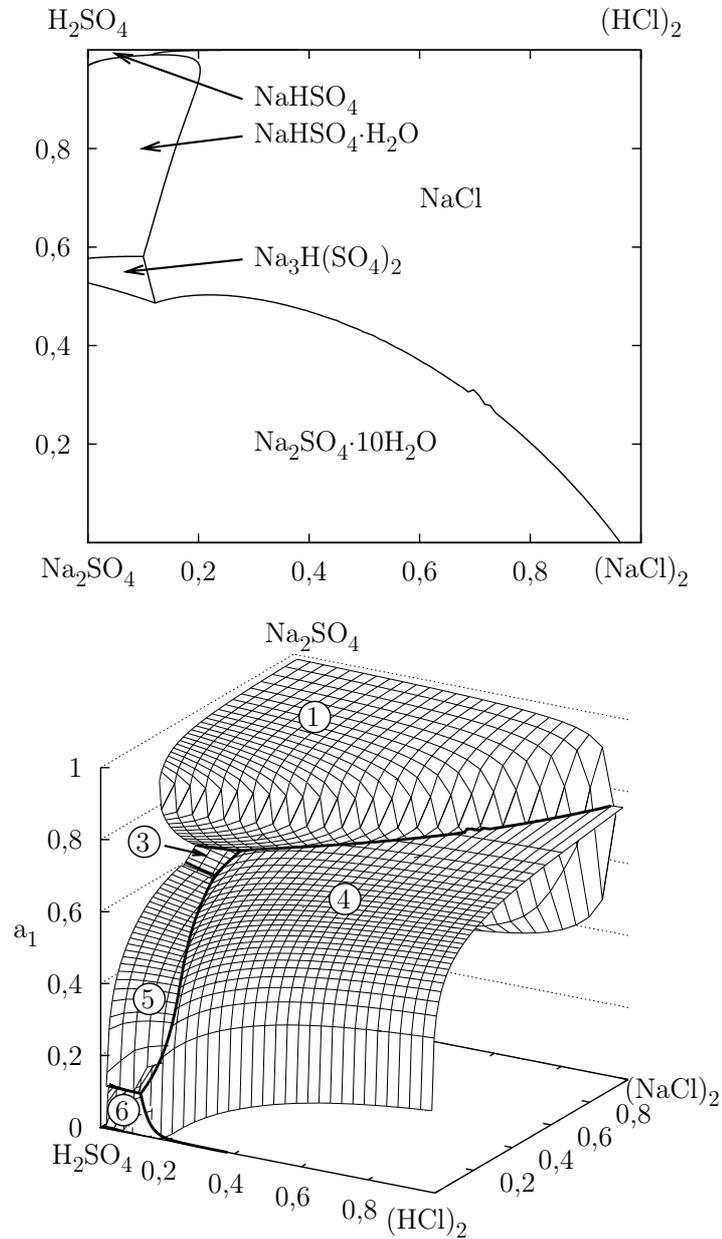


Abbildung 6.8: Reziprokes Salzdiagramm des Systems $\text{H}^+ - \text{Na}^+ - \text{Cl}^- - \text{SO}_4^{2-} - \text{H}_2\text{O}$ bei 273,15 K. Oben: Relative Zusammensetzung der Lösungen bei gleichzeitiger Sättigung bezüglich zweier oder dreier Festkörper. Die Zusammensetzung der Festkörper ist in der Abbildung angegeben. Unten: Wasseraktivität bezüglich $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}(\text{cr})$ ①, $\text{Na}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2(\text{cr})$ ③, $\text{NaCl}(\text{cr})$ ④, $\text{NaHSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}(\text{cr})$ ⑤ oder $\text{NaHSO}_4(\text{cr})$ ⑥ gesättigter Lösungen.

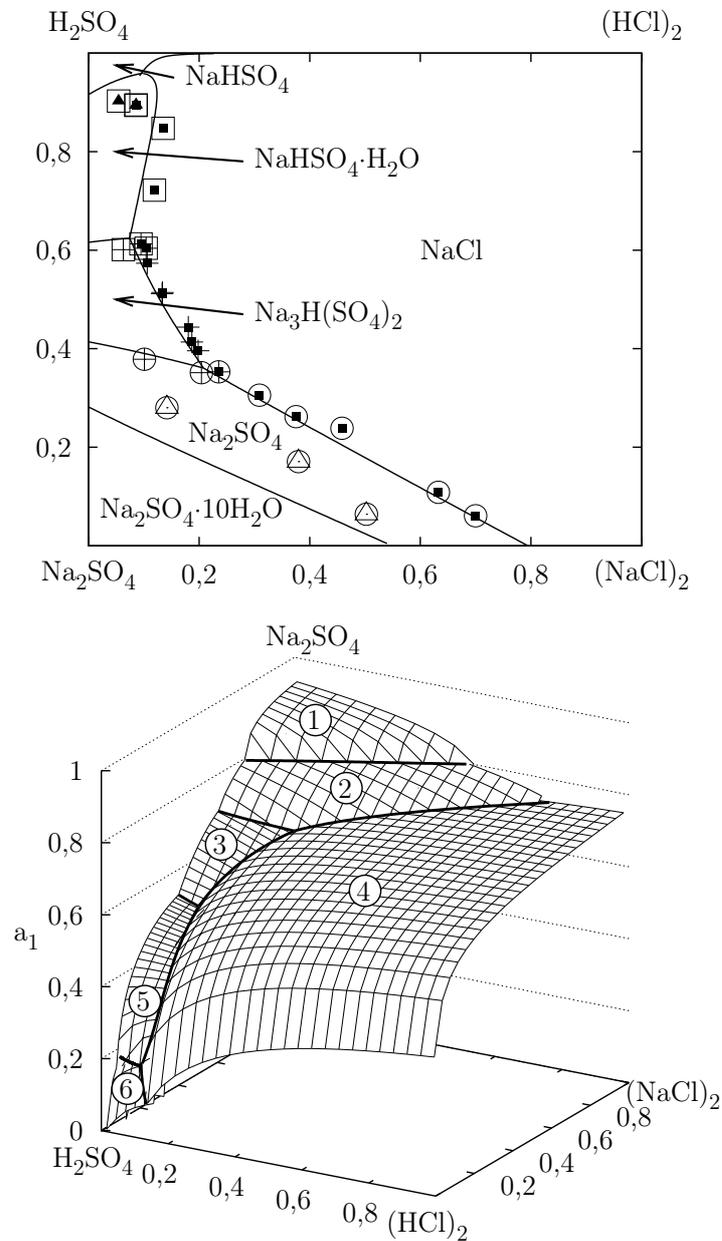


Abbildung 6.9: Reziprokes Salzdiagramm des Systems $\text{H}^+ - \text{Na}^+ - \text{Cl}^- - \text{SO}_4^{2-} - \text{H}_2\text{O}$ bei 298,15 K. Oben: Relative Zusammensetzung der Lösungen bei gleichzeitiger Sättigung bezüglich zweier oder dreier Festkörper. Die Zusammensetzung der Festkörper ist in der Abbildung angegeben. Die Symbole entsprechen den in Silcock [1979] aufgeführten experimentell bestimmten Löslichkeiten von $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}(\text{cr})$ (\triangle), $\text{Na}_2\text{SO}_4(\text{cr})$ (\circ), $\text{Na}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2(\text{cr})$ ($+$), $\text{NaCl}(\text{cr})$ (\blacksquare), $\text{NaHSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}(\text{cr})$ (\square) und $\text{NaHSO}_4(\text{cr})$ (\blacktriangle). Unten: Wasseraktivität bezüglich $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}(\text{cr})$ (①), $\text{Na}_2\text{SO}_4(\text{cr})$ ②, $\text{Na}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2(\text{cr})$ ③, $\text{NaCl}(\text{cr})$ ④, $\text{NaHSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}(\text{cr})$ ⑤ oder $\text{NaHSO}_4(\text{cr})$ ⑥ gesättigter Lösungen.

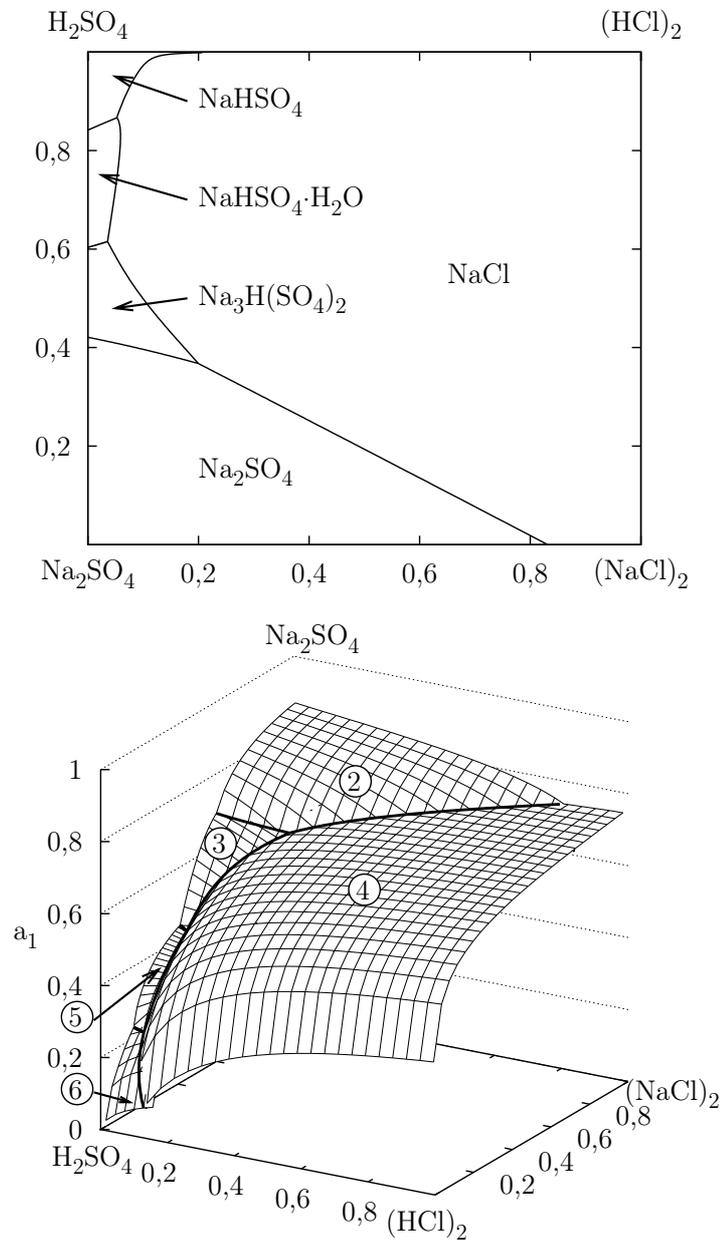


Abbildung 6.10: Reziprokes Salzdiagramm des Systems $\text{H}^+ - \text{Na}^+ - \text{Cl}^- - \text{SO}_4^{2-} - \text{H}_2\text{O}$ bei 313,15 K. Oben: Relative Zusammensetzung der Lösungen bei gleichzeitiger Sättigung bezüglich zweier oder dreier Festkörper. Die Zusammensetzung der Festkörper ist in der Abbildung angegeben. Unten: Wasseraktivität bezüglich $\text{Na}_2\text{SO}_4(\text{cr})$ ②, $\text{Na}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2(\text{cr})$ ③, $\text{NaCl}(\text{cr})$ ④, $\text{NaHSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}(\text{cr})$ ⑤ oder $\text{NaHSO}_4(\text{cr})$ ⑥ gesättigter Lösungen.

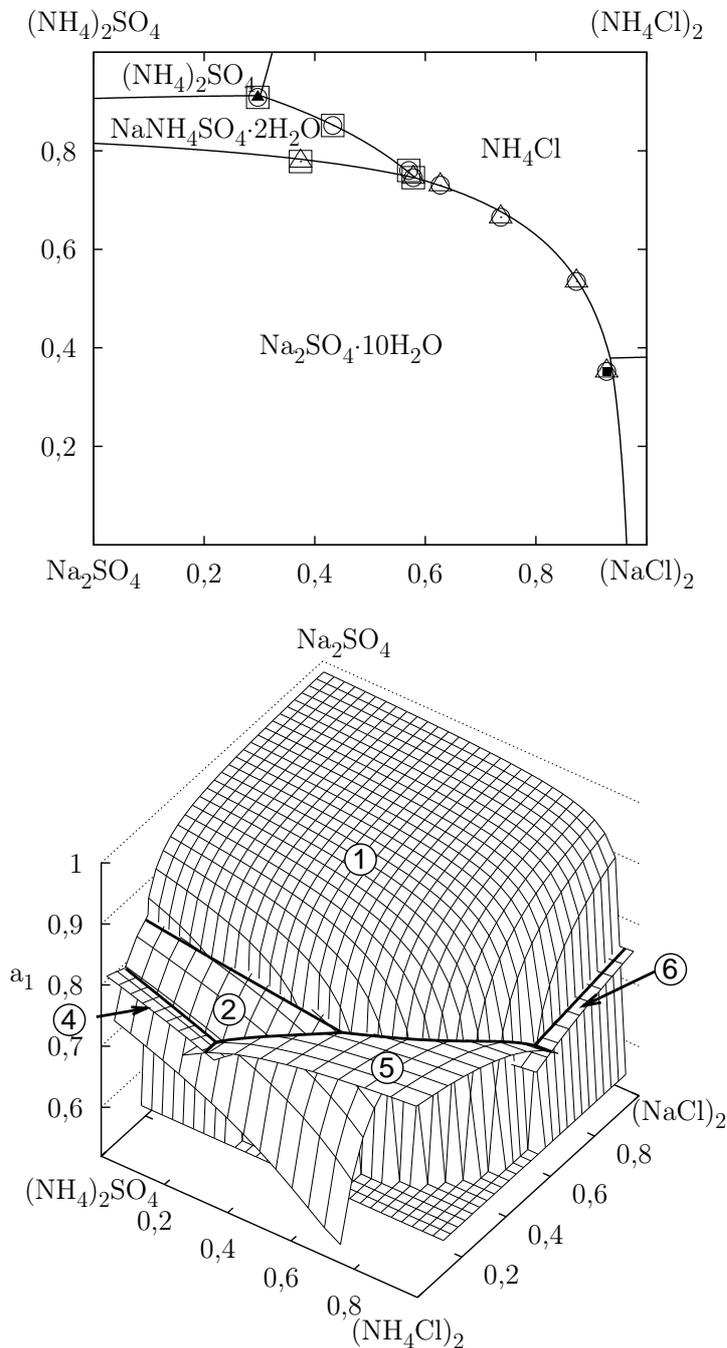


Abbildung 6.11: Reziprokes Salzdiagramm des Systems $\text{Na}^+ - \text{NH}_4^+ - \text{Cl}^- - \text{SO}_4^{2-} - \text{H}_2\text{O}$ bei 273,15 K. Oben: Relative Zusammensetzung der Lösungen bei gleichzeitiger Sättigung bezüglich zweier oder dreier Festkörper. Die Zusammensetzung der Festkörper ist in der Abbildung angegeben. Die Symbole entsprechen den in Silcock [1979] tabellierten experimentell bestimmten Löslichkeiten von $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}(\text{cr})$ (Δ), $\text{NaNH}_4\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}(\text{cr})$ (\square), $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4(\text{cr})$ (\blacktriangle), $\text{NH}_4\text{Cl}(\text{cr})$ (\odot) und $\text{NaCl}(\text{cr})$ (\blacksquare). Unten: Wasseraktivität bezüglich $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}(\text{cr})$ ① (Wasseraktivitäten kleiner als 0,55 sind auf den Wert 0,55 gesetzt), $\text{NaNH}_4\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}(\text{cr})$ ②, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4(\text{cr})$ ④, $\text{NH}_4\text{Cl}(\text{cr})$ ⑤ oder $\text{NaCl}(\text{cr})$ ⑥ gesättigter Lösungen.

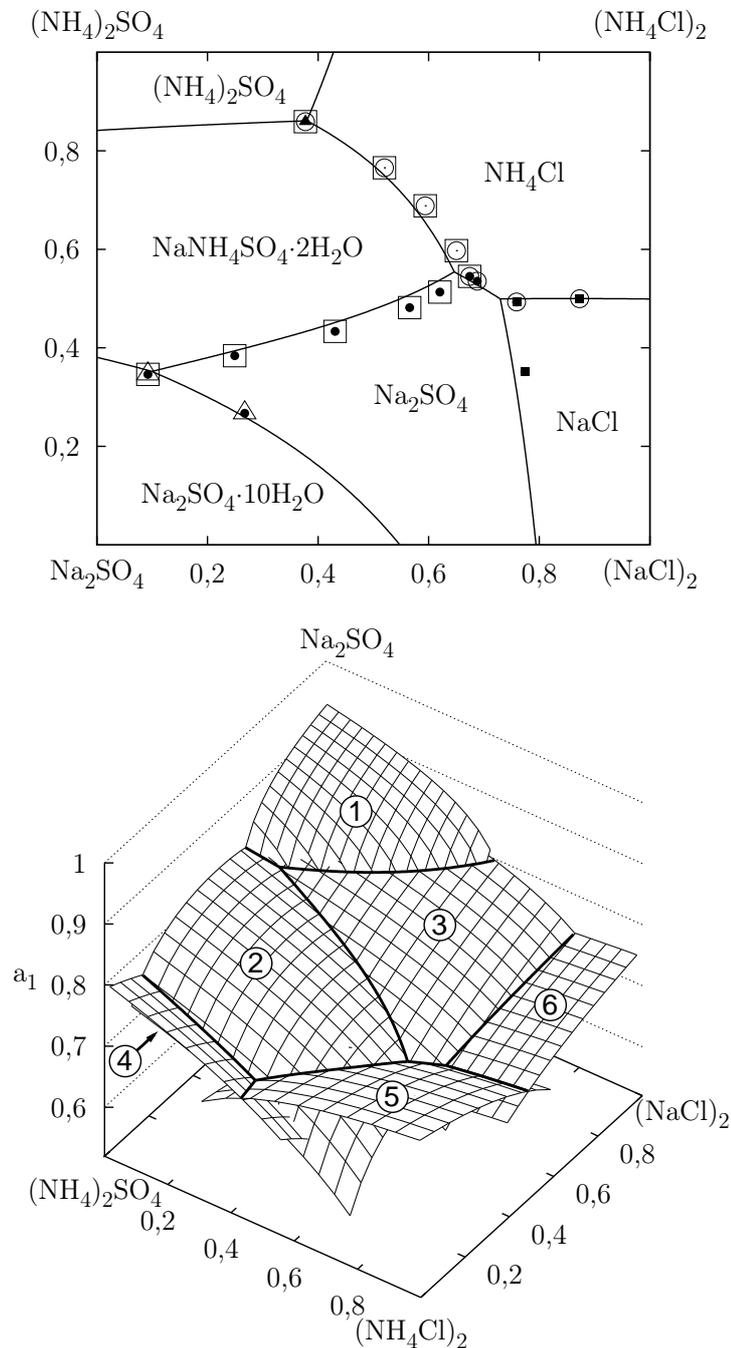


Abbildung 6.12: Reziprokes Salzdiagramm des Systems $\text{Na}^+ - \text{NH}_4^+ - \text{Cl}^- - \text{SO}_4^{2-} - \text{H}_2\text{O}$ bei 298,15 K. Oben: Relative Zusammensetzung der Lösungen bei gleichzeitiger Sättigung bezüglich zweier oder dreier Festkörper. Die Zusammensetzung der Festkörper ist in der Abbildung angegeben. Die Symbole entsprechen den in Silcock [1979] tabellierten experimentell bestimmten Löslichkeiten von $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}(\text{cr})$ (\triangle), $\text{Na}_2\text{SO}_4(\text{cr})$ (\bullet), $\text{NaNH}_4\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}(\text{cr})$ (\square), $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4(\text{cr})$ (\blacktriangle), $\text{NH}_4\text{Cl}(\text{cr})$ (\odot) und $\text{NaCl}(\text{cr})$ (\blacksquare). Unten: Wasseraktivität bezüglich $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}(\text{cr})$ ①, $\text{NaNH}_4\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}(\text{cr})$ ②, $\text{Na}_2\text{SO}_4(\text{cr})$ ③, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4(\text{cr})$ ④, $\text{NH}_4\text{Cl}(\text{cr})$ ⑤ oder $\text{NaCl}(\text{cr})$ ⑥ gesättigter Lösungen.

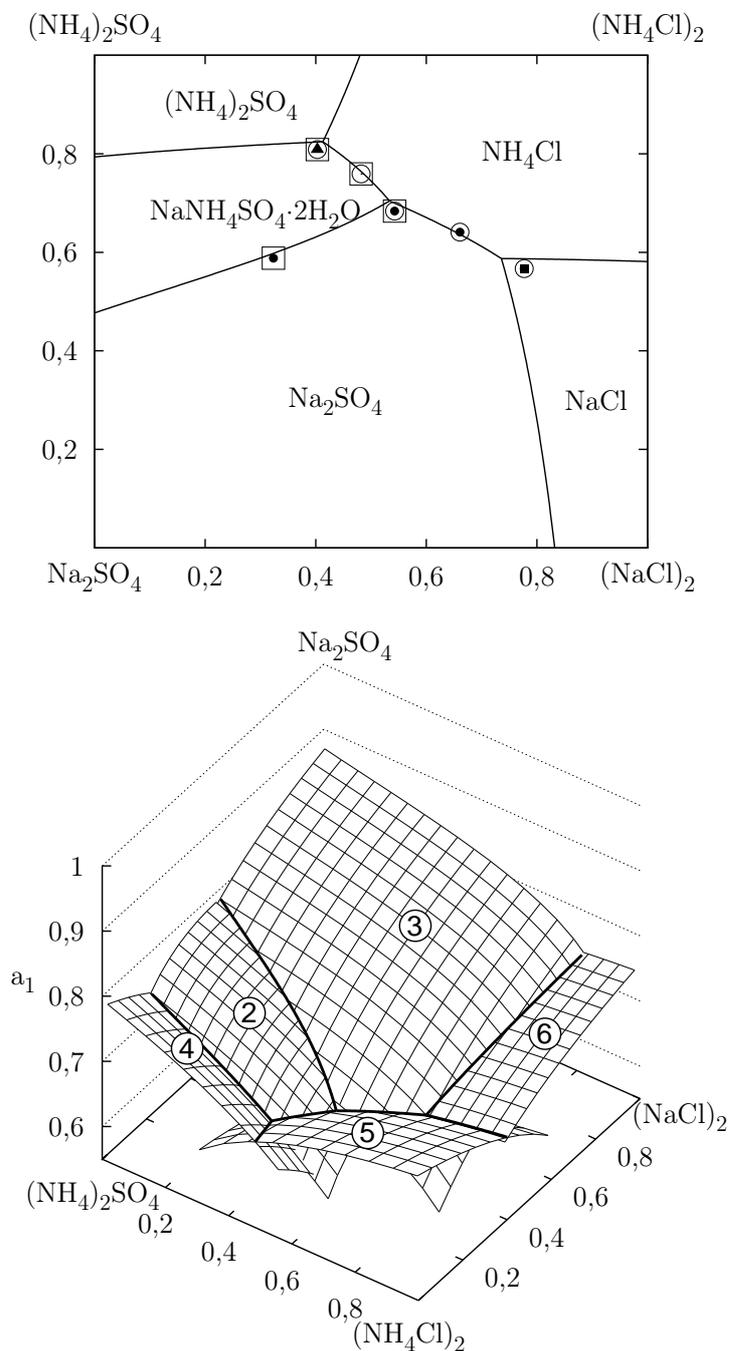


Abbildung 6.13: Reziprokes Salzdiagramm des Systems $\text{Na}^+ - \text{NH}_4^+ - \text{Cl}^- - \text{SO}_4^{2-} - \text{H}_2\text{O}$ bei 313,15 K. Oben: Relative Zusammensetzung der Lösungen bei gleichzeitiger Sättigung bezüglich zweier oder dreier Festkörper. Die Zusammensetzung der Festkörper ist in der Abbildung angegeben. Die Symbole entsprechen den in Silcock [1979] tabellierten experimentell bestimmten Löslichkeiten von $\text{Na}_2\text{SO}_4(\text{cr})$ (\bullet), $\text{NaNH}_4\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}(\text{cr})$ (\square), $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4(\text{cr})$ (\blacktriangle), $\text{NH}_4\text{Cl}(\text{cr})$ (\odot) und $\text{NaCl}(\text{cr})$ (\blacksquare). Unten: Wasseraktivität bezüglich $\text{NaNH}_4\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}(\text{cr})$ ②, $\text{Na}_2\text{SO}_4(\text{cr})$ ③, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4(\text{cr})$ ④, $\text{NH}_4\text{Cl}(\text{cr})$ ⑤ oder $\text{NaCl}(\text{cr})$ ⑥ gesättigter Lösungen.

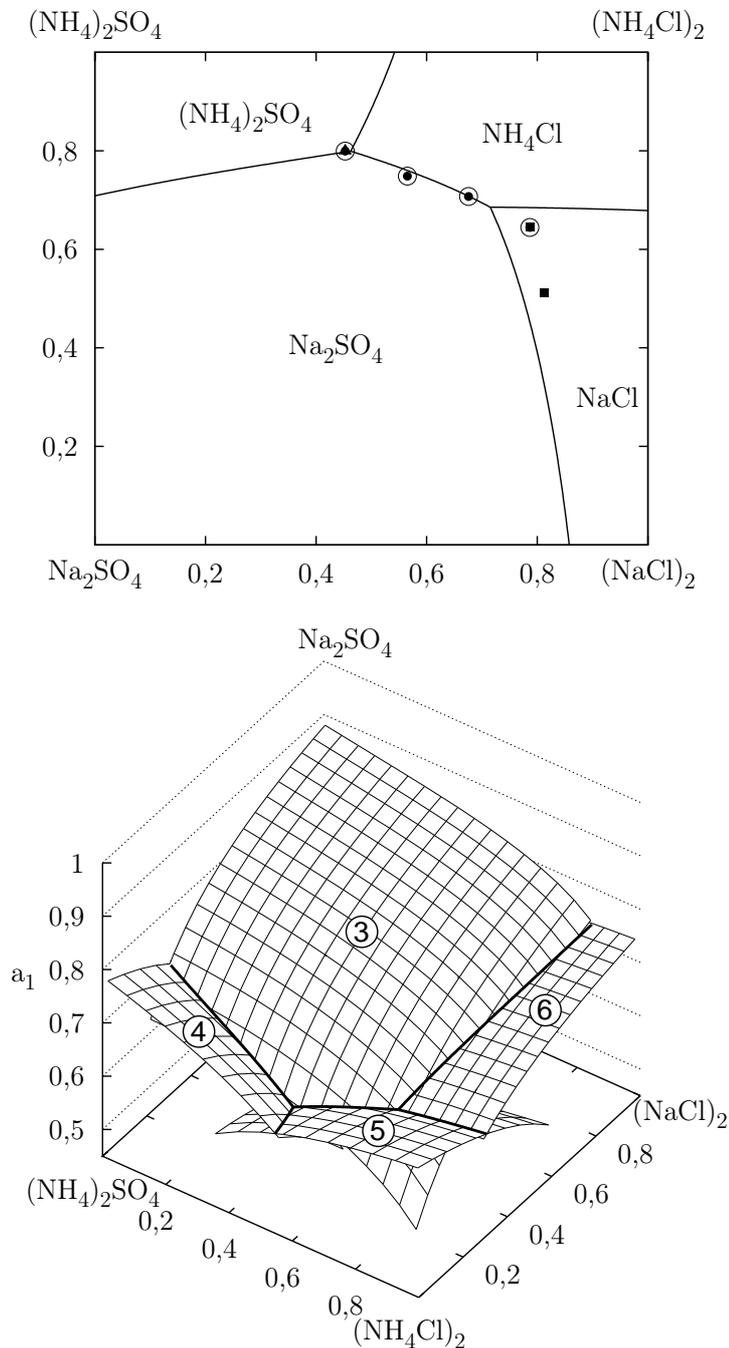


Abbildung 6.14: Reziprokes Salzdiagramm des Systems $\text{Na}^+ - \text{NH}_4^+ - \text{Cl}^- - \text{SO}_4^{2-} - \text{H}_2\text{O}$ bei 333,15 K. Oben: Relative Zusammensetzung der Lösungen bei gleichzeitiger Sättigung bezüglich zweier oder dreier Festkörper. Die Zusammensetzung der Festkörper ist in der Abbildung angegeben. Die Symbole entsprechen den in Silcock [1979] tabellierten experimentell bestimmten Löslichkeiten von $\text{Na}_2\text{SO}_4(\text{cr})$ (●), $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4(\text{cr})$ (▲), $\text{NH}_4\text{Cl}(\text{cr})$ (⊙) und $\text{NaCl}(\text{cr})$ (■). Unten: Wasseraktivität bezüglich $\text{Na}_2\text{SO}_4(\text{cr})$ ③, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4(\text{cr})$ ④, $\text{NH}_4\text{Cl}(\text{cr})$ ⑤ oder $\text{NaCl}(\text{cr})$ ⑥ gesättigter Lösungen.

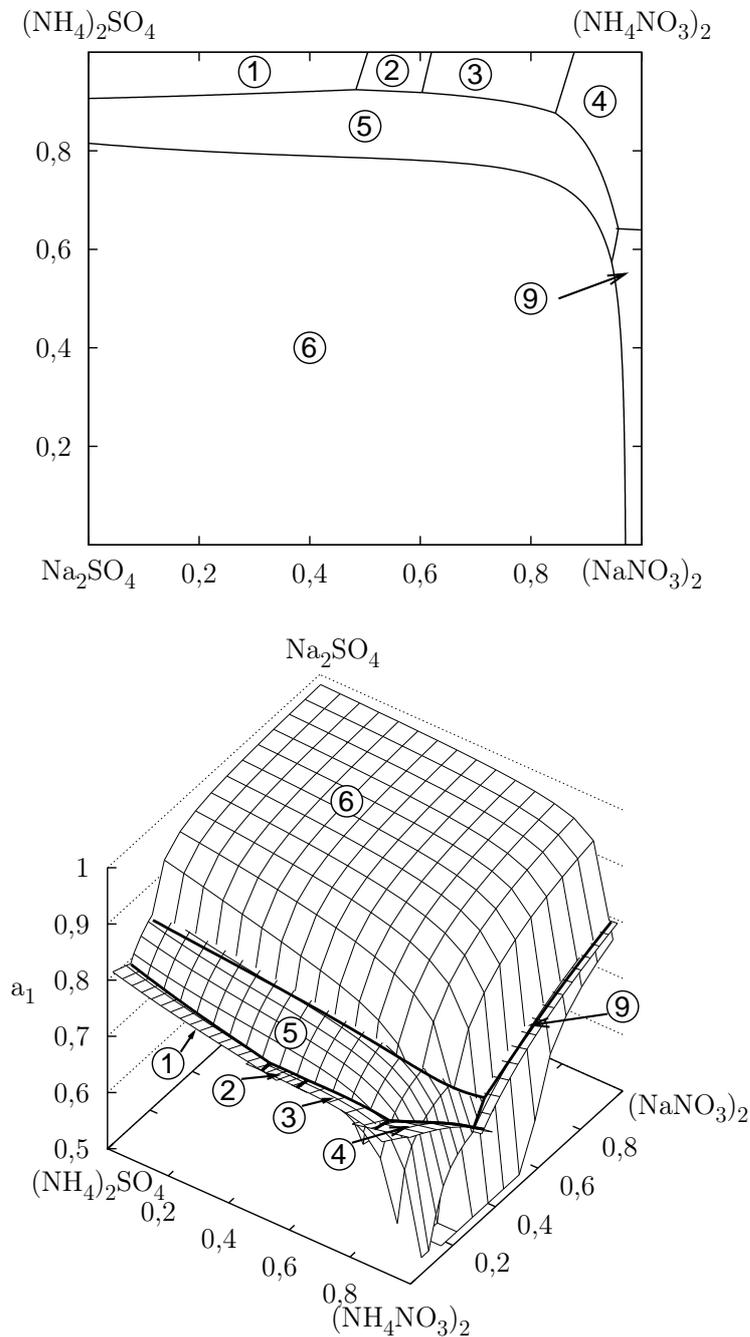


Abbildung 6.15: Reziprokes Salzdiagramm des Systems $\text{Na}^+ - \text{NH}_4^+ - \text{NO}_3^- - \text{SO}_4^{2-} - \text{H}_2\text{O}$ bei 273,15 K. Oben: Relative Zusammensetzung der Lösungen bei gleichzeitiger Sättigung bezüglich zweier oder dreier Festkörper. Unten: Wasseraktivität der gesättigten Lösungen. Festkörper: ① $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4(\text{cr})$, ② $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{NH}_4\text{NO}_3(\text{cr})$, ③ $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 3\text{NH}_4\text{NO}_3(\text{cr})$, ④ $\text{NH}_4\text{NO}_3(\text{cr})$, ⑤ $\text{NaNH}_4\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}(\text{cr})$, ⑥ $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}(\text{cr})$, ⑨ $\text{NaNO}_3(\text{cr})$.

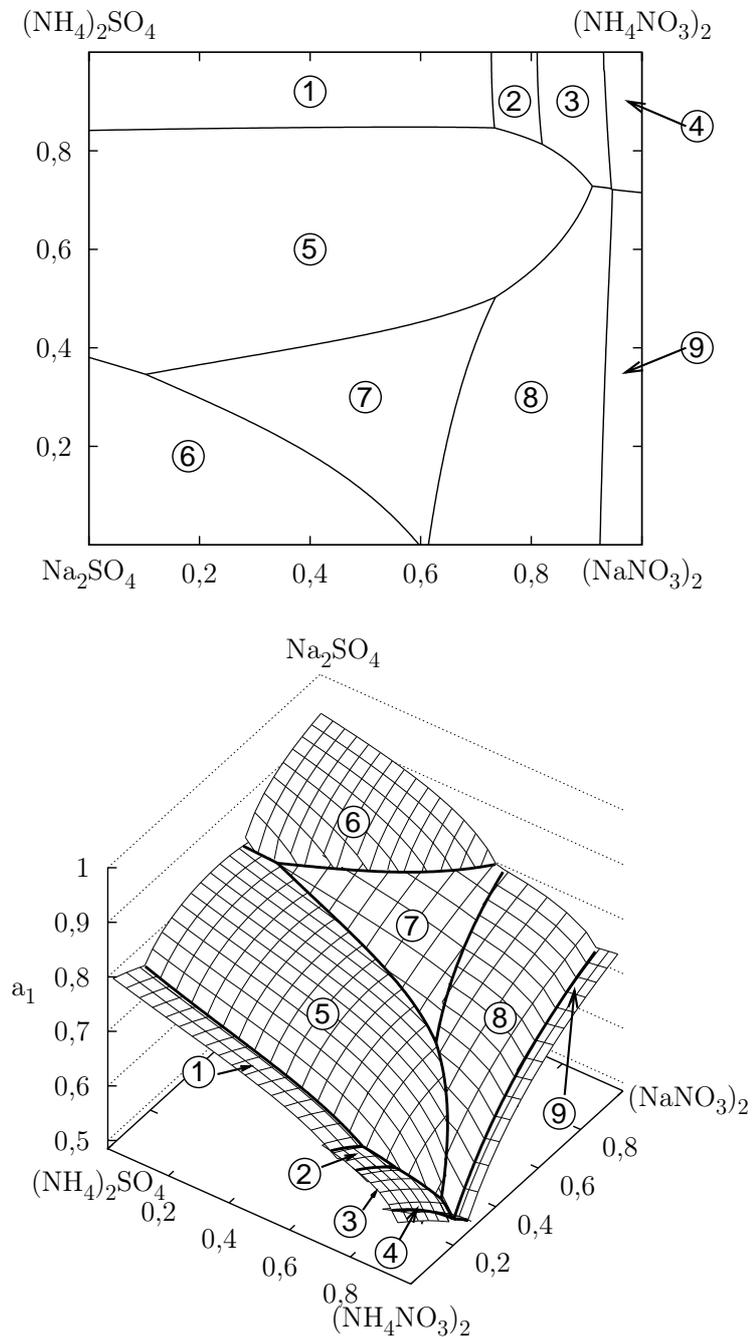


Abbildung 6.16: Reziprokes Salzdiagramm des Systems $\text{Na}^+ - \text{NH}_4^+ - \text{NO}_3^- - \text{SO}_4^{2-} - \text{H}_2\text{O}$ bei 298,15 K. Oben: Relative Zusammensetzung der Lösungen bei gleichzeitiger Sättigung bezüglich zweier oder dreier Festkörper. Unten: Wasseraktivität der gesättigten Lösungen. Festkörper: ① $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4(\text{cr})$, ② $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{NH}_4\text{NO}_3(\text{cr})$, ③ $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 3\text{NH}_4\text{NO}_3(\text{cr})$, ④ $\text{NH}_4\text{NO}_3(\text{cr})$, ⑤ $\text{NaNH}_4\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}(\text{cr})$, ⑥ $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}(\text{cr})$, ⑦ $\text{Na}_2\text{SO}_4(\text{cr})$, ⑧ $\text{NaNO}_3 \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}(\text{cr})$, ⑨ $\text{NaNO}_3(\text{cr})$.

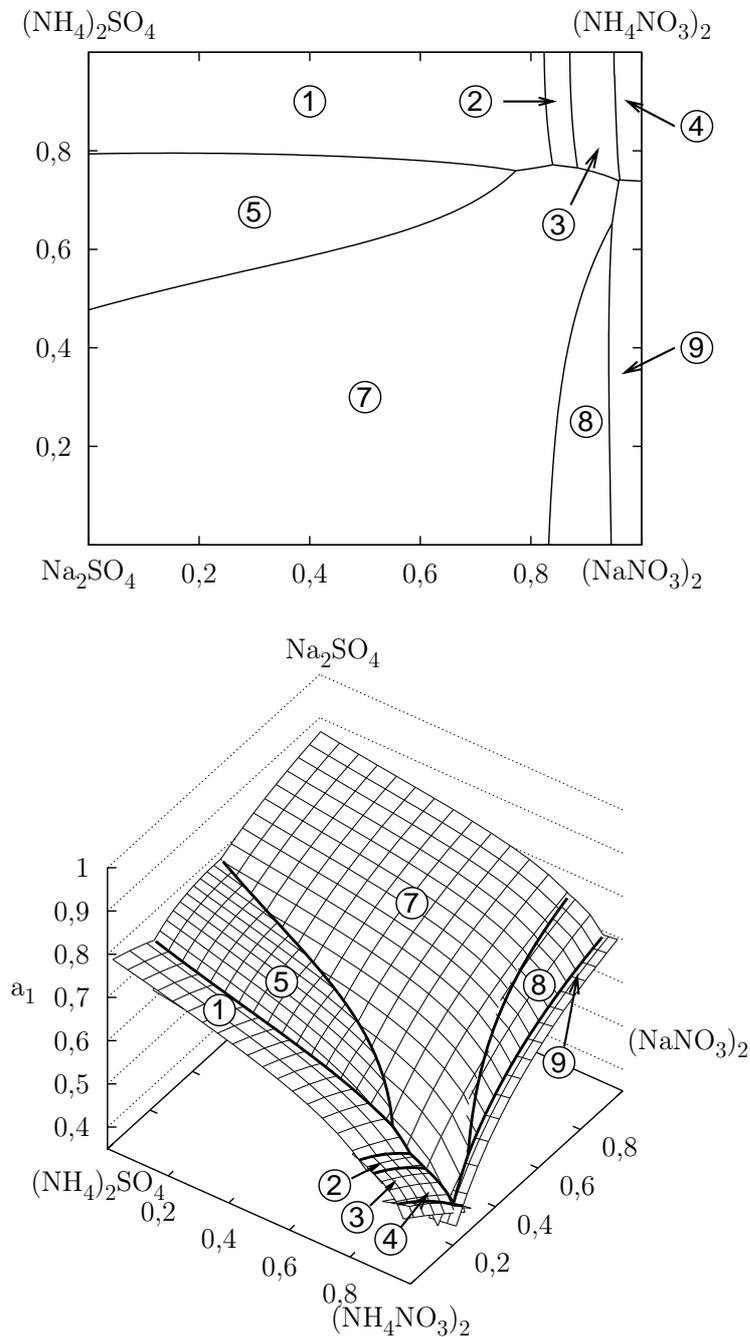


Abbildung 6.17: Reziprokes Salzdiagramm des Systems $\text{Na}^+ - \text{NH}_4^+ - \text{NO}_3^- - \text{SO}_4^{2-} - \text{H}_2\text{O}$ bei 313,15 K. Oben: Relative Zusammensetzung der Lösungen bei gleichzeitiger Sättigung bezüglich zweier oder dreier Festkörper. Unten: Wasseraktivität der gesättigten Lösungen. Festkörper: ① $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4(\text{cr})$, ② $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{NH}_4\text{NO}_3(\text{cr})$, ③ $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 3\text{NH}_4\text{NO}_3(\text{cr})$, ④ $\text{NH}_4\text{NO}_3(\text{cr})$, ⑤ $\text{NaNH}_4\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}(\text{cr})$, ⑦ $\text{Na}_2\text{SO}_4(\text{cr})$, ⑧ $\text{NaNO}_3 \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}(\text{cr})$, ⑨ $\text{NaNO}_3(\text{cr})$.

Tabelle 6.2: Gibbs'sche Bildungsenergien und –Enthalpien verschiedener Salze bei 298,15 K.

	$\Delta_f G^\circ$ [kJ mol ⁻¹]			$\Delta_f H^\circ$ [kJ mol ⁻¹]		
	Wagman et al. [1982]	Clegg et al.	diese Arbeit	Wagman et al. [1982]	Clegg et al.	diese Arbeit
NaCl(cr)	-384,138	-384,097 ^a	-384,078	-411,153		-411,296
NaCl·2H ₂ O(cr)		-858,75 ^b	-858,43		-997,24 ^b	^b
Na ₂ SO ₄ (cr)	-1270,16	-1270,10 ^a	-1269,87	-1387,08		^c
Na ₂ SO ₄ ·10H ₂ O(cr)	-3645,85	-3646,62 ^a	^a	-4327,26		^c
Na ₃ H(SO ₄) ₂ (cr)		-2278,92 ^a	-2278,94			-2517,5
NaHSO ₄ (cr)	-992,8	-1002,97 ^a	-1002,93	-1125,5		-1130,3
NaHSO ₄ ·H ₂ O(cr)	-1231,6	-1244,1 ^a	-1244,3	-1421,7		-1429,5
NaNH ₄ SO ₄ ·2H ₂ O(cr)		-1569,7 ^a	-1564,8			-1877
NaNO ₃ (cr)	-367,0	-367,00 ^a	-366,97	-467,85		-467,83
NaNO ₃ ·Na ₂ SO ₄ ·H ₂ O(cr)		-1876,6 ^a	-1876,3			-2153
NH ₄ Cl(cr)	-202,87	-203,46 ^a	-203,44	-314,43		-316,49
NH ₄ NO ₃ (IV) ^d	-183,87	-184,35 ^e	^e	-365,56	-365,56 ^e	^e
(NH ₄) ₂ SO ₄ (cr)	-901,67	-902,9 ^e	^e	-1180,85	-1180,4 ^e	^e
(NH ₄) ₃ H(SO ₄) ₂ (cr)		-1791,46 ^e	-1731,56		-2210 ^e	-2213,0
NH ₄ HSO ₄ (cr)		-852,12 ^e	-822,16		-1027 ^e	-1026,8
(NH ₄) ₂ SO ₄ ·2NH ₄ NO ₃ (cr)		-1273,28 ^e	^e		-1913 ^e	^e
(NH ₄) ₂ SO ₄ ·3NH ₄ NO ₃ (cr)		-1458,18 ^e	^e		-2279 ^e	^e

Werte von $\Delta_f G^\circ$ bzw. $\Delta_f H^\circ$ werden über die Beziehungen $-RT \ln K_o = \sum_j n_j \Delta_f G_j^\circ - \sum_i n_i \Delta_f G_i^\circ$ bzw. $\Delta_r H^\circ = \sum_j n_j \Delta_f H_j^\circ - \sum_i n_i \Delta_f H_i^\circ$ aus den in Wagman et al. [1982] tabellierten Gibbs'schen Bildungsenergien und –Enthalpien der Ionen bestimmt. Dabei ist K_o bzw. $\Delta_r H^\circ$ die Gleichgewichtskonstante bzw. Reaktionsenthalpie der die Lösung eines Salzes beschreibenden Reaktion bei 298,15 K. Die erste bzw. zweite Summe auf der rechten Seite der obigen Beziehungen läuft über die Reaktionsprodukte bzw. Reaktanten. ^a Clegg et al. [1998a]; ^b Archer [1992]; ^c Wagman et al. [1982]; ^d rhombische Form zwischen 256,2 und 305,38 K; ^e Clegg et al. [1998b].

stimmen die Werte aus den verschiedenen Quellen sehr gut überein. Größere Differenzen bestehen bei $\text{NaHSO}_4(\text{cr})$ und $\text{NaHSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}(\text{cr})$ zwischen den in Wagman et al. [1982] angegebenen Werten und den Resultaten von Clegg et al. [1998a] bzw. der vorliegenden Arbeit, sowie zwischen den Resultaten der vorliegenden Arbeit und denjenigen von Clegg et al. [1998b] für die Gibb'schen Bildungsenergien von $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SO}_4)_2(\text{cr})$ und $\text{NH}_4\text{HSO}_4(\text{cr})$.

KAPITEL 7

Zusammenfassung und Ausblick

Atmosphärische Aerosolpartikel spielen eine bedeutende Rolle in verschiedenen Fragestellungen der Luftreinhaltung, wie z.B. ihrer Wirkung auf das Klima durch den direkten und indirekten Effekt oder ihrer Auswirkungen auf die menschliche Gesundheit. Einen wesentlichen Bestandteil der Masse atmosphärischer Aerosolpartikel bilden anorganische Komponenten wie Sulfat, Ammonium und Nitrat, die in der maritimen planetaren Grenzschicht durch Natrium und Chlorid ergänzt werden. Die Wirkung eines Aerosols ist vom Phasenzustand der Partikel, ihrem Wassergehalt und der Partitionierung flüchtiger Komponenten zwischen Gas- und Partikelphase abhängig. Zur Bestimmung dieser Eigenschaften sind Modelle erforderlich, die den Zustand eines Aerosols möglichst genau über einen großen Temperaturbereich bestimmen können. Das in dieser Arbeit vorgestellte thermodynamische Modell ermöglicht die Berechnung von Aktivitätskoeffizienten in $\text{H}^+ - \text{NH}_4^+ - \text{Na}^+ - \text{NO}_3^- - \text{SO}_4^{2-} - \text{Cl}^- - \text{H}_2\text{O}$ Mischungen im Temperaturbereich von $\approx 263,15$ bis zu 328 K für einen Konzentrationsbereich, der sich bis zur Sättigung bezüglich der auftretenden Festkörper erstreckt. In den Teilsystemen $\text{H}^+ - \text{NH}_4^+ - \text{NO}_3^- - \text{SO}_4^{2-} - \text{H}_2\text{O}$ (System I) und $\text{H}^+ - \text{NO}_3^- - \text{SO}_4^{2-} - \text{Cl}^- - \text{H}_2\text{O}$ (System II) erweitert sich der Gültigkeitsbereich auf Temperaturen bis unterhalb 200 K und für System I auf Konzentrationen, die stark übersättigten Lösungen entsprechen. Allerdings sind mit dem hier vorgestellten PSC-Modell berechnete Aktivitäten für übersättigte Lösungen bei stark von $298,15\text{ K}$ abweichenden Temperatu-

ren mit Unsicherheiten behaftet, da die verfügbaren Messungen thermodynamischer Eigenschaften derartiger Lösungen größtenteils auf 298,15 K beschränkt sind. Die Fähigkeiten des Modells beinhalten die Berechnung der Löslichkeiten von 26 Festkörpern (siehe Tabelle 5.35 und 5.36), einschließlich der komplexen Salze $\text{NaNH}_4\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}(\text{cr})$ und $\text{NaNO}_3 \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}(\text{cr})$, deren Bildungsenthalpien bisher scheinbar nicht experimentell bestimmt wurden, und des Gleichgewichtsdampfdrucks von H_2O , HNO_3 , HCl und NH_3 . Die bezüglich des Gleichgewichtsdampfdrucks von NH_3 über wässrigen Lösungen zur Verfügung stehenden Meßdaten konnten reproduziert werden, und somit kann angenommen werden, daß sich das Modell zur Berechnung von p_{NH_3} mit hinreichender Genauigkeit eignet.

Daß die Bestimmung der Aktivitäten des Gesamtsystems und der Löslichkeiten der Hydrate von H_2SO_4 , HNO_3 und HCl im Gesamtsystem bei Temperaturen unterhalb von ca. 263 K nicht zuverlässig möglich ist, ist auf die niedrige Gefrierpunktserniedrigung im System $\text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ und das Fehlen experimentell bestimmter thermodynamischer Eigenschaften bei Temperaturen unterhalb des Gefrierpunkts in diesem System zurückzuführen. Mit Ausnahme des Systems $\text{H}_2\text{SO}_4 - \text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ ist allerdings in allen ternären Teilsystemen mit dem hier parametrisierten PSC-Modell die Berechnung des kryohydratischen Punkts mit zufriedenstellender Genauigkeit möglich.

Zur Parametrisierung des Modells wurden Labormessungen des Dampfdrucks, isopiestic und EDG Messungen, EMK Messungen, Messungen des Dissoziationsgrads des Hydrogensulfat-Ions, der Dissoziationskonstante von NH_3 , sowie experimentell bestimmte kalorimetrische Eigenschaften wässriger Lösungen wie Verdünnungs-, Lösungs- oder Mischungsenthalpie und Wärmekapazität verwendet. Die Parametrisierung des Modells für die Systeme I bzw. II ist an die Arbeiten von Clegg et al. [1998b] bzw. Carslaw et al. [1995] angelehnt. Modellparameter für die Systeme $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ bzw. $\text{HNO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ und $\text{HCl} - \text{H}_2\text{O}$ wurden den Arbeiten von Clegg et al. [1995a] bzw. Carslaw et al. [1995] entnommen. Im Vergleich zur Beschreibung des Systems $\text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ durch Clegg und Brimblecombe [1995a] konnte die Wiedergabe des Dissoziationsgrads von HSO_4^- mit der hier entwickelten Parametrisierung über weite Konzentrations- und Temperaturbereiche deutlich verbessert werden. Im Gegensatz zu Clegg et al. [1998b], worin zwei verschiedene Versionen des PSC-Modells zur Beschreibung von System I herangezogen wurden, beruht die Parametrisierung des Modells für das Gesamtsystem, einschließlich System I, in der vorliegenden Arbeit durchgängig auf dem in Clegg et al. [1992] und Clegg et al. [1994a; 1995b] veröffentlichten Gleichungssatz des PSC-Modells.

Eine zukünftige Verwendung des in der vorliegenden Arbeit vorgestellten PSC-Modells in atmosphärischen Chemie-Transport-Modellen erfordert seine Kombination mit einem effizienten Verfahren zur Bestimmung der Zusammensetzung des Modellaerosols. Eine mögliche Vorgehensweise ist die Bestimmung der Zusammensetzung durch Minimierung der freien Gibbs-Energie des modellierten Systems [Ansari und Pandis, 1999, Wexler und Clegg, 2002, Topping et al., 2005, Amundson et al., 2006] in Verbindung mit einer nachfolgenden effizienten Parametrisierung des Resultats der Minimierung. Die Möglichkeiten dieser Vorgehensweise wurden bereits durch ihre Anwendung auf ein einfaches, aber rechenzeitaufwendiges Modell flüssiger Aerosolpartikel untersucht. Dieses Modell beruht auf dem in der vorliegenden Arbeit parametrisierten PSC-Modell für System I und beschreibt die Partitionierung von Ammoniak und Salpetersäure zwischen Gas- und Partikelphase sowie die Dissoziation des Hydrogensulfats in der Partikelphase. Die auftretenden Gleichgewichtsreaktionen werden numerisch mit der in Jacobson [1999] beschriebenen Methode gelöst. Das Modell vermeidet durch explizite Behandlung des Massentransports von Wasserdampf auf die Partikeloberfläche [Jacobson, 1997] die Verwendung einer empirischen Beziehung zur Bestimmung des Wassergehalts der Partikel. Eine effiziente Parametrisierung dieses Modells mit Hilfe einer HDMR [Nieradzki, 2005] wird bereits mit Erfolg im regionalen Chemie-Transport-Modell des EURAD Modellsystems [Memmesheimer et al., 2004] eingesetzt.

Literaturverzeichnis

- [Adams und Merz 1929] ADAMS, J. R. ; MERZ, A. R.: Hygroscopicity of fertilizer materials and mixtures. In: *Ind. Eng. Chem.* 21 (1929), S. 305–307
- [Allred und Woolley 1981] ALLRED, G. C. ; WOOLLEY, E. M.: Heat capacities of aqueous acetic acid, sodium acetate, ammonia, and ammonium chloride at 293.15, 298.15, and 313.15 K: ΔC_p° for ionization of acetic acid and for dissociation of ammonium ion. In: *J. Chem. Thermodyn.* 13 (1981), S. 155–164
- [Amundson et al. 2006] AMUNDSON, N. R. ; CABOUSSAT, A. ; HE, J. W. ; MARTYNYENKO, A. V. ; SAVARIN, V. B. ; SEINFELD, J. H. ; YOO, K. Y.: A new inorganic atmospheric aerosol phase equilibrium model (UHAERO). In: *Atmos. Chem. Phys.* 6 (2006), S. 975–992
- [Ansari und Pandis 1999] ANSARI, A. S. ; PANDIS, S. N.: Prediction of multicomponent inorganic atmospheric aerosol behavior. In: *Atmos. Environ.* 33 (1999), S. 745–757
- [Apelblat 1993] APELBLAT, A.: The vapor pressures of saturated aqueous lithium chloride, sodium bromide, sodium nitrate, ammonium nitrate, and ammonium chloride at temperatures from 283 K to 313 K. In: *J. Chem. Thermodyn.* 25 (1993), S. 63–71
- [Apelblat und Korin 1998] APELBLAT, A. ; KORIN, E.: The vapor pressures of saturated aqueous solutions of sodium chloride, sodium bromide,

- sodium nitrate, potassium iodate, and rubidium chloride at temperatures from 227 K to 323 K. In: *J. Chem. Thermodyn.* 30 (1998), S. 59–71
- [Archer 1991] ARCHER, D. G.: Thermodynamic properties of the NaBr + H₂O system. In: *J. Phys. Chem. Ref. Data* 20 (1991), S. 509–555
- [Archer 1992] ARCHER, D. G.: Thermodynamic properties of the NaCl + H₂O system. II. Thermodynamic properties of NaCl(aq), NaCl·2H₂O, and phase equilibria. In: *J. Phys. Chem. Ref. Data* 21 (1992), S. 793–829
- [Archer 1999] ARCHER, D. G.: Thermodynamic properties of the KCl + H₂O system. In: *J. Phys. Chem. Ref. Data* 28 (1999), S. 1–17
- [Archer 2000] ARCHER, D. G.: Thermodynamic properties of the NaNO₃ + H₂O system. In: *J. Phys. Chem. Ref. Data* 29 (2000), S. 1141–1156
- [Archer und Carter 2000] ARCHER, D. G. ; CARTER, R. W.: Thermodynamic properties of the NaCl + H₂O system. 4. Heat capacities of H₂O and NaCl(aq) in cold-stable and supercooled states. In: *J. Phys. Chem. B* 104 (2000), S. 8563–8584
- [Archer und Wang 1990] ARCHER, D. G. ; WANG, P.: The dielectric constant of water and Debye–Hückel limiting law slopes. In: *J. Phys. Chem. Ref. Data* 19 (1990), S. 371–411
- [Bassett und Seinfeld 1983] BASSETT, M. E. ; SEINFELD, J. H.: Atmospheric equilibrium model of sulfate and nitrate aerosols. In: *Atmos. Environ.* 17 (1983), S. 2237–2252
- [Bassett und Seinfeld 1984] BASSETT, M. E. ; SEINFELD, J. H.: Atmospheric equilibrium model of sulfate and nitrate aerosols – II. Particle size analysis. In: *Atmos. Environ.* 18 (1984), S. 1163–1170
- [Bates und Bower 1954] BATES, R. G. ; BOWER, V. E.: Standard potential of the silver–silver–chloride electrode from 0 ° to 95 °C and the thermodynamic properties of dilute hydrochloric acid solutions. In: *J. Res. Natl. Bur. Stand. (US)* 53 (1954), S. 283–290
- [Bates und Pinching 1949] BATES, R. G. ; PINCHING, G. D.: Acidic dissociation constant of ammonium ion at 0 to 50 °C, and the base strength of ammonia. In: *J. Res. Natl. Bur. Stand. (US)* 42 (1949), S. 419–430
- [Beck et al. 1960] BECK, W. H. ; DOBSON, J. V. ; K. WYNNE-JONES, W. F.: The potentials of the mercurous sulphate/mercury electrode. In: *Trans. Faraday Soc.* 56 (1960), S. 1172–1178

- [Beck et al. 1959] BECK, W. H. ; SINGH, K. P. ; WYNNE-JONES, W. F. K.: The behaviour of the lead dioxide electrode. In: *Trans. Faraday Soc.* 55 (1959), S. 331–338
- [Becker et al. 1995] BECKER, K. H. ; SCHREY, G. ; ZABEL, F.: Laboruntersuchungen über Stratosphärische Reaktionen an Oberflächen, Abschlußbericht des Vorhabens 01 LO 9104/2. Bergische Universität – Gesamthochschule Wuppertal, Wuppertal, Germany, 1995. – Forschungsbericht
- [Bellisent-Funel und Bosio 1995] BELLISENT-FUNEL, M. C. ; BOSIO, L.: A neutron scattering study of liquid D₂O. In: *J. Chem. Phys.* 102 (1995), S. 3727–3735
- [Bellisent-Funel et al. 1992] BELLISENT-FUNEL, M. C. ; BOSIO, L. ; HALLBRUCKER, A. ; MAYER, E. ; SRIDI-DORBEZ, R.: X-ray and neutron scattering studies of the structure of hyper-quenched glassy water. In: *J. Chem. Phys.* 97 (1992), S. 1282–1286
- [Benrath 1928] BENRATH, A.: Über das reziproke Salzpaar MgSO₄–Na₂(NO₃)₂–H₂O. I. In: *Z. Anorg. Allg. Chem.* 170 (1928), S. 257–287
- [Bergman und Shulyak 1972] BERGMAN, A. G. ; SHULYAK, L. F.: The ammonium nitrate–sodium nitrate–water system. In: *Russ. J. Inorg. Chem.* 17 (1972), S. 593–596
- [Berry et al. 2000] BERRY, R. S. ; STUART, A. R. ; ROSS, J.: *Physical Chemistry (Topics in Physical Chemistry)*. 2. Auflage. New York, NY : John Wiley & Sons, 2000
- [Beyer et al. 2003] BEYER, K. D. ; HANSEN, A. R. ; POSTON, M.: The search for sulfuric acid octahydrate: Experimental evidence. In: *J. Phys. Chem. A* 107 (2003), S. 2025–2032
- [Beyer et al. 2004] BEYER, K. D. ; HANSEN, A. R. ; RADDATZ, N.: Experimental determination of the H₂SO₄/HNO₃/H₂O phase diagram in regions of stratospheric importance. In: *J. Phys. Chem. A* 108 (2004), S. 770–780
- [Bezboruah et al. 1970] BEZBORUAH, C. P. ; COVINGTON, A. K. ; ROBINSON, R. A.: Excess Gibbs energies of aqueous mixtures of alkali metal chlorides and nitrates. In: *J. Chem. Thermodyn.* 2 (1970), S. 431–437
- [Binkowski und Shankar 1995] BINKOWSKI, F. S. ; SHANKAR, U.: The regional particulate matter model 1. Model description and preliminary results. In: *J. Geophys. Res.* 100 (1995), Nr. D12, S. 26191–26209

- [Biron 1899] BIRON, E.: ТЕПЛОЕМКОСТЬ ВОДНЫХ РАСТВОРОВЪ СЪРНОЙ КИСЛОТЫ. In: *Russ. Fiz. Khim. Obsh.* 31 (1899), S. 171–203
- [Brent 1973] BRENT, R. P.: *Algorithms For Minimization Without Derivatives*. Englewood Cliffs, NJ : Prentice–Hall, 1973
- [Bromley 1973] BROMLEY, L. A.: Thermodynamic properties of strong electrolytes in aqueous solutions. In: *AIChE J.* 19 (1973), S. 313–320
- [Bunch et al. 1993] BUNCH, D. S. ; GAY, D. M. ; WELSCH, R. E.: Subroutines for maximum likelihood and quasi-likelihood estimation of parameters in nonlinear regression models. In: *ACM Trans. Math. Software* 19 (1993), S. 109–130
- [Campbell et al. 1956] CAMPBELL, A. N. ; FISHMAN, J. B. ; RUTHERFORD, G. ; ROSS, L.: Vapor pressure of aqueous solutions of silver nitrate, of ammonium nitrate and of lithium nitrate. In: *Can. J. Chem.* 34 (1956), S. 151–159
- [Carpenter und Lehrmann 1925] CARPENTER, C. D. ; LEHRMANN, A.: The solid–liquid temperature relation in the ternary system H_2SO_4 – HNO_3 – H_2O and its relation to the ternary system N_2O_5 – H_2O – SO_3 . In: *Trans. Am. Inst. Chem. Eng.* 17 (1925), S. 35–73
- [Carr und Harris 1949] CARR, D. S. ; HARRIS, B. L.: Solutions for maintaining constant relative humidity. In: *Ind. Eng. Chem.* 41 (1949), S. 2014–2015
- [Carslaw et al. 1995] CARSLAW, K. S. ; CLEGG, S. L. ; BRIMBLECOMBE, P.: A thermodynamic model of the system HCl – HNO_3 – H_2SO_4 – H_2O , including solubilities of HBr , from < 200 to 328 K. In: *J. Phys. Chem.* 99 (1995), S. 11557–11574
- [Carslaw et al. 1994] CARSLAW, K. S. ; LUO, B. P. ; CLEGG, S. L. ; PETER, Th. ; BRIMBLECOMBE, P. ; CRUTZEN, P. J.: Stratospheric aerosol growth and HNO_3 gas–phase depletion from coupled HNO_3 and water–uptake by liquid particles. In: *Geophys. Res. Lett.* 21 (1994), S. 2479–2482
- [Carter und Archer 2000] CARTER, R. W. ; ARCHER, D. G.: Heat capacity of $\text{NaNO}_3(\text{aq})$ in stable and supercooled states. Ion association in the supercooled solution. In: *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2 (2000), S. 5138–5145

- [Cassel und Wood 1974] CASSEL, R. B. ; WOOD, R. H.: Heats of mixing aqueous electrolytes. XI. The charge-asymmetric limiting law at low concentrations. Barium chloride with sodium chloride and sodium sulfate with sodium chloride. In: *J. Phys. Chem.* 78 (1974), S. 1924–1927
- [Chan et al. 1992] CHAN, C. K. ; FLAGAN, R. C. ; SEINFELD, J. H.: Water activities of $\text{NH}_4\text{NO}_3/(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ solutions. In: *Atmos. Environ. A, Gen. Top. (UK)* 26 (1992), S. 1661–1673
- [Chan et al. 1997] CHAN, C. K. ; LIANG, Z. ; ZHENG, J. ; CLEGG, S. L. ; BRIMBLECOMBE, P.: Thermodynamic properties of aqueous electrolytes to high supersaturation: I – Measurements of water activity of the system $\text{Na}^+ - \text{Cl}^- - \text{NO}_3^- - \text{SO}_4^{2-} - \text{H}_2\text{O}$ at ~ 298.15 K. In: *Aerosol Sci. Technol.* 27 (1997), S. 324–344
- [Chan et al. 1979] CHAN, C. Y. ; KHOO, K. H. ; LIM, T. K.: Specific ionic interactions in the quaternary systems HCl–NaCl–KCl–water and HCl– NH_4Cl –KCl–water at 25 °C. In: *J. Solution Chem.* 8 (1979), S. 41–52
- [Chang et al. 1999] CHANG, H. Y. ; KOOP, T. ; MOLINA, L. T. ; MOLINA, M. J.: Phase transitions in emulsified $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}$ and $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}$ solutions. In: *J. Phys. Chem. A* 103 (1999), S. 2673–2679
- [Chelf und Martin 1999] CHELF, J. H. ; MARTIN, S. T.: Water activity and equilibrium freezing temperatures of aqueous NH_4HSO_4 solutions from –30 to 25 °C. In: *Geophys. Res. Lett.* 26 (1999), S. 2391–2394
- [Chen et al. 1982] CHEN, C.-C. ; BRITT, H. I. ; BOSTON, J. F. ; EVANS, L. B.: Local composition model for excess Gibbs energy of electrolyte systems. 1. Single solvent, single completely dissociated electrolyte systems. In: *AIChE J.* 28 (1982), S. 588–596
- [Chen und Evans 1986] CHEN, C.-C. ; EVANS, L. B.: A local composition model for the excess Gibbs energy of aqueous–electrolyte systems. In: *AIChE J.* 32 (1986), S. 444–454
- [Chen und Irish 1981] CHEN, H. ; IRISH, D. E.: A Raman spectral study of bisulfate–sulfate systems. II. Constitution, equilibria, and ultrafast proton transfer in sulfuric acid. In: *J. Phys. Chem.* 75 (1981), S. 2671–2682
- [Childs und Platford 1971] CHILDS, C. W. ; PLATFORD, R. F.: Excess free energies of mixing at temperatures below 25 °. Isopiestic measurements on the systems H_2O –NaCl– Na_2SO_4 and H_2O –NaCl– MgSO_4 . In: *Aust. J. Chem.* 24 (1971), S. 2487–2491

- [Chrétien 1929] CHRÉTIEN, A.: Étude du système quaternaire eau, nitrate de sodium, chlorure de sodium, sulfate de sodium. In: *Ann. Chim.* 12 (1929), S. 9–155
- [Christov und Møller 2004] CHRISTOV, C. ; MØLLER, N.: Chemical equilibrium model of solution behavior and solubility in the H–Na–K–OH–Cl–HSO₄–SO₄–H₂O system to high concentration and temperature. In: *Geochim. Cosmochim. Acta* 68 (2004), S. 1309–1331
- [Clarke und Glew 1985] CLARKE, E. C. W. ; GLEW, D. N.: Evaluation of the thermodynamic functions for aqueous sodium chloride from equilibrium and calorimetric measurements below 154 °C. In: *J. Phys. Chem. Ref. Data* 14 (1985), S. 489–610
- [Clegg und Brimblecombe 1990] CLEGG, S. L. ; BRIMBLECOMBE, P.: Equilibrium partial pressures and mean activity and osmotic coefficients of 0–100 % nitric acid as a function of temperature. In: *J. Phys. Chem.* 94 (1990), S. 5369–5380
- [Clegg und Brimblecombe 1995a] CLEGG, S. L. ; BRIMBLECOMBE, P.: Application of a multicomponent thermodynamic model to activities and thermal properties of 0–40 mol/kg aqueous sulfuric acid from <200 to 328 K. In: *J. Chem. Eng. Data* 40 (1995), S. 43–64
- [Clegg und Brimblecombe 1995b] CLEGG, S. L. ; BRIMBLECOMBE, P.: A generalised multicomponent thermodynamic model applied to the (NH₄)₂SO₄ – H₂SO₄ – H₂O system to high supersaturation and low relative humidity at 298.15 K. In: *J. Aerosol. Sci.* 26 (1995), S. 19–38
- [Clegg et al. 1997] CLEGG, S. L. ; BRIMBLECOMBE, P. ; LIANG, Z. ; CHAN, C. K.: Thermodynamic properties of aqueous aerosols to high supersaturation: II – A model of the system Na⁺ – Cl[–] – NO₃[–] – SO₄^{2–} – H₂O at 298.15 K. In: *Aerosol Sci. Technol.* 27 (1997), S. 345–366
- [Clegg et al. 1998a] CLEGG, S. L. ; BRIMBLECOMBE, P. ; WEXLER, A. S.: Thermodynamic model of the system H⁺ – NH₄⁺ – Na⁺ – SO₄^{2–} – NO₃[–] – Cl[–] – H₂O at 298.15 K. In: *J. Phys. Chem. A* 102 (1998), S. 2155–2171
- [Clegg et al. 1998b] CLEGG, S. L. ; BRIMBLECOMBE, P. ; WEXLER, A. S.: Thermodynamic model of the system H⁺ – NH₄⁺ – SO₄^{2–} – NO₃[–] – H₂O at tropospheric temperatures. In: *J. Phys. Chem.* 102 (1998), S. 2137–2154
- [Clegg et al. 1995a] CLEGG, S. L. ; HO, S. S. ; CHAN, C. K. ; BRIMBLECOMBE, P.: Thermodynamic properties of aqueous (NH₄)₂SO₄ to high

- supersaturation as a function of temperature. In: *J. Chem. Eng. Data* 40 (1995), S. 1079–1090
- [Clegg et al. 1996] CLEGG, S. L. ; MILIOTO, S. ; PALMER, D. A.: Osmotic and activity coefficients of aqueous $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ as a function of temperature, and aqueous $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4\text{--H}_2\text{SO}_4$ mixtures at 298.15 K and 323.15 K. In: *J. Chem. Eng. Data* 41 (1996), S. 455–467
- [Clegg und Pitzer 1992] CLEGG, S. L. ; PITZER, K. S.: Thermodynamics of multicomponent, miscible, ionic solutions: Generalized equations for symmetrical electrolytes. In: *J. Phys. Chem.* 96 (1992), S. 3513–3520
- [Clegg et al. 1992] CLEGG, S. L. ; PITZER, K. S. ; BRIMBLECOMBE, P.: Thermodynamics of multicomponent, miscible, ionic solutions. 2. Mixtures including unsymmetrical electrolytes. In: *J. Phys. Chem.* 96 (1992), S. 9470–9479
- [Clegg et al. 1994a] CLEGG, S. L. ; PITZER, K. S. ; BRIMBLECOMBE, P.: additions and corrections. In: *J. Phys. Chem.* 98 (1994), S. 1368
- [Clegg et al. 1995b] CLEGG, S. L. ; PITZER, K. S. ; BRIMBLECOMBE, P.: additions and corrections. In: *J. Phys. Chem.* 99 (1995), S. 6755
- [Clegg et al. 1994b] CLEGG, S. L. ; RARD, J. A. ; PITZER, K. S.: Thermodynamic properties of 0–6 mol kg⁻¹ aqueous sulfuric acid from 273.15 to 328.15 K. In: *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 90 (1994), S. 1875–1894
- [Clegg et al. 2003] CLEGG, S. L. ; SEINFELD, J. H. ; EDNEY, E. O.: Thermodynamic modelling of aqueous solutions containing electrolytes and dissolved organic compounds. II. An extended Zdanovskii–Stokes–Robinson approach. In: *J. Aerosol. Sci.* 34 (2003), S. 667–690
- [Clegg und Whitfield 1991] CLEGG, S. L. ; WHITFIELD, M.: Activity coefficients in natural waters. In: PITZER, K. S. (Hrsg.): *Activity Coefficients in Electrolyte Solutions*. 2te Auflage. Boca Raton, FL : CRC Press, 1991, Kapitel 6, S. 279–433
- [Clegg und Whitfield 1995] CLEGG, S. L. ; WHITFIELD, M.: A chemical model of seawater including dissolved ammonia and the stoichiometric dissociation constant of ammonia in estuarine water and seawater from -2 to 40 °C. In: *Geochim. Cosmochim. Acta* 59 (1995), S. 2403–2421
- [Cohen et al. 1987a] COHEN, M. ; FLAGAN, R. C. ; SEINFELD, J. H.: Studies of concentrated electrolyte solutions using the electrodynamic balance. 1.

- Water activities for single-electrolyte solutions. In: *J. Phys. Chem.* 91 (1987), S. 4563–4574
- [Cohen et al. 1987b] COHEN, M. ; FLAGAN, R. C. ; SEINFELD, J. H.: Studies of concentrated electrolyte solutions using the electrodynamic balance. 2. Water activities for mixed electrolyte solutions. In: *J. Phys. Chem.* 91 (1987), S. 4575–4582
- [Cohen 1987] COHEN, M. D.: *Studies of Concentrated Electrolyte Solutions Using the Electrodynamic Balance*, California Institute of Technology, Pasadena, Diss., 1987
- [Collins 1933] COLLINS, M. C.: The partial pressures of water in equilibrium with aqueous solutions of sulfuric acid. In: *J. Phys. Chem.* 37 (1933), S. 1191–1203
- [Conti et al. 1988] CONTI, G. ; GIANNI, P. ; PAPINI, A. ; MATTEOLI, E.: Apparent molar heat capacity and relative enthalpy of aqueous NaOH between 323 and 523 K. In: *J. Solution Chem.* 17 (1988), S. 481–497
- [Conti et al. 1989] CONTI, G. ; GIANNI, P. ; TINE, M. R.: Mixed interaction terms in the use of Pitzer equations: Application to the heat capacities of the reciprocal system $\text{Na}^+/\text{K}^+/\text{Cl}^-/\text{SO}_4^{2-}/\text{H}_2\text{O}$ at high temperatures. In: *Thermochim. Acta* 145 (1989), S. 61–75
- [Coppadoro 1911] COPPADORO, A.: Utilization of electrolytic chlorine and the simultaneous production of hydrochloric acid and sulfuric acid. In: *Gazz. Chim. Ital.* 39 (1911), S. 616–642
- [Corneec und Krombach 1929] CORNEC, E. ; KROMBACH, H.: Contribution a l'étude des équilibres entre l'eau, les nitrates, les chlorures et les sulfates de sodium et de potassium. In: *Ann. Chim.* 12 (1929), S. 203–295
- [Covington et al. 1965a] COVINGTON, A. K. ; DOBSON, J. V. ; LORD WYNNE-JONES: Dissociation constant of the bisulfate ion at 25 °C. In: *Trans. Faraday Soc.* 61 (1965), S. 2057–2062
- [Covington et al. 1965b] COVINGTON, A. K. ; DOBSON, J. V. ; LORD WYNNE-JONES: Stoichiometric activity coefficients of sulphuric acid and the standard potentials of the lead dioxide/lead sulphate and mercury/mercurous sulphate electrodes at 25 °C. In: *Trans. Faraday Soc.* 61 (1965), S. 2050–2056

- [Crockford und Simmons 1934] CROCKFORD, H. D. ; SIMMONS, N. L.: The activity coefficients of sulfuric acid in aqueous solutions of ammonium sulfate at 25°. In: *J. Am. Chem. Soc.* 56 (1934), S. 1437–1438
- [Cupr 1928] CUPR, V.: Über die Absorption von Chlorwasserstoffgas und Schwefeldioxid in Schwefelsäure und Essigsäure. In: *Recl. Trav. Chim.* 47 (1928), S. 55–72
- [Daudt 1923] DAUDT, W.: Eine Differentialmethode zur Messung kleiner Drücke mittels der Wärmeleitung. In: *Z. Phys. Chem. (Leipzig)* 106 (1923), S. 255–275
- [Dawson et al. 1986] DAWSON, B. S. W. ; IRISH, D. E. ; TOOGOOD, G. E.: Vibrational spectral studies of solutions at elevated temperatures and pressures. 8. A Raman spectral study of ammonium hydrogen sulfate solutions and the $\text{HSO}_4^- - \text{SO}_4^{2-}$ equilibrium. In: *J. Phys. Chem.* 90 (1986), S. 334–341
- [Debye 1924] DEBYE, P.: Osmotische Zustandsgleichung und Aktivität verdünnter starker Elektrolyte. In: *Phys. Z.* 25 (1924), S. 97–107
- [Debye und Hückel 1923] DEBYE, P. ; HÜCKEL, E.: Zur Theorie der Elektrolyte. I. In: *Phys. Z.* 24 (1923), S. 185–206
- [Denbigh 1981] DENBIGH, K.: *The Principles of Chemical Equilibrium*. 4. Auflage. Cambridge : Cambridge University Press, 1981
- [Dennis Jr. et al. 1981] DENNIS JR., J. E. ; GAY, D. M. ; WELSCH, R. E.: NL2SOL – An adaptive nonlinear least-squares algorithm. In: *ACM Trans. Math. Software* 7 (1981), S. 369–383
- [Desnoyers et al. 1976] DESNOYERS, J. E. ; VISSER, C. de ; PERRON, G. ; PICKER, P.: Reexamination of heat capacities obtained by flow microcalorimetry. Recommendation for the use of a chemical standard. In: *J. Solution Chem.* 5 (1976), S. 605–616
- [Dickson et al. 1990] DICKSON, A. G. ; WESOLOWSKI, D. J. ; PALMER, D. A. ; MESMER, R. E.: Dissociation constant of bisulfate ion in aqueous sodium chloride solutions to 250°C. In: *J. Phys. Chem.* 94 (1990), S. 7978–7985
- [Diesnis 1937] DIENIS, M.: Contribution a l'étude de la déliquescence et de l'efflorescence. In: *Ann. Chim.* 7 (1937), S. 5–69

- [Dinane et al. 2002] DINANE, A. ; GUENDOUZI, M. E. ; MOUNIR, A.: Hygro-metric determination of the water activities and the osmotic coefficients of (ammonium chloride + sodium chloride + water) at $T = 298.15$ K. In: *J. Chem. Thermodyn.* 34 (2002), S. 783–793
- [Dingemans 1941] DINGEMANS, P.: Die Dampfspannung von gesättigten NH_4NO_3 -Lösungen. In: *Recl. Trav. Chim.* 60 (1941), S. 317–328
- [Dingemans und Dijkgraaf 1948] DINGEMANS, P. ; DIJKGRAAF, L. L.: The vapour pressure of aqueous solutions saturated with respect to ammonium nitrate and sodium nitrate. In: *Recl. Trav. Chim.* 67 (1948), S. 225–230
- [Downes 1975] DOWNES, C. J.: Thermodynamics of mixed electrolyte solutions. Comparison of $\text{HCl} + \text{NH}_4\text{Cl} + \text{H}_2\text{O}$ and $\text{HCl} + \text{KCl} + \text{H}_2\text{O}$. In: *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 1 (1975), S. 425–434
- [Downes und Pitzer 1976] DOWNES, J. D. ; PITZER, K. S.: Thermodynamics of electrolytes. Binary mixtures formed from aqueous NaCl , Na_2SO_4 , CuCl_2 , and CuSO_4 at 25°C . In: *J. Solution Chem.* 5 (1976), S. 389–398
- [Duer et al. 1976] DUER, W. C. ; LEUNG, W. H. ; OGLESBY, G. B. ; MILLERO, F. J.: Seawater – A test of multicomponent electrolyte solution theories. II. Enthalpy of mixing and dilution of the major sea salts. In: *J. Solution Chem.* 5 (1976), S. 509–528
- [Dye et al. 1992] DYE, J. E. ; BAUMGARDNER, D. ; GANDRUD, B.W. ; KAWA, S. R. ; KELLY, K. K. ; LOEWENSTEIN, M. ; FERRY, G. V. ; CHAN, K. R. ; GARY, B. L.: Particle size distribution in arctic polar stratospheric clouds, growth and freezing of sulfuric acid droplets, and implications for cloud formation. In: *J. Geophys. Res.* 97 (1992), S. 8015–8034
- [Earl of Berkeley 1904] EARL OF BERKELEY: On some physical constants of saturated solutions. In: *Philos. Trans. R. Soc. London, Ser. A* 203 (1904), S. 189–215
- [Edgar und Swan 1922] EDGAR, G. ; SWAN, W. O.: The factors determining the hygroscopic properties of soluble substances. I. The vapor pressures of saturated solutions. In: *J. Am. Chem. Soc.* 44 (1922), S. 570–577
- [El Guendouzi und Abdelkbir 2004] EL GUENDOUZI, M. ; ABDELKBIR, E.: Thermodynamic properties of the mixed electrolytes $\{(y)\text{NH}_4\text{Cl} + (1-y)(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4\}(\text{aq})$ at the temperature 298.15 K. In: *J. Chem. Eng. Data* 49 (2004), S. 186–191

- [El Guendouzi und Dinane 2000] EL GUENDOUZI, M. ; DINANE, A.: Determination of water activities, osmotic and activity coefficients in aqueous solutions using the hygrometric method. In: *J. Chem. Thermodyn.* 32 (2000), S. 297–310
- [El Guendouzi et al. 2001] EL GUENDOUZI, M. ; DINANE, A. ; MOUNIR, A.: Water activities, osmotic and activity coefficients in aqueous chloride solutions at $T = 298.15$ K by the hygrometric method. In: *J. Chem. Thermodyn.* 33 (2001), S. 1059–1072
- [El Guendouzi und Errougui 2005a] EL GUENDOUZI, M. ; ERROUGUI, A.: Thermodynamic properties of the system $\text{NH}_4\text{NO}_3 + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ at 298.15 K. In: *Fluid Phase Equilib.* 230 (2005), S. 29–35
- [El Guendouzi und Errougui 2005b] EL GUENDOUZI, M. ; ERROUGUI, A.: Water activity and activity coefficients of the mixed electrolytes $\{y\text{NH}_4\text{Cl} + (1-y)\text{NH}_4\text{NO}_3\}$ (aq) at 298.15 K. In: *Fluid Phase Equilib.* 236 (2005), S. 205–211
- [El Guendouzi und Marouani 2005] EL GUENDOUZI, M. ; MAROUANI, M.: Thermodynamic properties of aqueous mixed electrolyte $\{y\text{NH}_4\text{NO}_3 + (1-y)\text{NaNO}_3\}$ (aq) at $T = 298.15$ K. In: *J. Chem. Eng. Data* 50 (2005), S. 334–339
- [El Guendouzi et al. 2003] EL GUENDOUZI, M. ; MOUNIR, A. ; DINANE, A.: Water activity, osmotic and activity coefficients of aqueous solutions of Li_2SO_4 , Na_2SO_4 , K_2SO_4 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, MgSO_4 , MnSO_4 , NiSO_4 , CuSO_4 , and ZnSO_4 at $T = 298.15$ K. In: *J. Chem. Thermodyn.* 35 (2003), S. 209–220
- [Elrod et al. 1995] ELROD, M. J. ; KOCH, R. E. ; KIM, J. E. ; MOLINA, M. J.: HCl vapour pressures and reaction probabilities for $\text{ClONO}_2 + \text{HCl}$ on liquid $\text{H}_2\text{SO}_4\text{--HNO}_3\text{--HCl--H}_2\text{O}$ solutions. In: *Faraday Discuss.* 100 (1995), S. 269–278
- [Emons und Hahn 1970] EMONS, H. ; HAHN, W.: Dampfdruckmessungen im System Ammoniumnitrat–Ammoniumsulfat–Wasser. In: *Wiss. Z. Tech. Hochsch. Carl–Schorlemmer Leuna–Merse.* 12 (1970), S. 129–132
- [Enea et al. 1977] ENEA, O. ; SINGH, P. P. ; G. MCCURDY, E. M. W. ; HEPLER, L. G.: Heat capacities of aqueous nitric acid, sodium nitrate, and potassium nitrate at 298.15 K: ΔC_p° of ionization of water. In: *J. Chem. Thermodyn.* 9 (1977), S. 731–734

- [Epikhin et al. 1977] ЕПИХИН, Ю. А. ; БАЗЛОВА, И. В. ; КАРАПЕТ'ЯНТС, М. К.: Changes in the volume and heat capacity in aqueous salt solutions. IV. The ammonium chloride – ammonium nitrate – water system. In: *Russ. J. Phys. Chem.* 51 (1977), S. 676–677
- [Epikhin und Stakhanova 1967] ЕПИХИН, Ю. А. ; СТАХАНОВА, М. С.: Volume and heat capacity changes in aqueous salt solutions. V. The sodium chloride – sodium nitrate – water and sodium chloride – sodium perchlorate – water systems. In: *Russ. J. Phys. Chem.* 41 (1967), S. 1157–1159
- [Filippov et al. 1987] ФИЛІПОВ, В. К. ; ЧАРЬКОВА, М. В. ; ТРОФИМОВ, Ю. М.: Thermodynamic study of the systems Na^+ , NH_4^+ || SO_4^{2-} – H_2O and Na^+ , NH_4^+ || H_2PO_4 – H_2O at 25 °C. In: *J. Appl. Chem. USSR* 60 (1987), S. 237–241
- [Filippov und Cheremnykh 1986] ФИЛІПОВ, В. К. ; ЧЕРЕМНЬКХ, Л. М.: ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА ПИТЦЕРА К РАСЧЕТУ РАСТВОРИМОСТИ В СИСТЕМАХ $\text{Na}||\text{Cl}$, SO_4 – H_2O И $\text{K}||\text{Cl}$, SO_4 – H_2O ПРИ 25 °C. In: *Vestn. Leningrad Univ. Ser. Fiz. Khim.* 1 (1986), S. 46–50
- [Filippov et al. 1985] ФИЛІПОВ, В. К. ; НОХРИН, В. И. ; МУЗАЛЕВСКАЯ, А. П.: A thermodynamic study of the Na_2SO_4 – ZnSO_4 – H_2O and Na_2SO_4 – CdSO_4 – H_2O systems at 25 °C. In: *Russ. J. Inorg. Chem.* 30 (1985), S. 1372–1374
- [Flatt und Benguerel 1962] FLATT, R. ; BENGUEREL, F.: Sur l'équilibre liquide–vapeur à 25 ° de systèmes ternaires composés d'un nitrate, d'acide nitrique et d'eau. In: *Helv. Chim. Acta* 45 (1962), S. 1772–1776
- [Foote 1925] FOOTE, H. W.: The system sodium nitrate – sodium sulphate – water, and the minerals darapskite and nitroglauberite. In: *Amer. J. Sci.* 9 (1925), S. 441–447
- [Fountoukis und Nenes 2007] FOUNTOUKIS, C. ; NENES, A.: ISORROPIA II: A computationally efficient thermodynamic equilibrium model for K^+ – Ca^{2+} – Mg^{2+} – NH_4^+ – Na^+ – SO_4^{2-} – NO_3^- – Cl^- – H_2O aerosols. In: *Atmos. Chem. Phys. Discuss.* 7 (2007), S. 1893–1939
- [Fountoukis et al. 2007] FOUNTOUKIS, C. ; NENES, A. ; SULLIVAN, A. ; WEBER, R. ; VANREKEN, T. ; FISCHER, M. ; MATAS, E. ; MOYA, M. ; FARMER, D. ; COHEN, R. C.: Thermodynamic characterization of Mexico

- City aerosol during MILAGRO 2006. In: *Atmos. Chem. Phys. Discuss.* 7 (2007), S. 9203–9233
- [Gable et al. 1950] GABLE, C. M. ; BETZ, H. F. ; MARON, S. H.: Phase equilibria of the system sulfur trioxide – water. In: *J. Am. Chem. Soc.* 72 (1950), S. 1445–1448
- [Galleguillos-Castro et al. 1999] GALLEGUILLOS-CASTRO, H. R. ; HERNÁNDEZ-LUIS, F. ; FERNÁNDEZ-MÉRIDA, L. ; ESTESO, M. A.: Thermodynamic study of the NaCl + Na₂SO₄ + H₂O system by EMF measurements at four temperatures. In: *J. Solution Chem.* 28 (1999), S. 791–807
- [Gardner et al. 1969] GARDNER, W. L. ; JEKEL, E. C. ; COBBLE, J. W.: The thermodynamic properties of high-temperature aqueous solutions: IX. The standard partial molal heat capacities of sodium sulfate and sulfuric acid from 0 to 100 °. In: *J. Phys. Chem.* 73 (1969), S. 2017–2020
- [Garnsey und Prue 1966] GARNSEY, R. ; PRUE, J. E.: Cryoscopic determination of osmotic coefficients for ammonium chloride and bromide. In: *Faraday Trans.* 62 (1966), S. 1265–1270
- [Giauque et al. 1960] GIAUQUE, W. F. ; HORNUNG, E. W. ; KUNZLER, J. E. ; RUBIN, T. R.: The thermodynamic properties of aqueous sulfuric acid solutions and hydrates from 15 to 300 K. In: *J. Am. Chem. Soc.* 82 (1960), S. 62–70
- [Giauque und Stout 1936] GIAUQUE, W. F. ; STOUT, J. W.: The entropy of water and the third law of thermodynamics. The heat capacity of ice from 10 to 273 °K. In: *J. Am. Chem. Soc.* 58 (1936), S. 1144–1150
- [Gibson und Adams 1933] GIBSON, R. E. ; ADAMS, L. H.: Changes of chemical potential in concentrated solutions of certain salts. In: *J. Am. Chem. Soc.* 55 (1933), S. 2679–2695
- [Gieskes 1966] GIESKES, J. M. T. M.: The activity coefficients of sodium chloride in mixed electrolyte solutions at 25 °C. In: *Z. Phys. Chem. Neue Folge* 50 (1966), S. 78–90
- [Gladushko et al. 1985] GLADUSHKO, V. I. ; BOCHENKO, G. A. ; PROKOVÉVA, G. N. ; VINARCIK, J.: ТЕПЛОЕМКОСТЬ ТРОЙНОЙ СИСТЕМЫ NH₄NO₃–HNO₃–H₂O. In: *Inzh. Fiz. Zh.* 48 (1985), S. 90–91
- [Gmelin 1928] *Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, Natrium, System-Nummer 21.* 8. Auflage. Berlin : Verlag Chemie G.m.b.H., 1928

- [Gmelin 1936] *Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, Ammonium, System-Nummer 23*. 8. Auflage. Berlin : Verlag Chemie G.m.b.H., 1936
- [Greyson und Snell 1971] GREYSON, J. ; SNELL, H.: Heat of transfer between heavy and normal water for some inorganic acid salts. In: *J. Chem. Eng. Data* 16 (1971), S. 73–74
- [Groenier 1931] GROENIER, W. L.: *The Heats of Dilution of Sulphuric Acid Solutions*, University of Chicago, Chicago, Diss., 1931
- [Ha et al. 2000] HA, Z. ; CHOY, L. ; CHAN, C. K.: Study of water activities of supersaturated aerosols of sodium and ammonium salts. In: *J. Geophys. Res.* 105 (2000), S. 11699–11709
- [Haghtalab und Vera 1991] HAGHTALAB, A. ; VERA, J. H.: Mean activity coefficients in the ternary NaCl–NaNO₃–H₂O and NaBr–NaNO₃–H₂O systems at 298.15 K. In: *J. Chem. Eng. Data* 36 (1991), S. 332–340
- [Hamer und Wu 1972] HAMER, W. J. ; WU, Y.: Osmotic coefficients and mean activity coefficients of uni-univalent electrolytes in water at 25 C. In: *J. Phys. Chem. Ref. Data* 4 (1972), S. 1047–1098
- [Hamid 1926] HAMID, M. A.: Heterogenous equilibria between the sulphates and nitrates of sodium and potassium and their aqueous solutions. Part I. The ternary systems. In: *J. Chem. Soc.* 205 (1926), S. 199–205
- [Hanson 1998] HANSON, D. R.: Reaction of ClONO₂ with H₂O and HCl in sulfuric acid and HNO₃/H₂SO₄/H₂O mixtures. In: *J. Phys. Chem. A* 102 (1998), S. 4794–4807
- [Hanson und Ravishankara 1993] HANSON, D. R. ; RAVISHANKARA, A. R.: Uptake of HCl and HOCl onto sulfuric acid: Solubilities, diffusivities, and reaction. In: *J. Phys. Chem.* 97 (1993), S. 12309–12319
- [Harned 1959] HARNED, H. S.: The thermodynamic properties of the system: Hydrochloric acid, sodium chloride and water from 0 to 50°. In: *J. Phys. Chem.* 63 (1959), S. 1299–1302
- [Harned und Hecker 1934] HARNED, H. S. ; HECKER, J. C.: The thermodynamics of aqueous sodium sulfate solutions from electromotive force measurements. In: *J. Am. Chem. Soc.* 56 (1934), S. 650–653
- [Harned und Owen 1958] HARNED, H. S. ; OWEN, B. B.: *The Physical Chemistry of Electrolyte Solutions*. New York, NY : Reinhold, 1958

- [Harned und Shropshire 1958] HARNED, H. S. ; SHROPSHIRE, J. A.: The activity coefficients of alkali metal nitrates and perchlorates in dilute aqueous solutions at 25 ° from diffusion coefficients. In: *J. Am. Chem. Soc.* 80 (1958), S. 2067–2068
- [Harned und Sturgis 1925] HARNED, H. S. ; STURGIS, R. D.: The free energy of sulfuric acid in aqueous sulfate solutions. In: *J. Am. Chem. Soc.* 47 (1925), S. 945–953
- [Harvie et al. 1984] HARVIE, C. E. ; MØLLER, N. ; WEARE, J. H.: The prediction of mineral solubilities in natural waters: The Na–K–Mg–Ca–H–Cl–SO₄–OH–HCO₃–CO₃–CO₂–H₂O system to high ionic strengths at 25 °C. In: *Geochim. Cosmochim. Acta* 48 (1984), S. 723–751
- [Hawkins 1932] HAWKINS, J. E.: The activity coefficients of hydrochloric acid in uni–univalent chloride solutions at constant total molality. In: *J. Am. Chem. Soc.* 54 (1932), S. 4480–4487
- [Hendricks 1997] HENDRICKS, J.: *Modellstudien zur Bedeutung heterogener Reaktionen auf und in Sulfataerosolen für die Photochemie der Tropopausenregion mittlerer Breiten*, Institut für Geophysik und Meteorologie der Universität zu Köln, Diss., 1997
- [Hill und Loucks 1937] HILL, A. E. ; LOUCKS, C. M.: The reciprocal salt–pair $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + 2\text{KCl} \rightleftharpoons \text{K}_2\text{SO}_4 + 2\text{NH}_4\text{Cl}$ in water and in ammonia – water at 25 °C. In: *J. Am. Chem. Soc.* 59 (1937), S. 2094–2098
- [Hill 1990] HILL, P. G.: A unified fundamental equation for the thermodynamic properties of H₂O. In: *J. Phys. Chem. Ref. Data* 19 (1990), S. 1233–1274
- [Hoffmann et al. 2007] HOFFMANN, B. ; MOEBUS, S. ; MÖHLENKAMP, S. ; STANG, A. ; LEHMANN, N. ; DRAGANO, N. ; SCHMERMUND, A. ; MEMMESHEIMER, M. ; MANN, K. ; ERBEL, R. ; JÖCKEL, K. H.: Residential exposure to traffic is associated with coronary atherosclerosis. In: *Circulation* 116 (2007), S. 489–496. <http://dx.doi.org/10.1161/CIRCULATIONAHA.107.693622>. – DOI 10.1161/CIRCULATIONAHA.107.693622
- [Hoffmann et al. 2006] HOFFMANN, B. ; MOEBUS, S. ; STANG, A. ; BECK, E. M. ; DRAGANO, N. ; MÖHLENKAMP, S. ; SCHMERMUND, A. ; MEMMESHEIMER, M. ; MANN, K. ; ERBEL, R. ; JÖCKEL, K. H.: Residence close to high traffic and prevalence of coronary heart disease. In: *Eur. Heart J.* 27 (2006), S. 2696–2702

- [Holmberg 1968] HOLMBERG, K. E.: *Phase Diagrams of Some Sodium and Potassium Salts in Light and Heavy Water*. Stockholm, Schweden : Aktiebolaget Atomenergi, 1968
- [Holmes und Mesmer 1986] HOLMES, H. F. ; MESMER, R. E.: Isopiestic studies of aqueous solutions at elevated temperatures. VIII. The alkali-metal sulfates. In: *J. Chem. Thermodyn.* 18 (1986), S. 263–275
- [Holmes und Mesmer 1993] HOLMES, H. F. ; MESMER, R. E.: Isopiestic studies of $\text{NaHSO}_4(\text{aq})$ at elevated temperatures. Thermodynamic properties. In: *J. Chem. Thermodyn.* 25 (1993), S. 99–110
- [Holmes und Mesmer 1994] HOLMES, H. F. ; MESMER, R. E.: An isopiestic study of $\{(1-y)\text{NaHSO}_4 + y\text{Na}_2\text{SO}_4\}(\text{aq})$ at elevated temperatures. In: *J. Chem. Thermodyn.* 26 (1994), S. 581–594
- [Hood und Reilly 1957] HOOD, G. C. ; REILLY, C. A.: Ionization of strong electrolytes. V. Proton magnetic resonance in sulfuric acid. In: *J. Chem. Phys.* 27 (1957), S. 1126–1128
- [Hornung und Giauque 1955a] HORNUNG, E. W. ; GIAUQUE, W. F.: The heat capacities and entropies of sulfuric acid tri- and tetrahydrates. In: *J. Am. Chem. Soc.* 77 (1955), S. 2983–2987
- [Hornung und Giauque 1956] HORNUNG, E. W. ; GIAUQUE, W. F.: The low temperature heat capacity and entropy of sulfuric acid hemihexahydrate. Some observations on sulfuric acid "octahydrate". In: *J. Am. Chem. Soc.* 78 (1956), S. 5747–5751
- [Hornung und Giauque 1955b] HORNUNG, W. ; GIAUQUE, W. F.: The vapor pressure of water over aqueous sulfuric acid at 25 °C. In: *J. Am. Chem. Soc.* 77 (1955), S. 2744–2746
- [Hovey und Hepler 1990] HOVEY, J. K. ; HEPLER, L. G.: Thermodynamics of sulfuric acid: Apparent molar heat capacities and volumes of aqueous HSO_4^- from 10–55 °C and calculation of the second dissociation constant to 350 °C. In: *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 86 (1990), S. 2831–2839
- [Hovey et al. 1988] HOVEY, J. K. ; HEPLER, L. G. ; TREMAINE, P. R.: Apparent molar heat capacities and volumes of aqueous HClO_4 , HNO_3 , $(\text{CH}_3)_4\text{OH}$, and K_2SO_4 at 298.15 K. In: *Thermochim. Acta* 126 (1988), S. 245–253

- [Hovey et al. 1993] HOVEY, J. K. ; PITZER, K. S. ; RARD, J. A.: Thermodynamics of $\text{Na}_2\text{SO}_4(\text{aq})$ at temperatures T from 273 K to 373 K and of $\{(1-y)\text{H}_2\text{SO}_4+y\text{Na}_2\text{SO}_4\}(\text{aq})$ at $T = 298.15$ K. In: *J. Chem. Thermodyn.* 25 (1993), S. 173–192
- [Hsu et al. 2007] HSU, S.-C. ; LIU, S. C. ; KAO, S.-J. ; JENG, W.-L. ; HUANG, Y.-T. ; TSENG, C.-M. ; TSAI, F. ; TU, J.-Y. ; YANG, Y.: Water-soluble species in the marine aerosol from the northern South China Sea: High chloride depletion related to air pollution. In: *J. Geophys. Res.* 112 (2007), Nr. D19304. <http://dx.doi.org/10.1029/2007JD008844>. – DOI 10.1029/2007JD008844
- [Hubert et al. 1995] HUBERT, N. ; BOUROUKBA, M. ; SCHUFFENECKER, L.: Aqueous solution of sodium sulfate. Determination of the dissolution enthalpy at 25, 27.5 and 45 °C. In: *Thermochim. Acta* 259 (1995), S. 41–48
- [Hubert et al. 1997] HUBERT, N. ; SOLIMANDO, R. ; BOURDET, J. B. ; SCHUFFENECKER, L.: Solutions aqueuses d'électrolytes. Détermination des paramètres du modèle de Pitzer à partir de mesures calorimétriques. Cas du système $\{\text{H}_2\text{O} - \text{Na}_2\text{SO}_4\}$. In: *Entropie* 202 (1997), S. 76–79
- [Hubert et al. 1996] HUBERT, N. ; SOLIMANDO, R. ; PERE, A. ; SCHUFFENECKER, L.: Dissolution enthalpy of NaCl in water at 25 °C, 45 °C and 60 °C. Determination of the Pitzer's parameters of the $\{\text{H}_2\text{O}-\text{NaCl}\}$ system and the molar dissolution enthalpy at infinite dilution of NaCl in water between 25 °C and 100 °C. In: *Thermochim. Acta* 294 (1996), S. 157–163
- [Humphries et al. 1968] HUMPHRIES, W. T. ; KOHRT, C. F. ; PATTERSON, C. S.: Osmotic properties of some aqueous electrolytes at 60 °C. In: *J. Chem. Eng. Data* 13 (1968), S. 327–330
- [Indelli 1953] INDELLI, A.: Misure crioscopiche sulle soluzioni acquose dei solfati di litio, sodio e potassio. In: *Ric. Sci.* 23 (1953), S. 2258–2266
- [Jacobson 1997] JACOBSON, M. Z.: Numerical techniques to solve condensational and dissolutional growth equations when growth is coupled to reversible aqueous reactions. In: *Aerosol Sci. Technol.* 27 (1997), S. 491–498
- [Jacobson 1999] JACOBSON, M. Z.: Studying the effects of calcium and magnesium on size-distributed nitrate and ammonium with EQUISOLV II. In: *Atmos. Environ.* 33 (1999), S. 3635–3649

- [Jänecke und Rahlfs 1930] JÄNECKE, E. ; RAHLFS, E.: Über das System $\text{NH}_4\text{NO}_3\text{-H}_2\text{O}$. In: *Z. Anorg. Allg. Chem.* 192 (1930), S. 237–244
- [Ji et al. 2001] JI, X. ; LU, X. ; LI, S. ; ZHANG, L. ; WANG, Y. ; SHI, J.: Determination of the activity coefficients of NaCl in the system NaCl– $\text{NH}_4\text{Cl-H}_2\text{O}$. In: *J. Solution Chem.* 30 (2001), S. 463–473
- [Ji et al. 2000a] JI, X. ; LU, X. ; LI, S. ; ZHANG, L. ; WANG, Y. ; SHI, J. ; LU, B. C. Y.: Activity coefficients of HCl in the HCl + $\text{NH}_4\text{Cl} + \text{H}_2\text{O}$ system at 298.15 and 313.15 K. In: *J. Chem. Eng. Data* 45 (2000), S. 29–33
- [Ji et al. 2000b] JI, X. ; LU, X. ; ZHANG, L. ; BAO, N. ; Y. WANG ; SHI, J. ; LU, B. C. Y.: A further study of solid–liquid equilibrium for the NaCl– $\text{NH}_4\text{Cl-H}_2\text{O}$ system. In: *Chem. Eng. Sci.* 55 (2000), S. 4993–5001
- [Jiang 1996] JIANG, C.: Activity coefficients of hydrochloric acid in concentrated electrolyte solutions. 1. HCl + NaCl + H_2O , HCl + LiCl + H_2O , and HCl + $\text{BaCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$ at 298.15 K. In: *J. Chem. Eng. Data* 41 (1996), S. 113–116
- [John et al. 1990] JOHN, W. ; WALL, S. M. ; ONDO, J. L. ; WINKLMAYR, W.: Modes in the size distributions of atmospheric inorganic aerosol. In: *Atmos. Environ. A, Gen. Top. (UK)* 24 (1990), S. 2349–2359
- [Jones 1951] JONES, F. R.: An accurate method for the determination of aqueous vapour pressure: The equilibrium humidities of solutions of sulphuric acid. In: *J. Atmos. Chem.* 1 (1951), S. 144–152
- [Kangro und Groeneveld 1962] KANGRO, W. ; GROENEVELD, A.: Konzentrierte wässrige Lösungen, I. In: *Z. Phys. Chem. Neue Folge* 32 (1962), S. 110–126
- [Khrenova et al. 1970a] KHRENOVA, T. L. ; AKHUMOV, E. I. ; ZHILINA, L. P.: Entropy characteristics of supersaturated two–component aqueous solutions of sodium and potassium nitrates at 25 °C. In: *J. Appl. Chem. USSR* 43 (1970), S. 2119–2121
- [Khrenova et al. 1970b] KHRENOVA, T. L. ; AKHUMOV, E. I. ; ZHILINA, L. P.: Heats of crystallization of salts from supersaturated solutions of sodium nitrate and potassium nitrate in water at 18 and 25 °C. In: *J. Appl. Chem. USSR* 43 (1970), S. 1862–1863

- [Kirgintsev und Luk'yanov 1963] KIRGINTSEV, A. N. ; LUK'YANOV, A. V.: Isopiestic investigation of ternary solutions. I. In: *Russ. J. Phys. Chem.* 37 (1963), S. 1501–1502
- [Kirgintsev und Luk'yanov 1964] KIRGINTSEV, A. N. ; LUK'YANOV, A. V.: Isopiestic investigation of ternary solutions. II. Sodium chloride – sodium nitrate – water, sodium chloride – sodium bromide – water, and ammonium chloride – ammonium bromide – water. In: *Russ. J. Phys. Chem.* 38 (1964), S. 867–869
- [Kirgintsev und Luk'yanov 1965] KIRGINTSEV, A. N. ; LUK'YANOV, A. V.: Isopiestic investigation of ternary solutions. VI. Aqueous ternary solutions containing sodium nitrate with the nitrates of lithium, potassium, ammonium, rubidium and caesium respectively. In: *Russ. J. Phys. Chem.* 39 (1965), S. 653–655
- [Klein und Svanberg 1920] KLEIN, O. ; SVANBERG, O.: Gefrierpunkte binärer wässriger Lösungen von Elektrolyten. In: *Medd. Nobelinst.* 4 (1920), S. 1–13
- [Klotz und Rosenberg 1972] KLOTZ, I. M. ; ROSENBERG, R. M.: *Chemical Thermodynamics. Basic Theory and Methods.* 3. Auflage. Menlo Park, CA : W. A. Benjamin, Inc., 1972
- [Knopf et al. 2003] KNOPF, D. A. ; LUO, B. P. ; KRIEGER, U. K. ; KOOP, T.: Thermodynamic dissociation constant of the bisulfate ion from Raman and ion interaction modeling studies of aqueous sulfuric acid at low temperatures. In: *J. Phys. Chem. A* 107 (2003), S. 4322–4332
- [Kol'ba et al. 1980] KOL'BA, V. I. ; ZHIKHAREV, M. I. ; SUKHANOV, L. P.: The $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4 - \text{NaNO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ system at 50 ° and 75 °C. In: *Russ. J. Inorg. Chem.* 25 (1980), S. 1583–1584
- [Korin und Soifer 1996] KORIN, E. ; SOIFER, L.: Phase diagram for the system $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{NaNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ in the temperature range 20 °C to 40 °C. In: *J. Chem. Eng. Data* 41 (1996), S. 885–887
- [Kunzler und Giauque 1952a] KUNZLER, J. E. ; GIAUQUE, W. F.: Aqueous sulfuric acid. Heat capacity. Partial specific heat content of water at 25 and -20°. In: *J. Am. Chem. Soc.* 74 (1952), S. 3472–3476
- [Kunzler und Giauque 1952b] KUNZLER, J. E. ; GIAUQUE, W. F.: The freezing point curves of concentrated aqueous sulfuric acid. In: *J. Am. Chem. Soc.* 74 (1952), S. 5271–5274

- [Kunzler und Giauque 1952c] KUNZLER, J. E. ; GIAUQUE, W. F.: The heat capacity and entropy of sulfuric acid trihydrate glass and crystals from 15 to 300 K. In: *J. Am. Chem. Soc.* 74 (1952), S. 797–800
- [Kurnakov und Nikolajew 1927] KURNAKOV, N. S. ; NIKOLAJEW, W. J.: Singuläre Falte des Natriumnitrats. In: *Z. Phys. Chem. (Leipzig)* 130 (1927), S. 193–204
- [Kurnakov und Ravitch 1933] KURNAKOV, N. S. ; RAVITCH, M. I.: ТРОЙНАЯ СИСТЕМА АММИАК–АЭОТНЫЙ АНГИДРИД–ВОДА. In: *Izv. Inst. Fiz.–Khim. Anal.* 6 (1933), S. 169–184
- [Kusik und Meissner 1978] KUSIK, C. L. ; MEISSNER, H. P.: Electrolyte activity coefficients in inorganic processing. In: *AIChE J. Symp. Ser.* 173 (1978), S. 14–20
- [Lange et al. 1933] LANGE, E. ; MONHEIM, J. ; ROBINSON, A. L.: The heats of dilution of aqueous solutions of zinc, cadmium and copper sulfates and sulfuric acid at 25°. In: *J. Am. Chem. Soc.* 55 (1933), S. 4733–4744
- [Lange und Robinson 1930] LANGE, E. ; ROBINSON, A. L.: Verdünnungswärmen von NaNO_3 , NaClO_3 , NaBrO_3 und NaJO_3 in großer Verdünnung bei 25,0°C. In: *Z. Phys. Chem. (Leipzig)*, A 148 (1930), S. 97–111
- [Lange und Streeck 1931] LANGE, E. ; STREECK, H.: Verdünnungswärmen einiger 2–1–wertiger bzw. 1–2–wertiger Salze in großer Verdünnung bei 25°C. II. $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, Li_2SO_4 , Na_2SO_4 , K_2SO_4 , Rb_2SO_4 , Cs_2SO_4 , einschließlich einiger neuerer Messungen am MgSO_4 und CaSO_4 . In: *Z. Phys. Chem. (Leipzig)*, A 157 (1931), S. 1–31
- [Lanier 1965] LANIER, R. D.: Activity coefficients of sodium chloride in aqueous three–component solutions by cation–sensitive glass electrodes. In: *J. Phys. Chem.* 69 (1965), S. 3992–3998
- [Larson et al. 1982] LARSON, J. W. ; ZEEB, K. G. ; HEPLER, L. G.: Heat capacities and volumes of dissociation of phosphoric acid (1st, 2nd, and 3rd), bicarbonate ion, and bisulfate ion in aqueous solution. In: *Can. J. Chem.* 60 (1982), S. 2141–2150
- [Leung und Millero 1975] LEUNG, W. H. ; MILLERO, F. J.: The enthalpy of formation of magnesium sulfate ion pairs. In: *J. Solution Chem.* 4 (1975), S. 145–159

- [Liang und Chan 1997] LIANG, Z. ; CHAN, C. K.: A fast technique for measuring water activity of atmospheric aerosols. In: *Aerosol Sci. Technol.* 26 (1997), S. 255–268
- [Lietzke et al. 1965] LIETZKE, M. H. ; HUPF, H. B. ; STOUGHTON, R. W.: Electromotive force studies in aqueous solutions at elevated temperatures. VI. The thermodynamic properties of HCl–NaCl mixtures. In: *J. Phys. Chem.* 69 (1965), S. 2395–2399
- [Likke und Bromley 1973] LIKKE, S. ; BROMLEY, L. A.: Heat capacities of aqueous NaCl, KCl, MgCl₂, MgSO₄, and Na₂SO₄ solutions between 60 ° and 200 °C. In: *J. Chem. Eng. Data* 18 (1973), S. 189–195
- [Lindstrom und Wirth 1969] LINDSTROM, R. E. ; WIRTH, H. E.: Estimation of the bisulfate ion dissociation in solutions of sulfuric acid and sodium bisulfate. In: *J. Phys. Chem.* 73 (1969), S. 218–223
- [Lohmann und Feichter 2005] LOHMANN, U. ; FEICHTER, J.: Global indirect aerosol effects: A review. In: *Atmos. Chem. Phys.* 5 (2005), S. 715–737
- [Lund Myhre et al. 2003] LUND MYHRE, C. E. ; CHRISTENSEN, D. H. ; NICOLAISEN, F. M. ; NIELSEN, C. J.: Spectroscopic study of aqueous H₂SO₄ at different temperatures and compositions: Variations in dissociation and optical properties. In: *J. Phys. Chem. A* 107 (2003), S. 1979–1991
- [Luo et al. 1994] LUO, B. P. ; PETER, T. ; CRUTZEN, P.: Freezing of stratospheric aerosol droplets. In: *Geophys. Res. Lett.* 21 (1994), S. 1447–1450
- [Macaskill et al. 1977] MACASKILL, J. B. ; ROBINSON, R. A. ; BATES, R. G.: Activity coefficient of hydrochloric acid in aqueous solutions of sodium chloride. In: *J. Solution Chem.* 6 (1977), S. 385–392
- [MacDougall und Blumer 1933] MACDOUGALL, F. H. ; BLUMER, D. R.: The activity of each component in aqueous solutions of sulfuric acid and acetic acid. In: *J. Am. Chem. Soc.* 55 (1933), S. 2236–2249
- [Maeda et al. 1993] MAEDA, M. ; FURUHASHI, H. ; IKAMI, J.: Evaluation of dissociation constants of ammonium ions in aqueous ammonium chloride and potassium chloride solutions and of pertinent higher-order parameters according to the Pitzer approach. In: *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 89 (1993), S. 3371–3374

- [Maeda et al. 1989] MAEDA, M. ; HISADA, O. ; ITO, K. ; KINJO, Y.: Application of Pitzer's equations to dissociation constants of ammonium ion in lithium chloride – sodium chloride mixtures. In: *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 85 (1989), S. 2555–2562
- [Maeda und Iwata 1997] MAEDA, M. ; IWATA, T.: Dissociation constants of ammonium ion and activity coefficients of ammonia in aqueous ammonium sulfate solutions. In: *J. Chem. Eng. Data* 42 (1997), S. 1216–1218
- [Maeda und Kato 1995] MAEDA, M. ; KATO, K.: Dissociation constants of ammonium ion and activity coefficients of ammonia in ammonium nitrate solutions. In: *J. Chem. Eng. Data* 40 (1995), S. 253–256
- [Magalhães et al. 2002] MAGALHÃES, M. C. F. ; KÖNIGSBERGER, E. ; MAY, P. M. ; HEFTER, G.: Heat capacities of concentrated aqueous solutions of sodium sulfate, sodium carbonate, and sodium hydroxide at 25 °C. In: *J. Chem. Eng. Data* 47 (2002), S. 590–598
- [Manohar und Ananthaswamy 1988] MANOHAR, S. ; ANANTHASWAMY, J.: Thermodynamics of electrolyte solutions: Activity coefficients of the ternary system: NaCl+NaNO₃+H₂O at 25 °C. In: *J. Electrochem. Soc. India* 37 (1988), S. 299–302
- [Marcos-Arroyo et al. 1996] MARCOS-ARROYO, M. ; ; KHOSHKBARCHI, M. K. ; VERA, J. H.: Activity coefficients of sodium, potassium, and nitrate ions in aqueous solutions of NaNO₃, KNO₃, and NaNO₃ + KNO₃ at 25 °C. In: *J. Solution Chem.* 25 (1996), S. 983–1000
- [Marliacy et al. 2002] MARLIACY, P. ; BOURDET, J. B. ; SCHUFFENECKER, L. ; SOLIMANDO, R.: Dissolution enthalpy of anhydrous sodium sulfate in water: Experimental measurements and treatment with the electrolyte-NRTL model. In: *J. Chem. Thermodyn.* 34 (2002), S. 579–591
- [Marliacy et al. 2003] MARLIACY, P. ; SCHUFFENECKER, L. ; SOLIMANDO, R.: Vapor pressure and dissolution enthalpy measurements in ternary {H₂O + NaCl + Na₂SO₄} system between 298 K and 363 K. In: *J. Chem. Eng. Data* 48 (2003), S. 241–248
- [Marti et al. 1997] MARTI, J. J. ; JEFFERSON, A. ; CAI, X. P. ; RICHERT, C. ; MCMURRY, P. H. ; EISELE, F.: H₂SO₄ vapor pressure of sulfuric acid and ammonium sulfate solutions. In: *J. Geophys. Res.* 102 (1997), Nr. D3, S. 3725–3735

- [Massink 1917] MASSINK, A.: Doppelsalzbildung zwischen Nitraten und Sulfaten in wässriger Lösung. In: *Z. Phys. Chem. (Leipzig)* 92 (1917), S. 351–380
- [Massucci et al. 1996] MASSUCCI, M. ; CLEGG, S. L. ; BRIMBLECOMBE, P.: Equilibrium vapor pressure of H₂O above aqueous H₂SO₄ at low temperature. In: *J. Chem. Eng. Data* 41 (1996), S. 765–778
- [Massucci et al. 1999] MASSUCCI, M. ; CLEGG, S. L. ; BRIMBLECOMBE, P.: Equilibrium partial pressures, thermodynamic properties of aqueous and solid phases, and Cl₂ production from aqueous HCl and HNO₃ and their mixtures. In: *J. Phys. Chem. A* 103 (1999), S. 4209–4226
- [Mayrath und Wood 1983] MAYRATH, J. E. ; WOOD, R. H.: Enthalpy of dilution of aqueous solutions of Na₂SO₄, K₂SO₄, and MgSO₄ at 373.15 and 423.65 and MgCl₂ at 373.15, 423.65, and 472.95 K. In: *J. Chem. Eng. Data* 28 (1983), S. 56–59
- [Meissner und Peppas 1972] MEISSNER, H. P. ; PEPPAS, N. A.: Activity coefficients – aqueous solutions of polybasic acids and their salts. In: *AIChE J.* 19 (1972), S. 806–809
- [Memmesheimer et al. 2004] MEMMESHEIMER, M. ; FRIESE, E. ; EBEL, A. ; JAKOBS, H. J. ; FELDMANN, H. ; KESSLER, C. ; PIEKORZ, G.: Long-term simulations of particulate matter in Europe on different scales using sequential nesting of a regional model. In: *Int. J. of Environment and Pollution* 22 (2004), S. 108–132
- [Meng et al. 1995] MENG, Z. ; SEINFELD, J. H. ; SAXENA, P. ; KIM, Y. P.: Atmospheric gas–aerosol equilibrium: IV. Thermodynamics of carbonates. In: *Aerosol Sci. Technol.* 23 (1995), S. 131–154
- [Mishchenko und Ponomareva 1956] MISHCHENKO, K. P. ; PONOMAREVA, A. M.: Thermochemical study of aqueous solutions of electrolytes. IV. Thermochemistry of aqueous ammonium chloride solutions. In: *J. Gen. Chem. USSR* 26 (1956), S. 1465–1479
- [Mishchenko und Shpigel' 1967] MISHCHENKO, K. P. ; SHPIGEL', L. P.: ТЕРМОХИМИЯ РАСТВОРОВ ЭЛЕКТРОЛИТОВ. VII. ВОДНЫЕ РАСТВОРЫ KNO₃ И NaNO₃ ПРИ РАЭЛИЧНЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ. In: *Zh. Obshch. Khim.* 37 (1967), S. 2145–2150

- [Mock et al. 1986] MOCK, B. ; EVANS, L. B. ; CHEN, C.-C.: Thermodynamic representation of phase-equilibria of mixed-solvent electrolyte systems. In: *AIChE J.* 32 (1986), S. 1655–1664
- [Moore et al. 1972] MOORE, J. T. ; HUMPHRIES, W. T. ; PATTERSON, C. S.: Isopiestic studies of some aqueous electrolyte solutions at 80 °C. In: *J. Chem. Eng. Data* 17 (1972), S. 180–182
- [Mounir et al. 2002] MOUNIR, A. ; EL GUENDOUI, M. ; DINANE, A.: Thermodynamic properties of $\{(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4(\text{aq}) + \text{Li}_2\text{SO}_4(\text{aq})\}$ and $\{(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4(\text{aq}) + \text{Na}_2\text{SO}_4(\text{aq})\}$ at a temperature of 298.15 K. In: *J. Chem. Thermodyn.* 34 (2002), S. 1329–1339
- [Mozurkewich 1993] MOZURKEWICH, M.: Dissociation constant of ammonium nitrate and its dependence on temperature, relative humidity and particle size. In: *Atmos. Environ. A, Gen. Top. (UK)* 27 (1993), S. 261–270
- [Murphy und Koop 2005] MURPHY, D. M. ; KOOP, T.: Review of the vapour pressures of ice and supercooled water for atmospheric applications. In: *Q. J. R. Meteorol. Soc.* 131 (2005), S. 1539–1565
- [Naudé 1928] NAUDÉ, S. M.: Über die Verdünnungswärme schwach konzentrierter Lösungen. In: *Z. Phys. Chem. (Leipzig)* 135 (1928), S. 209–236
- [Nieradzik 2005] NIERADZIK, L. P.: *Application of a High Dimensional Model Representation on the MADE of EURAD-CTM*. Köln, Institut für Geophysik und Meteorologie, Universität zu Köln, Diplomarbeit, 2005
- [Olofsson et al. 1978] OLOFSSON, I. V. ; SPITZER, J. J. ; HEPLER, L. G.: Apparent molar heat capacities and volumes of aqueous electrolytes at 25 °C: Na_2SO_4 , K_2SO_4 , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$, $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$, K_2CrO_4 , Na_2MoO_4 , and Na_2WO_4 . In: *Can. J. Chem.* 56 (1978), S. 1871–1873
- [Othmer und Frohlich 1960] OTHMER, D. F. ; FROHLICH, G. J.: Correlating vapor pressures and heats of solution for the ammonium nitrate – water system: An enthalpy–concentration diagram. In: *AIChE J.* 6 (1960), S. 210–214
- [Pabalan und Pitzer 1987] PABALAN, R. T. ; PITZER, K. S.: Thermodynamics of concentrated electrolyte mixtures and the prediction of mineral solubilities to high temperatures for mixtures in the system Na–K–Mg–Cl– SO_4 –OH– H_2O . In: *Geochim. Cosmochim. Acta* 51 (1987), S. 2429–2443

- [Park et al. 1989] PARK, S.-K. ; AWAKURA, Y. ; MAJIMA, H.: Water and solute activities in the aqueous $\text{H}_2\text{SO}_4 - (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ solutions. In: *Metal. Trans. B* 20 (1989), S. 13–20
- [Parker 1965] PARKER, V. B.: *Thermal Properties of Aqueous Uni-valent Electrolytes, Report NSRDS-NBS 2*. Washington, DC : U.S. Govt. Printing Office, 1965
- [Pearce und Hopson 1937] PEARCE, J. N. ; HOPSON, H.: The vapor pressures of aqueous solutions of sodium nitrate and potassium thiocyanate. In: *J. Phys. Chem.* 41 (1937), S. 535–538
- [Peiper und Pitzer 1982] PEIPER, J. P. ; PITZER, K. S.: Thermodynamics of aqueous carbonate solutions including mixtures of sodium carbonate, bicarbonate, and chloride. In: *J. Chem. Thermodyn.* 14 (1982), S. 613–638
- [Pekárek et al. 1990] PEKÁREK, V. ; VACEK, V. ; KOLAŘÍK, S.: The enthalpies of solution and crystallization of sodium nitrate in water at 25 °C. In: *J. Solution Chem.* 19 (1990), S. 555–568
- [Perron et al. 1975] PERRON, G. ; DESNOYERS, J. E. ; MILLERO, F. J.: Apparent molar volumes and heat capacities of some sulfates and carbonates in water at 25 °C. In: *Can. J. Chem.* 53 (1975), S. 1134–1138
- [Petrenko und Pitzer 1997] PETRENKO, S. V. ; PITZER, K. S.: Thermodynamics of aqueous NaOH over the complete composition range and to 523 K and 400 MPa. In: *J. Phys. Chem. B* 101 (1997), S. 3589–3595
- [Petrov und Puchkov 1973] PETROV, G. I. ; PUCHKOV, L. V.: Adiabatic calorimeter for measuring specific heats of liquids in the temperature range for 0 to 100 °C. In: *J. Appl. Chem. USSR* 46 (1973), S. 2373–2375
- [Pierrot et al. 1997] PIERROT, D. ; MILLERO, F. J. ; ROY, L. N. ; ROY, R. N. ; DONESKI, A. ; NIEDERSCHMIDT, J.: The activity coefficients of HCl in HCl– Na_2SO_4 solutions from 0 to 50 °C and ionic strengths up to 6 molal. In: *J. Solution Chem.* 26 (1997), S. 31–45
- [Pilinis und Seinfeld 1987] PILINIS, C. ; SEINFELD, J. H.: Continued development of a general equilibrium model for inorganic multicomponent atmospheric aerosols. In: *Atmos. Environ.* 21 (1987), S. 2453–2466
- [Pitzer 1975] PITZER, K. S.: Thermodynamics of electrolytes. V. Effects of higher-order electrostatic terms. In: *J. Solution Chem.* 4 (1975), S. 249–265

- [Pitzer 1991] PITZER, K. S.: Ion interaction approach: Theory and data correlation. In: PITZER, K. S. (Hrsg.): *Activity Coefficients in Electrolyte Solutions*. 2. Auflage. Boca Raton, FL : CRC Press, 1991, Kapitel 3, S. 75–153
- [Pitzer et al. 1977] PITZER, K. S. ; ROY, R. N. ; SILVESTER, L. F.: Thermodynamics of electrolytes. 7. Sulfuric acid. In: *J. Am. Chem. Soc.* 99 (1977), S. 4930–4936
- [Pitzer und Simonson 1986] PITZER, K. S. ; SIMONSON, J. M.: Thermodynamics of multicomponent, miscible, ionic systems: Theory and equations. In: *J. Phys. Chem.* 90 (1986), S. 3005–3009
- [Plake 1932] PLAKE, E.: Verdünnungswärmen von Lösungen starker Elektrolyte und die Assoziationshypothese von Nernst. In: *Z. Phys. Chem. (Leipzig)*, A 162 (1932), S. 257–280
- [Platford 1968] PLATFORD, R. F.: Isopiestic measurements on the system $\text{H}_2\text{O}-\text{NaCl}-\text{Na}_2\text{SO}_4$ at 25 °C. In: *J. Chem. Eng. Data* 13 (1968), S. 46–48
- [Platford 1973] PLATFORD, R. F.: Osmotic coefficients of aqueous solutions of seven compounds at 0 °C. In: *J. Chem. Eng. Data* 18 (1973), S. 215–217
- [Plekhotkin und Bobrovskaya 1970] PLEKHOTKIN, V. F. ; BOBROVSKAYA, L. P.: The $\text{NaNO}_2-\text{NaOH}-\text{H}_2\text{O}$ and $\text{NaNO}_3-\text{NaOH}-\text{H}_2\text{O}$ systems. In: *Russ. J. Inorg. Chem.* 15 (1970), S. 842–844
- [Poole et al. 1992] POOLE, P. H. ; SCIORTINO, F. ; ESSMANN, U. ; STANLEY, H. E.: Phase behaviour of metastable water. In: *Nature* 360 (1992), S. 324–328
- [Poole et al. 1994] POOLE, P. H. ; SCIORTINO, F. ; GRANDE, T. ; STANLEY, H. E. ; ANGELL, C. A.: Effect of hydrogen bonds on the thermodynamic behavior of liquid water. In: *Phys. Rev. Lett.* 73 (1994), S. 1632–1635
- [Prausnitz 1969] PRAUSNITZ, J. M.: *Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria*. Englewood Cliffs, NJ : Prentice-Hall, 1969
- [Prideux 1920] PRIDEUX, E. B. R.: The deliquescence and drying of ammonium and alkali nitrates and a theory of the absorption of water vapor by mixed salts. In: *J. Soc. Chem. Ind.* 39 (1920), S. 182–237

- [Puchkov et al. 1973] PUCHKOV, L. V. ; MATVEEVA, R. P. ; BARANOVA, T. L.: Specific heats of aqueous solutions of sodium and potassium nitrates at temperatures in the range 25–340 °C. In: *J. Appl. Chem. USSR* 46 (1973), S. 460–462
- [Putaud et al. 2004] PUTAUD, J. P. ; RAES, F. ; DINGENEN, R. V. ; BRÜGGEMANN, E. ; FACCHINI, M.-C. ; DECESARI, S. ; FUZZI, S. ; GEHRIG, R. ; HÜGLIN, C. ; LAJ, P. ; LORBEER, G. ; MAENHAUT, W. ; MIHALOPOULOS, N. ; MÜLLER, K. ; QUEROL, X. ; RODRIGUEZ, S. ; SCHNEIDER, J. ; SPINDLER, G. ; BRINK, H. ten ; TØRSETH, K. ; WIEDENSOHLER, A.: A European aerosol phenomenology – 2: Chemical characteristics of particulate matter at kerbside, urban, rural and background sites in Europe. In: *Atmos. Environ.* 38 (2004), S. 2579–2595
- [Rabinovich und Titov 1975] RABINOVICH, V. A. ; TITOV, V. E.: Real activity coefficients of individual ions in aqueous solutions of electrolytes. In: *Sov. Electrochem.* 13 (1975), S. 261–263
- [Randall und Cushman 1918] RANDALL, M. ; CUSHMAN, O. E.: The free energy of dilution of sulfuric acid. In: *J. Am. Chem. Soc.* 40 (1918), S. 393–397
- [Randall und Langford 1927] RANDALL, M. ; LANGFORD, C. T.: The activity coefficient of sulfuric acid in aqueous solutions with sodium sulfate at 25 °C. In: *J. Am. Chem. Soc.* 49 (1927), S. 1445–1450
- [Randall und Rossini 1929] RANDALL, M. ; ROSSINI, F. D.: Heat capacities in aqueous salt solutions. In: *J. Am. Chem. Soc.* 51 (1929), S. 323–345
- [Randall und Scott 1927] RANDALL, M. ; SCOTT, G. N.: The freezing point and activity coefficient of aqueous barium nitrate, sodium sulfate, and sulfuric acid. In: *J. Am. Chem. Soc.* 49 (1927), S. 647–656
- [Randall und Taylor 1941] RANDALL, M. ; TAYLOR, M. D.: Heat capacity and density of aqueous solutions of potassium iodate, potassium acid sulfate, iodic acid, and sulfuric acid at 25 °C. In: *J. Phys. Chem.* 45 (1941), S. 959–967
- [Rard 1983] RARD, J. A.: Isopiestic determination of the osmotic coefficients of aqueous H₂SO₄ at 25 °C. In: *J. Chem. Eng. Data* 28 (1983), S. 384–387
- [Rard 1989] RARD, J. A.: Isopiestic determination of the osmotic and activity coefficients of {(1-y)H₂SO₄ + yNa₂SO₄} (aq) at 298.15 K. I. Results for y=0.5 (NaHSO₄) and y=0.55595, 0.70189, and 0.84920. In: *J. Chem. Thermodyn.* 21 (1989), S. 539–560

- [Rard 1992] RARD, J. A.: Isopiestic determination of the osmotic and activity coefficients of $\{(1-y)\text{H}_2\text{SO}_4 + y\text{Na}_2\text{SO}_4\}(\text{aq})$ at 298.15 K. II. Results for $y = (0.12471, 0.24962, \text{ and } 0.37439)$. In: *J. Chem. Thermodyn.* 24 (1992), S. 45–66
- [Rard 1996] RARD, J. A.: Isopiestic determination of the osmotic coefficients of $\text{Lu}_2(\text{SO}_4)_3(\text{aq})$ and $\text{H}_2\text{SO}_4(\text{aq})$ at the temperature $T=298.15\text{ K}$, and review and revision of the thermodynamic properties of $\text{Lu}_2(\text{SO}_4)_3(\text{aq})$ and $\text{Lu}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}(\text{cr})$. In: *J. Chem. Thermodyn.* 28 (1996), S. 83–110
- [Rard und Clegg 1997] RARD, J. A. ; CLEGG, S. L.: Critical evaluation of the thermodynamic properties of aqueous Calcium Chloride. 1. Osmotic and activity coefficients of 0–10,77 mol kg^{-1} aqueous calcium chloride solutions at 298,15 K and correlation with extended Pitzer ion–interaction models. In: *J. Chem. Eng. Data* 42 (1997), S. 819–849
- [Rard et al. 2000] RARD, J. A. ; CLEGG, S. L. ; PALMER, D. A.: Isopiestic determination of the osmotic coefficients of $\text{Na}_2\text{SO}_4(\text{aq})$ at 25 and 50 °C, and representation with ion–interaction (Pitzer) and mole fraction thermodynamic models. In: *J. Solution Chem.* 29 (2000), S. 1–49
- [Rard et al. 2003] RARD, J. A. ; CLEGG, S. L. ; PLATFORD, R. F.: Thermodynamics of $\{z\text{NaCl} + (1-z)\text{Na}_2\text{SO}_4\}(\text{aq})$ from $T=278.15\text{ K}$ to $T=318.15\text{ K}$, and representation with an extended ion–interaction (Pitzer) model. In: *J. Chem. Thermodyn.* 35 (2003), S. 967–1008
- [Rard und Miller 1981a] RARD, J. A. ; MILLER, D. G.: Isopiestic determination of the osmotic coefficients of aqueous MgCl_2 solutions at 25 °C. In: *J. Chem. Eng. Data* 26 (1981), S. 38–43
- [Rard und Miller 1981b] RARD, J. A. ; MILLER, D. G.: Isopiestic determination of the osmotic coefficients of aqueous Na_2SO_4 , MgSO_4 , and $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{--MgSO}_4$ at 25 °C. In: *J. Chem. Eng. Data* 26 (1981), S. 33–38
- [Rard und Platford 1991] RARD, J. A. ; PLATFORD, R. F.: Experimental methods: Isopiestic. In: PITZER, K. S. (Hrsg.): *Activity Coefficients in Electrolyte Solutions*. 2. Auflage. Boca Raton, FL : CRC Press, 1991, Kapitel 5, S. 209–277
- [Rebelo et al. 1998] REBELO, L. P. N. ; DEBENEDETTI, P. G. ; SASTRY, S.: Singularity–free interpretation of the thermodynamics of supercooled water. II. Thermal and volumetric behaviour. In: *J. Chem. Phys.* 109 (1998), S. 626–633

- [Reilly et al. 1971] REILLY, P. J. ; WOOD, R. H. ; ROBINSON, R. A.: Prediction of osmotic and activity coefficients in mixed-electrolyte solutions. In: *J. Phys. Chem.* 75 (1971), S. 1305–1315
- [Reinders 1915] REINDERS, W.: Die reziproken Salzpaare $\text{KCl} + \text{NaNO}_3 \rightleftharpoons \text{KNO}_3 + \text{NaCl}$ und die Bereitung von Konversionssalpeter. In: *Z. Anorg. Allg. Chem.* 93 (1915), S. 202–212
- [Renon und Prausnitz 1968] RENON, H. ; PRAUSNITZ, J. M.: Local compositions in thermodynamic excess functions for liquid mixtures. In: *AIChE J.* 14 (1968), S. 135–144
- [Richtlinie 1999] COUNCIL DIRECTIVE 1999/30/EC of 22 April 1999 relating to limit values for sulphur dioxide, nitrogen dioxide and oxides of nitrogen, particulate matter and lead in ambient air. In: *Official Journal of the European Communities* (1999), Nr. L 163/41
- [Robinson 1935] ROBINSON, R. A.: The activity coefficients of alkali nitrates, acetates and p-toluenesulfonates in aqueous solution from vapor pressure measurements. In: *J. Am. Chem. Soc.* 57 (1935), S. 1165–1168
- [Robinson 1939] ROBINSON, R. A.: The activity coefficients of sulphuric acid and lanthanum chloride in aqueous solution at 25 °C. In: *Trans. Faraday Soc.* 35 (1939), S. 1229–1233
- [Robinson 1945] ROBINSON, R. A.: The vapour pressures of solutions of potassium, and sodium chloride. In: *Trans. R. Soc. N.Z.* 75 (1945), S. 203–217
- [Robinson et al. 1972] ROBINSON, R. A. ; PLATFORD, R. F. ; CHILDS, C. W.: Thermodynamics of aqueous mixtures of sodium chloride, potassium chloride, sodium sulfate, and potassium sulfate at 25 °C. In: *J. Solution Chem.* 1 (1972), S. 167–172
- [Robinson et al. 1974] ROBINSON, R. A. ; ROY, R. N. ; BATES, R. G.: The system $\text{H}_2\text{O}-\text{HCl}-\text{NH}_4\text{Cl}$ at 25 °C: A study of Harned's rule. In: *J. Solution Chem.* 3 (1974), S. 837–846
- [Robinson und Stokes 1965] ROBINSON, R. A. ; STOKES, R. H.: *Electrolyte Solutions*. London : Butterworth, 1965
- [Rodebush 1918] RODEBUSH, W. H.: The freezing points of concentrated solutions and the free energy of solution of salts. In: *J. Am. Chem. Soc.* 40 (1918), S. 1204–1213

- [Rogers und Pitzer 1981] ROGERS, P. S. Z. ; PITZER, K. S.: High-temperature thermodynamic properties of aqueous sodium sulfate solutions. In: *J. Phys. Chem.* 85 (1981), S. 2886–2895
- [Rondinini et al. 1988] RONDININI, S. ; CAVADORE, A. ; LONGHI, P. ; MUSINI, T.: Redetermination of the standard potential of the mercury(I) sulphate electrode in aqueous solutions at temperatures from 283 to 343 K. In: *J. Chem. Thermodyn.* 20 (1988), S. 711–720
- [Rood et al. 1989] ROOD, M. J. ; SHAW, M. A. ; LARSON, T. V.: Ubiquitous nature of ambient metastable aerosol. In: *Nature* 337 (1989), S. 537–539
- [Roux et al. 1978] ROUX, A. ; MUSBALLY, G. M. ; PERRON, G. ; DENOYERS, J.: Apparent molal heat capacities and volumes of aqueous electrolytes at 25 °C: NaClO₃, NaClO₄, NaNO₃, NaBrO₃, NaIO₃, KClO₃, KBrO₃, KIO₃, NH₄NO₃, NH₄Cl, and NH₄ClO₄. In: *Can. J. Chem.* 56 (1978), S. 24–28
- [Rubin und Giaque 1952] RUBIN, T. R. ; GIAUQUE, W. F.: The heat capacities and entropies of sulfuric acid and its mono- and dihydrates from 15 to 300 K. In: *J. Am. Chem. Soc.* 74 (1952), S. 800–804
- [Rumpf et al. 1997] RUMPF, B. ; WEYRICH, F. ; MAURER, G.: Enthalpy of dilution in aqueous systems of single solutes ammonia, sodium sulfate and ammonium sulfate: Experimental results and modeling. In: *Thermochim. Acta* 303 (1997), S. 77–91
- [Rütten et al. 1998] RÜTTEN, P. ; KIM, S. H. ; ROTH, M.: Measurements of the heats of dilution and description of the system H₂O/H₂SO₄/HCl with a solvation model. In: *Fluid Phase Equilib.* 153 (1998), S. 317–340
- [Saposchnikov 1905] SAPOSCHNIKOV, A.: Über die Eigenschaften der Salpeterschwefelsäuregemische. In: *Z. Phys. Chem. (Leipzig)* 53 (1905), S. 225–234
- [Sarada und Ananthaswamy 1990] SARADA, S. ; ANANTHASWAMY, J.: Thermodynamic properties of electrolyte solutions: EMF study of the system NaCl–Na₂SO₄–H₂O at 25, 35 and 45 °C. In: *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 86 (1990), S. 81–84
- [Saslowsky et al. 1935] SASLAWSKY, A. J. ; ETTINGER, J. L. ; ESEROWA, E. A.: Gemeinsame Löslichkeit der Aluminium-, Natrium-, Kalium- und Eisennitrate im Wasser in Gegenwart von Salpetersäure. In: *Z. Anorg. Allg. Chem.* 225 (1935), S. 303–311

- [Sastry et al. 1996] SASTRY, S. ; DEBENEDETTI, P. G. ; SCIORTINO, F. ; STANLEY, H. E.: Singularity-free interpretation of the thermodynamics of supercooled water. In: *Phys. Rev. E* 53 (1996), S. 6144–6154
- [Saxena et al. 1986] SAXENA, P. ; HUDISCHEWSKYJ, A. B. ; SEIGNEUR, C.: A comparative study of equilibrium approaches to the chemical characterization of secondary aerosols. In: *Atmos. Environ.* 20 (1986), S. 1471–1483
- [Saxena und Peterson 1981] SAXENA, P. ; PETERSON, T. W.: Thermodynamics of multicomponent electrolytic aerosols. In: *J. Colloid Interface Sci.* 79 (1981), S. 496–510
- [Sborgi et al. 1924] SBORGI, U. ; BOVALINI, E. ; MEDICI, M.: Studio della doppia de composizione $(\text{NH}_4)_2\text{B}_4\text{O}_7 + \text{Na}_2\text{SO}_4 \rightleftharpoons \text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ in soluzione acquosa. Parte VI. Ricerche di solubilità nell'intervallo del sale doppio. In: *Gazz. Chim. Ital.* 54 (1924), S. 934–945
- [Scatchard et al. 1938] SCATCHARD, G. ; HAMER, W. J. ; WOOD, S. E.: Isotonic solutions. I. The chemical potential of water in aqueous solutions of sodium chloride, potassium chloride, sulfuric acid, sucrose, urea, and glycerol at 25 °C. In: *J. Am. Chem. Soc.* 60 (1938), S. 3061–3070
- [Scatchard und Jones 1932] SCATCHARD, G. ; JONES, P. T.: The freezing points of aqueous solutions. II. Potassium, sodium and lithium nitrates. In: *J. Am. Chem. Soc.* 54 (1932), S. 2690–2695
- [Scatchard und Prentiss 1932] SCATCHARD, G. ; PRENTISS, S. S.: The freezing points of aqueous solutions. III. Ammonium chloride, bromide, iodide, nitrate and sulfate. In: *J. Am. Chem. Soc.* 54 (1932), S. 2696–2705
- [Schröder 1929] SCHRÖDER, W.: Über das reziproke Salzpaar $\text{MgSO}_4 - \text{Na}_2(\text{NO}_3)_2 - \text{H}_2\text{O}$. II. In: *Z. Anorg. Allg. Chem.* 177 (1929), S. 71–85
- [Schwabe und Ferse 1965] SCHWABE, K. ; FERSE, E.: Untersuchungen an den Ketten: $(\text{Pt}), \text{H}_2 | \text{H}_2\text{O}, \text{HCl}, \text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s}) | \text{Hg}$ und $(\text{Pt}), \text{H}_2 | \text{H}_2\text{O}, \text{H}_2\text{SO}_4, \text{Hg}_2\text{SO}_4(\text{s}) | \text{Hg}$ bei hohen Neutralsalzgehalten. In: *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 69 (1965), S. 383–391
- [Sementschenko und Sawada 1932] SEMENTSCHENKO, WI. ; SAWADA, E.: Studien über Elektrolytgemische. I. Kryoskopie von Elektrolytgemischen. In: *Z. Phys. Chem. (Leipzig), A* 159 (1932), S. 441–453

- [Shankman und Gordon 1939] SHANKMAN, S. ; GORDON, A. R.: The vapor pressure of aqueous solutions of sulfuric acid. In: *J. Am. Chem. Soc.* 61 (1939), S. 2370–2373
- [Sheffer et al. 1939] SHEFFER, H. ; JANIS, A. A. ; FERGUSON, J. B.: The activity of water in sulfuric acid solutions at 25 °C by the isopiestic method. In: *Can. J. Res., Sect. B* 17 (1939), S. 336–340
- [Sherrill und Noyes 1926] SHERRILL, M. S. ; NOYES, A. A.: The inter-ionic attraction theory of ionized solutes VI. The ionization and ionization constants of moderately ionized acids. In: *J. Am. Chem. Soc.* 48 (1926), S. 1861–1873
- [Shibata und Murata 1931] SHIBATA, E. ; MURATA, F.: In: *Nippon Kagaku Kaishi* 51 (1931), S. 639–644
- [Shpigel' und Mishchenko 1967] SHPIGEL', L. P. ; MISHCHENKO, K. P.: Activities and rational activity coefficients of water in potassium nitrate and sodium nitrate solutions at 1, 25, 50, and 75 °C over a wide concentration range. In: *J. Appl. Chem. USSR* 40 (1967), S. 659–661
- [Shrawder und Cowperthwaite 1934] SHRAWDER, J. ; COWPERTHWAITTE, I. A.: The activity coefficients of sulfuric acid at temperatures from 0 to 50°. In: *J. Am. Chem. Soc.* 56 (1934), S. 2340–2345
- [Shul'ts et al. 1962] SHUL'TS, M. M. ; MAKAROV, L. L. ; SU YU-JÊNG: Activity coefficients of NiCl₂ and NH₄Cl in binary and ternary solutions at 25°. In: *Russ. J. Phys. Chem.* 36 (1962), S. 1181–1183
- [Silcock 1979] SILCOCK, H. L.: *Solubilities of Inorganic and Organic Compounds*. Oxford : Pergamon, 1979
- [Smith 1942] SMITH, M. B.: *The Heats of Mixing of Aqueous Solutions of Non-Reacting Strong Electrolytes*, University of Chicago, Chicago, Illinois, Diss., 1942
- [Socolik 1932] SOCOLIK, A. S.: Wärmekapazitäten der wässrigen Lösungen von Schwefelsäure. In: *Z. Phys. Chem. (Leipzig)*, A 158 (1932), S. 305–312
- [Söhnel und Novotný 1985] SÖHNEL, O. ; NOVOTNÝ, P.: *Densities of Aqueous Solutions of Inorganic Substances*. Amsterdam : Elsevier, 1985
- [Solomon 1999] SOLOMON, S.: Stratospheric ozone depletion: A review of concepts and history. In: *Rev. Geophys.* 37 (1999), S. 275–316

- [Sorina et al. 1977] SORINA, G. A. ; KOZLOVSKAYA, G. M. ; TSEKHANSKAYA, Yu. V. ; SHMAKOV, N. G.: The specific heats of ammonium nitrate solutions and the partial specific heats of their components. In: *Russ. J. Phys. Chem.* 51 (1977), S. 1226–1227
- [Spann 1984] SPANN, J. F.: *A Laboratory Study of Single Sulfate Aerosols using an Electrodynamic Balance*, University of Arkansas, Fayetteville, AK, Diss., 1984
- [Speedy 1982] SPEEDY, R. J.: Stability–limit conjecture. An interpretation of the properties of water. In: *J. Phys. Chem.* 86 (1982), S. 982–991
- [Speedy und Angell 1976] SPEEDY, R. J. ; ANGELL, C. A.: Isothermal compressibility of supercooled water and evidence for a thermodynamic singularity at $-45\text{ }^{\circ}\text{C}$. In: *J. Chem. Phys.* 65 (1976), S. 851–858
- [Sphunt 1940] SPHUNT, S. J.: ВЗАИМНАЯ ВОДНАЯ СИСТЕМА МОНОФОСФАТ АММОНИЯ – НИТРАТ НАТРИЯ – ВОДА II. ТРОЙНАЯ СИСТЕМА НИТРАТ НАТРИЯ – МОНОФОСФАТ НАТРИЯ – ВОДА. In: *Zh. Prikl. Khim.* 13 (1940), S. 19–28
- [Srna und Wood 1975] SRNA, R. F. ; WOOD, R. H.: Heats of mixing aqueous electrolytes. XII. The reciprocal salt pair Na^+ , $\text{Mg}^{2+} \parallel \text{Cl}^-$, SO_4^{2-} . In: *J. Phys. Chem.* 79 (1975), S. 1535–1540
- [Staples 1981] STAPLES, B. R.: Activity and osmotic coefficients of aqueous sulfuric acid at 298.15 K. In: *J. Phys. Chem. Ref. Data* 10 (1981), S. 779–798
- [Stokes 1945] STOKES, R. H.: The derivation of water activities from electromotive–force data. In: *J. Am. Chem. Soc.* 67 (1945), S. 1686–1689
- [Stokes 1948] STOKES, R. H.: The vapor pressures of solutions of sodium and potassium bisulfates at $25\text{ }^{\circ}\text{C}$. In: *J. Am. Chem. Soc.* 70 (1948), S. 874–0
- [Stokes 1991] STOKES, R. H.: Thermodynamics of solutions. In: PITZER, K. S. (Hrsg.): *Activity Coefficients in Electrolyte Solutions*. 2. Auflage. Boca Raton, FL : CRC Press, 1991, Kapitel 1, S. 1–28
- [Stokes und Robinson 1966] STOKES, R. H. ; ROBINSON, R. A.: Interactions in aqueous nonelectrolyte solutions: I. Solute–solvent equilibria. In: *J. Phys. Chem.* 70 (1966), S. 2126–2130

- [Storonkin et al. 1967] STORONKIN, A. V. ; SHUL'TS, M. M. ; LAGUNOV, M. D. ; OKATOV, M. A.: Aqueous solutions of strong electrolytes. IV. Activity of hydrogen chloride in the hydrochlorid acid – sulphuric acid – water system and of sodium chloride in the sodium chloride – sodium sulphate – water system. In: *Russ. J. Phys. Chem.* 41 (1967), S. 541–543
- [Ståhlberg 1914] STÅHLBERG, A.: Bestimmung der Verdünnungswärme für NaNO_3 -Lösungen. In: *Ofvers. Finska Vetens. Soc. Forth., A* 57 (1914), S. N:o 17
- [Streeck 1934] STREECK, H.: Verdünnungswärmen von NH_4Cl , $\text{NH}_3(\text{CH}_3)\text{Cl}$, $\text{NH}_2(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$, $\text{NH}(\text{CH}_3)_3\text{Cl}$, $\text{N}(\text{CH}_3)_4\text{Cl}$ in Wasser bis zu großer Verdünnung, A: bei 25°C . In: *Z. Phys. Chem. (Leipzig), A* 169 (1934), S. 103–112
- [Tang und Davis 1978] TANG, I. N. ; DAVIS, J. G.: Aerosol growth studies – IV. Phase Transformation of mixed salt aerosols in a moist atmosphere. In: *J. Aerosol. Sci.* 9 (1978), S. 505–511
- [Tang und Munkelwitz 1977] TANG, I. N. ; MUNKELWITZ, H. R.: Aerosol growth studies – III. Ammonium bisulfate aerosols in a moist atmosphere. In: *J. Aerosol. Sci.* 8 (1977), S. 321–330
- [Tang und Munkelwitz 1981] TANG, I. N. ; MUNKELWITZ, H. R.: The relative importance of atmospheric sulfates and nitrates in visibility reduction. In: *Atmos. Environ.* 15 (1981), S. 2463–2471
- [Tang und Munkelwitz 1994] TANG, I. N. ; MUNKELWITZ, H. R.: Water activities, densities and refractive indices of aqueous sulfates and sodium nitrate droplets of atmospheric importance. In: *J. Geophys. Res.* 99 (1994), S. 18801–18808
- [Tartar et al. 1941] TARTAR, H. V. ; NEWSCHWANDER, W. W. ; NESS, A. T.: A Thermodynamic study of the system zinc sulfate – sulfuric acid at 25°C . In: *J. Am. Chem. Soc.* 63 (1941), S. 28–36
- [Thompson et al. 1974] THOMPSON, P. T. ; SMITH, D. E. ; WOOD, R. H.: Enthalpy of dilution of aqueous Na_2SO_4 and Li_2SO_4 . In: *J. Chem. Eng. Data* 19 (1974), S. 386–388
- [Thomsen 1883] THOMSEN, J.: *Thermochemische Untersuchungen. Band 3. Wässrige Lösungen und Hydratbildung.* Leipzig : Verlag von J.A. Barth, 1883

- [Timoshenko 1986] TIMOSHENKO, Yu. M.: The $\text{NaNO}_3\text{-KNO}_3\text{-NH}_4\text{NO}_3\text{-H}_2\text{O}$ system at 25 °C. In: *Russ. J. Inorg. Chem.* 31 (1986), S. 1843–1844
- [Tishchenko et al. 1992] TISHCHENKO, P. Y. ; BYCHKOV, A. S. ; HRABÉČZY-PÁLL, A. ; TÓTH, K. ; PUNGOR, E.: Activity coefficients for the system $\text{NaCl} + \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ at various temperatures. Application of Pitzer's equations. In: *J. Solution Chem.* 21 (1992), S. 261–274
- [Tomikawa und Kanno 1998] TOMIKAWA, K. ; KANNO, H.: Raman study of sulfuric acid at low temperatures. In: *J. Phys. Chem. A* 102 (1998), S. 6082–6088
- [Topping et al. 2005] TOPPING, D. O. ; MCFIGGANS, G. B. ; COE, H.: A curved multicomponent aerosol hygroscopicity model framework. In: *Atmos. Chem. Phys.* 5 (2005), S. 1205–1222
- [Trimble und Ebert 1933] TRIMBLE, H. M. ; EBERT, P. F.: The effect of ethylene glycol upon the activity of sulfuric acid in aqueous solutions. In: *J. Am. Chem. Soc.* 55 (1933), S. 958–968
- [Vanderzee et al. 1980] VANDERZEE, C. E. ; WAUGH, D. H. ; HAAS, N. C.: Enthalpies of dilution and relative apparent molar enthalpies of aqueous ammonium nitrate. The case of a weakly hydrolysed (dissociated) salt. In: *J. Chem. Thermodyn.* 12 (1980), S. 21–25
- [Vandoni 1944] VANDONI, R.: Mesures des tensions de vapeur de l'acide nitrique contenu dans ces mélanges en diverses proportions. In: *Mem. Serv. Chim. Etat* 31 (1944), S. 87–111
- [Voigt et al. 1990] VOIGT, W. ; DITTRICH, A. ; HAUGSDAL, B. ; GRJOTHEIM, K.: Thermodynamics of aqueous reciprocal salt systems. II. Isopiestic determination of the osmotic and activity coefficients in $\text{LiNO}_3\text{-NaBr-H}_2\text{O}$ and $\text{LiBr-NaNO}_3\text{-H}_2\text{O}$ at 100.3 °C. In: *Acta Chem. Scand.* 44 (1990), S. 12–17
- [Vosburgh und Craig 1929] VOSBURGH, W. C. ; CRAIG, D. N.: The lead dioxide – lead sulfate electrode. In: *J. Am. Chem. Soc.* 51 (1929), S. 2009–2019
- [Wagman et al. 1982] WAGMAN, D. D. ; EVANS, W. H. ; PARKER, V. B. ; SCHUMM, I. H. ; BAILEY, S. M. ; CHURNEY, K. L. ; NUTTALL, R. L.: The NBS tables of chemical thermodynamic properties. Selected values for inorganic and C_1 and C_2 organic substances in SI units. In: *J. Phys. Chem. Ref. Data* 11, Suppl. 2 (1982), S. 1–392

- [Wagner und Pruss 1993] WAGNER, W. ; PRUSS, A.: International equations for the saturation properties of ordinary water substance: Revised according to the international temperature scale of 1990. Addendum to *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 16, 893 (1987). In: *J. Phys. Chem. Ref. Data* 22 (1993), S. 783–787
- [Wagner und Pruss 2002] WAGNER, W. ; PRUSS, A.: The IAPWS formulation 1995 for the thermodynamic properties of ordinary water substance for general and scientific use. In: *J. Phys. Chem. Ref. Data* 31 (2002), S. 387–535
- [Wallace und Robinson 1941] WALLACE, W. E. ; ROBINSON, A. L.: Heats of dilution, relative molal heat contents and heat capacities of aqueous sodium sulfate solutions. In: *J. Am. Chem. Soc.* 63 (1941), S. 958–963
- [Wexler und Clegg 2002] WEXLER, A. S. ; CLEGG, S. L.: Atmospheric aerosol models for systems including the ions H^+ , NH_4^+ , Na^+ , SO_4^{2-} , NO_3^- , Cl^- , Br^- , and H_2O . In: *J. Geophys. Res.* 107 (2002), Nr. D14. <http://dx.doi.org/10.1029/2001JD000451>. – DOI 10.1029/2001JD000451
- [Wexler und Seinfeld 1991] WEXLER, A. S. ; SEINFELD, J. H.: Second-generation inorganic aerosol model. In: *Atmos. Environ. A, Gen. Top. (UK)* 25 (1991), S. 2731–2748
- [Williams und Golden 1993] WILLIAMS, L. R. ; GOLDEN, D. M.: Solubility of HCl in sulfuric acid at stratospheric temperatures. In: *Geophys. Res. Lett.* 20 (1993), S. 2227–2230
- [Wishaw und Stokes 1953] WISHAW, B. F. ; STOKES, R. H.: The osmotic and activity coefficients of aqueous solutions of ammonium chloride and ammonium nitrate at 25 °C. In: *Trans. Faraday Soc.* 49 (1953), S. 27–31
- [Wohl 1946] WOHL, K.: Thermodynamic evaluation of binary and ternary liquid systems. In: *Trans. Am. Inst. Chem. Eng.* 42 (1946), S. 215–249
- [Wohl 1953] WOHL, K.: Thermodynamic evaluation of binary and ternary liquid systems. In: *Chem. Eng. Prog.* 46 (1953), S. 218–219
- [Wood et al. 1975] WOOD, R. H. ; SMITH, D. E. ; CHEN, H. K. W.: Heats of mixing aqueous electrolytes. XII. The reciprocal salt pair Na^+ , Li^+ || Cl^- , SO_4^{2-} . In: *J. Phys. Chem.* 79 (1975), S. 1532–1535

- [Wu und Hamer 1980] WU, Y. C. ; HAMER, W. J.: Revised values of the osmotic coefficients and mean activity coefficients of sodium nitrate in water at 25 °C. In: *J. Phys. Chem. Ref. Data* 9 (1980), S. 513–518
- [Wu et al. 1968] WU, Y. C. ; RUSH, R. M. ; SCATCHARD, G.: Osmotic and activity coefficients for binary mixtures of sodium chloride, sodium sulfate, magnesium sulfate, and magnesium chloride in water at 25 °. I. Isopiestic measurements on the four systems with common ions. In: *J. Phys. Chem.* 72 (1968), S. 4048–4053
- [Wu und Young 1980] WU, Y. C. ; YOUNG, T. F.: Enthalpies of dilution of aqueous electrolytes: Sulfuric acid, hydrochloric acid, and lithium chloride. In: *J. Res. Natl. Bur. Stand. (US)* 80 (1980), S. 11–17
- [Yao et al. 1999] YAO, Y. ; MASSUCCI, M. ; BRIMBLECOMBE, P.: Equilibrium water partial pressures and salt solubilities in aqueous NH_4HSO_4 to low temperatures. In: *J. Phys. Chem. A* 103 (1999), S. 3678–3686
- [Yoon et al. 2007] YOON, Y. J. ; CEBURNIS, D. ; CAVALLI, F. ; JOURDAN, O. ; PUTAUD, J. P. ; FACCINI, M. C. ; DECESARI, S. ; FUZZI, S. ; SELLEGRI, K. ; JENNINGS, S. G. ; O'DOWD, C. D. O.: Seasonal characteristics of the physicochemical properties of north atlantic marine atmospheric aerosols. In: *J. Geophys. Res.* 112 (2007), Nr. D04206. <http://dx.doi.org/10.1029/2005JD007044>. – DOI 10.1029/2005JD007044
- [Young 1933] YOUNG, T. F.: The complete calculation of activity coefficients from freezing point data. In: *Chem. Rev.* 13 (1933), S. 103–110
- [Young et al. 1959] YOUNG, T. F. ; MARANVILLE, L. F. ; SMITH, H. M.: Structure of Electrolyte Solutions. In: HAMER, W. J. (Hrsg.): *Raman spectral investigations of ionic equilibria in solutions of strong electrolytes*. New York, NY : Wiley, 1959, S. 35–63
- [Yu et al. 2006] YU, H. ; KAUFMAN, Y. J. ; CHIN, M. ; FEINGOLD, G. ; REMER, L. A. ; ANDERSON, T. L. ; BALKANSKI, Y. ; BELLOUIN, N. ; BOUCHER, O. ; CHRISTOPHER, S. ; DECOLA, P. ; KAHN, R. ; KOCH, D. ; LOEB, N. ; REDDY, M. S. ; SCHULZ, M. ; TAKEMURA, T. ; ZHOU, M.: A review of measurement-based assessments of the aerosol direct radiative effect and forcing. In: *Atmos. Chem. Phys.* 6 (2006), S. 613–666
- [Zaveri et al. 2005] ZAVERI, R. A. ; EASTER, R. C. ; PETERS, L. K.: A computationally efficient multicomponent equilibrium

- solver for aerosols (MESA). In: *J. Geophys. Res.* 110 (2005), Nr. D24203. <http://dx.doi.org/10.1029/2004JD005618>. – DOI 10.1029/2004JD005618
- [Zdanovskii 1936] ZDANOVSKII, A. B.: In: *Trudy Solyanoi Laboratrii Akad. Nauk SSSR* (1936), Nr. 6
- [Zelevnik 1991] ZELEVNIK, F. J.: Thermodynamic properties of the aqueous sulfuric acid system to 350 K. In: *J. Phys. Chem. Ref. Data* 20 (1991), S. 1157–1200
- [Zhang et al. 1998] ZHANG, L. ; GUI, Q. ; LU, X. ; WANG, Y. ; SHI, J.: Measurement of solid–liquid equilibria by a flow–cloud–point method. In: *J. Chem. Eng. Data* 43 (1998), S. 32–37
- [Zhang et al. 1993a] ZHANG, R. ; WOOLDRIDGE, P. J. ; ABBATT, J. P. D. ; MOLINA, M. J.: Physical chemistry of the H₂SO₄/H₂O binary system at low temperatures: Stratospheric implications. In: *J. Phys. Chem.* 97 (1993), S. 7351–7358
- [Zhang et al. 1993b] ZHANG, R. ; WOOLDRIDGE, P. J. ; MOLINA, M. J.: Vapor pressure measurements for the H₂SO₄/HNO₃/H₂O and H₂SO₄/HCl/H₂O systems: Incorporation of stratospheric acids into background sulfate aerosols. In: *J. Phys. Chem.* 97 (1993), S. 8541–8548
- [Zhavlev et al. 1963] ZHRAVLEV, E. F. ; SHEVELEVA, A. D. ; BOGDANOVSKAYA, R. L. ; KUDRYASHOV, S. E. ; SHCHUROV, V. A.: РАСТВОРИМОСТЬ В ТРОЙНЫХ ВОДНО–СОЛЕВЫХ СИСТЕМАХ, СОДЕРЖАЩИХ НИТРАТ ЦЕРИЯ И НИТРАТ ЩЕЛОЧНОГО МЕТАЛЛА. In: *Zh. Neorg. Khim.* 8 (1963), S. 1955–1963

Danksagung

Mein besonderer Dank gilt zuallererst meiner Frau Heike, die während der Entstehung dieser Arbeit viel Geduld aufbrachte, und unseren beiden Söhnen Arne und Milan, die währenddessen oftmals nicht die ihnen gebührende Aufmerksamkeit erhielten.

Herrn Prof. Dr. A. Ebel danke ich für seine Betreuung und besonders für die Freiheiten, die er mir bei der Auswahl des Themas und der Erstellung dieser Dissertation gewährt hat. Herrn Prof. Dr. A. Wahner bin ich für die spontane Übernahme des Koreferats zu Dank verpflichtet.

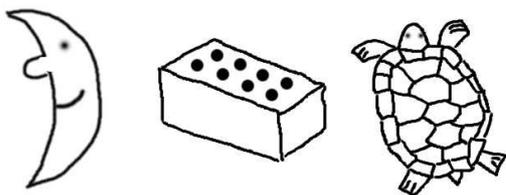
PD Dr. H. Elbern hat mir parallel zu meiner Arbeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter am Rheinischen Institut für Umweltforschung Freiräume gewährt, ohne die die Entstehung dieser Dissertation nicht möglich gewesen wäre. Dafür herzlichen Dank.

Meinen Kollegen Michael Memmesheimer, Lars Nieradzik, Achim Strunk, Jörg Schwinger und Kolleginnen Nadine Goris und Ketevan Kasradze danke ich für das gute Betriebsklima während meiner Arbeitszeit beim RIU. Georg Piekorz hat mich in technischen Belangen sehr unterstützt.

Ein spezieller Dank richtet sich an meinen ehemaligen Kollegen Hans Jörgen Bock, der mich wieder an den Laufsport herangeführt und mir damit eine nicht zu unterschätzende Möglichkeit zur Entspannung eröffnet hat.

Meine Eltern Inge und Hermann Friese haben durch die Unterstützung meines Diplomstudiums eine Grundlage zur Entstehung dieser Arbeit gelegt.

Die Entwickler des Programms *gnuplot* haben die bequeme und schnelle Erstellung der vielen verschiedenartigen Abbildungen in dieser Arbeit ermöglicht.



Erklärung

Ich versichere, daß ich die von mir vorgelegte Dissertation selbständig angefertigt, die benutzten Quellen und Hilfsmittel vollständig angegeben und die Stellen der Arbeit – einschließlich Tabellen, Karten und Abbildungen –, die anderen Werken im Wortlaut oder dem Sinn nach entnommen sind, in jedem Einzelfall als Entlehnung kenntlich gemacht habe; daß diese Dissertation noch keiner anderen Fakultät oder Universität zur Prüfung vorgelegen hat; daß sie abgesehen von unten angegebenen Teilpublikationen noch nicht veröffentlicht worden ist sowie, daß ich eine solche Veröffentlichung vor Abschluß des Promotionsverfahrens nicht vornehmen werde. Die Bestimmungen der Promotionsordnung sind mir bekannt. Die von mir vorgelegte Dissertation ist von Prof. Dr. A. Ebel betreut worden.

