

Inhalt

1 **Einleitung..... 1**

2 **Die experimentelle Bestimmung des pH-Wertes und der
Wasserstoffionenkonzentration in salinaren Lösungen 3**

2.1 Einleitung und Problemstellung 3

2.2 Vorgehensweise..... 4

2.3 Beschreibung des Messverfahrens 5

2.4 Unterschiede bei Verwendung verschiedener pH-Elektroden..... 8

2.5 Messergebnisse 13

2.5.1 Binäre chloridische Systeme 13

2.5.2 Binäre sulfatische Systeme 13

2.5.3 Ternäre Systeme mit Chlorid..... 15

2.5.4 Ternäre Systeme mit Sulfat..... 16

2.5.5 Höhere Systeme (IP-Lösungen) 17

2.6 Modellentwicklung..... 17

2.6.1 Parameterentwicklung und Modellierung binärer Systeme 26

2.6.2 Modellierung des ΔpH in ternären Systemen..... 29

2.6.3 Modellierung des ΔpH in IP-Lösungen 35

3 **Die analytische Bestimmung des Redoxpotentials in salinaren
Lösungen..... 37**

3.1 Einleitung und Problemstellung 37

3.2 Das Redoxpotential wässriger Lösungen 37

3.3 Empirisches Modell 39

3.4 Entwicklung der potentiometrischen Methode zur Bestimmung von
 Rx_0 42

3.4.1 Zielsetzung und Vorgehensweise..... 42

3.4.2 Bestimmung des Redoxpotentials in salinaren Lösungen mit Hilfe von
 Titrationsversuchen..... 43

3.5 Messwertkorrektur für Redoxpotentiale in salinaren Lösungen..... 75

3.6 Entwicklung der spektrophotometrischen Methode zur Bestimmung
 von Rx_0 78

3.6.1 Einleitung 78

3.6.2 Ergebnisse mit dem Zweistrahl-spektrometer..... 79

3.6.3	Versuchsdurchführung am UV-Kapillarspektrometer am Beispiel der Phenanthrolin-Methode	84
3.6.4	Probleme mit dem UV-Kapillarspektrometer.....	87
3.6.5	Diskussion.....	92
4	Die Speziation des Eisens in sauren und basischen Lösungen	97
4.1	Übersicht.....	97
4.2	SIT-Parameter	97
4.3	Fe(II)-Hydroxokomplexe	99
4.4	Fe(II)-Carbonatkomplexe	101
4.5	Fe(III)-Hydroxokomplexe.....	102
4.5.1	Chlorohydroxo-Komplexe	111
4.5.1	Hydroxo-Sulfato-Komplexe	112
4.6	Fe(III)-Carbonato-Komplexe.....	113
5	Die Löslichkeit eisenhaltiger Phasen	115
5.1	Fe(II)-Oxide und Hydroxide	115
5.2	FeCO ₃ (Siderit).....	118
5.3	Basische Eisen(II)chloride, Eisen(II)carbonate und Eisen(II)sulfate.....	119
5.4	Fe(III)-Oxide und Hydroxide	121
5.4.1	Übersicht.....	121
5.4.2	Ferrihydrit und Eisen(III)hydroxid	125
5.4.3	Goethit – „α-FeOOH“	128
5.4.4	Akaganéit – „β-FeOOH“	130
5.4.5	Lepidocrocit – „γ-FeOOH“.....	130
5.4.6	δ-FeOOH und Feroxyhyte (δ'-FeOOH)	132
5.4.7	Eisen(III)oxide - Fe ₂ O ₃	132
5.4.8	Ferrate(III).....	134
5.5	Basische Fe(III)-Chloride und Akaganéit	135
5.6	Basische Sulfate	137
5.6.1	Übersicht.....	137
5.6.2	Schwertmannit	139
5.6.3	Jarosite	140
5.6.4	Copiapite.....	144
5.6.5	Weitere basische Sulfate.....	145

5.7 Gemischte Fe(II)-Fe(III)-Verbindungen..... 146

5.7.1 Magnetit Fe₃O₄..... 146

5.7.2 Green Rust und andere Fe^{II}/Fe^{III}-oxoverbindungen 147

6 Zusammenfassung und Ausblick 153

Literatur 157

Abbildungsverzeichnis 179

Tabellenverzeichnis 183

Abkürzungen 195

A Anhang 197

A.1 Datenzusammenstellung zur experimentellen Bestimmung des pH-Wertes und der H⁺-Konzentration..... 197

A.2 Datenzusammenstellung der beobachteten Redoxpotentiale aus den Titrationsversuchen..... 237