

Inhalt

1 **Einleitung**1

2 **Experimentelle Methoden**3

2.1 Isopiestic Untersuchung wässriger Lösungen3

2.2 Löslichkeitsversuche.....6

2.3 Spektroskopische Untersuchung der Speziation von Hg(II) in chloridischen
Lösungen.....7

3 **Thermodynamisches Modell für Chromat**.....9

3.1 Das System $\text{H}_2\text{CrO}_4\text{-H}_2\text{O}$ 9

3.2 Das System $\text{Na}_2\text{CrO}_4\text{-H}_2\text{O}$ 11

3.3 Das System $\text{K}_2\text{CrO}_4\text{-H}_2\text{O}$ 14

3.4 Das System $\text{MgCrO}_4\text{-H}_2\text{O}$ 15

3.5 Das System $\text{CaCrO}_4\text{-H}_2\text{O}$ 16

3.6 Das System $\text{Na}_2\text{CrO}_4\text{-K}_2\text{CrO}_4\text{-H}_2\text{O}$ 19

3.7 Das System $\text{Na}_2\text{CrO}_4\text{-MgCrO}_4\text{-H}_2\text{O}$ 20

3.8 Das System $\text{Na}_2\text{CrO}_4\text{-CaCrO}_4\text{-H}_2\text{O}$21

3.9 Das System $\text{Na}_2\text{CrO}_4\text{-NaCl-H}_2\text{O}$ 22

3.10 Das System $\text{Na}_2\text{CrO}_4\text{-Na}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$23

3.11 Das System $\text{K}_2\text{CrO}_4\text{-MgCrO}_4\text{-H}_2\text{O}$ 24

3.12 Das System $\text{K}_2\text{CrO}_4\text{-CaCrO}_4\text{-H}_2\text{O}$25

3.13 Das System $\text{K}_2\text{CrO}_4\text{-KCl-H}_2\text{O}$ 26

3.14 Das System $\text{K}_2\text{CrO}_4\text{-K}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ 27

3.15 Das System $\text{MgCrO}_4\text{-CaCrO}_4\text{-H}_2\text{O}$ 28

3.16 Das System $\text{MgCrO}_4\text{-MgSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ 29

3.17 Das System $\text{CaCrO}_4\text{-CaCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ 30

3.18 Übersicht31

4 **Thermodynamisches Modell für Dichromate**.....33

4.1 Das System $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7\text{-H}_2\text{O}$ 33

4.2 Das System $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7\text{-H}_2\text{O}$35

4.3 Das System $\text{MgCr}_2\text{O}_7\text{-H}_2\text{O}$37

4.4 Das System $\text{CaCr}_2\text{O}_7\text{-H}_2\text{O}$ 39

4.5 Das System $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7\text{-K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7\text{-H}_2\text{O}$ 39

4.6	Das System $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7\text{-MgCr}_2\text{O}_7\text{-H}_2\text{O}$	39
4.7	Das System $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7\text{-NaCl-H}_2\text{O}$	41
4.8	Das System $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7\text{-Na}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$	42
4.9	Das System $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7\text{-KCl-H}_2\text{O}$	43
4.10	Das System $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7\text{-K}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$	44
4.11	Das System $\text{MgCr}_2\text{O}_7\text{-MgCl}_2\text{-H}_2\text{O}$	44
4.12	Das System $\text{MgCr}_2\text{O}_7\text{-MgSO}_4\text{-H}_2\text{O}$	45
4.13	Das System $\text{CaCr}_2\text{O}_7\text{-K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7\text{-H}_2\text{O}$	46
4.14	Das System $\text{CaCr}_2\text{O}_7\text{-CaCl}_2\text{-H}_2\text{O}$	47
4.15	Übersicht	48
5	Thermodynamisches Modell für Mangan(II)	51
5.1	Das System $\text{MnCl}_2\text{-H}_2\text{O}$	51
5.2	Das System $\text{MnSO}_4\text{-H}_2\text{O}$	53
5.3	Das System $\text{MnCl}_2\text{-NaCl-H}_2\text{O}$	56
5.4	Das System $\text{MnCl}_2\text{-KCl-H}_2\text{O}$	58
5.5	Das System $\text{MnCl}_2\text{-MgCl}_2\text{-H}_2\text{O}$	60
5.6	Das System $\text{MnCl}_2\text{-CaCl}_2\text{-H}_2\text{O}$	61
5.7	Das System $\text{MnSO}_4\text{-Na}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$	62
5.8	Das System $\text{MnSO}_4\text{-K}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$	64
5.9	Das System $\text{MnSO}_4\text{-MgSO}_4\text{-H}_2\text{O}$	67
5.10	Das System $\text{MnSO}_4\text{-CaSO}_4\text{-H}_2\text{O}$	68
5.11	Das System $\text{MnSO}_4\text{-MnCl}_2\text{-H}_2\text{O}$	70
5.12	Übersicht	71
6	Thermodynamisches Modell für Kobalt	73
6.1	Das binäre System $\text{CoCl}_2\text{-H}_2\text{O}$	73
6.2	Das binäre System $\text{CoSO}_4\text{-H}_2\text{O}$	76
6.3	Das System $\text{CoCl}_2\text{-NaCl-H}_2\text{O}$	78
6.4	Das System $\text{CoCl}_2\text{-KCl-H}_2\text{O}$	80
6.5	Das System $\text{CoCl}_2\text{-MgCl}_2\text{-H}_2\text{O}$	81
6.6	Das System $\text{CoCl}_2\text{-CaCl}_2\text{-H}_2\text{O}$	83
6.7	Das System $\text{CoSO}_4\text{-Na}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$	84
6.8	Das System $\text{CoSO}_4\text{-K}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$	86
6.9	Das System $\text{CoSO}_4\text{-MgSO}_4\text{-H}_2\text{O}$	87
6.10	Das System $\text{CoSO}_4\text{-CaSO}_4\text{-H}_2\text{O}$	89

6.11	Das System $\text{CoSO}_4\text{-CoCl}_2\text{-H}_2\text{O}$	90
6.12	Übersicht	91
7	Thermodynamisches Modell für Nickel.....	93
7.1	Das System $\text{NiCl}_2\text{-H}_2\text{O}$	93
7.2	Das System $\text{NiSO}_4\text{-H}_2\text{O}$	95
7.3	Das System $\text{NiCl}_2\text{-NaCl-H}_2\text{O}$	99
7.4	Das System $\text{NiCl}_2\text{-KCl-H}_2\text{O}$	100
7.5	Das System $\text{NiCl}_2\text{-MgCl}_2\text{-H}_2\text{O}$	101
7.6	Das System $\text{NiCl}_2\text{-CaCl}_2\text{-H}_2\text{O}$	102
7.7	Das System $\text{NiSO}_4\text{-Na}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$	102
7.8	Das System $\text{NiSO}_4\text{-K}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$	103
7.9	Das System $\text{NiSO}_4\text{-MgSO}_4\text{-H}_2\text{O}$	105
7.10	Das System $\text{NiSO}_4\text{-CaSO}_4\text{-H}_2\text{O}$	106
7.11	Das System $\text{NiSO}_4\text{-NiCl}_2\text{-H}_2\text{O}$	107
7.12	Übersicht	108
8	Thermodynamisches Modell für Kupfer (I)	111
8.1	Einleitung.....	111
8.2	Darstellung des Modells.....	111
8.3	Das System $\text{NaCl-CuCl-H}_2\text{O}$	112
8.4	Das System $\text{KCl-CuCl-H}_2\text{O}$	114
8.5	Das System $\text{MgCl}_2\text{-CuCl-H}_2\text{O}$	115
9	Thermodynamisches Modell für Kupfer (II)	117
9.1	Das System $\text{CuCl}_2\text{-H}_2\text{O}$	117
9.2	Das System $\text{CuSO}_4\text{-H}_2\text{O}$	119
9.3	Das System $\text{CuCl}_2\text{-NaCl-H}_2\text{O}$	122
9.4	Das System $\text{CuCl}_2\text{-KCl-H}_2\text{O}$	123
9.5	Das System $\text{CuCl}_2\text{-MgCl}_2\text{-H}_2\text{O}$	124
9.6	Das System $\text{CuCl}_2\text{-CaCl}_2\text{-H}_2\text{O}$	126
9.7	Das System $\text{CuSO}_4\text{-Na}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$	127
9.8	Das System $\text{CuSO}_4\text{-K}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$	128
9.9	Das System $\text{CuSO}_4\text{-MgSO}_4\text{-H}_2\text{O}$	129
9.10	Das System $\text{CuSO}_4\text{-CaSO}_4\text{-H}_2\text{O}$	130
9.11	Das System $\text{CuSO}_4\text{-CuCl}_2\text{-H}_2\text{O}$	131

9.12	Übersicht	132
10	Thermodynamisches Modell für Quecksilber(0) und Quecksilber(I).....	135
10.1	Oxidationsgleichgewicht von Quecksilber in wässrigen Lösungen	135
10.2	Löslichkeit von Hg(0) in Wasser und Salzlösungen.....	136
10.3	Hg(I)-Komplexe	139
10.4	Feste Hg(I)-Verbindungen	142
11	Thermodynamisches Modell für Quecksilber (II).....	147
11.1	Kritische Datenauswertung von Powell et al. (2005)	147
11.2	Weitere Komplexe und Feststoffe	148
11.3	Komplexbildung von Hg(II) in Lösungen hoher Chloridgehalte.....	150
11.4	Das System Hg(II)-Na-Cl-H ₂ O	154
11.5	Das System Hg(II)-K-Cl-H ₂ O.....	158
11.6	Das System Hg(II)-Mg-Cl-H ₂ O	159
11.7	Das System Hg(II)-Ca-Cl-H ₂ O	160
12	Thermodynamisches Modell für Arsenat.....	163
12.1	Das System H ₃ AsO ₄ -H ₂ O.....	163
12.2	Das System Na ₃ AsO ₄ -H ₂ O.....	163
12.3	Das System Na ₂ HAsO ₄ -H ₂ O	164
12.4	Das System NaH ₂ AsO ₄ -H ₂ O	166
12.5	Das System K ₃ AsO ₄ -H ₂ O.....	168
12.6	Das System K-H _x AsO ₄ -H ₂ O (x=0-2).....	169
12.7	Das System Mg-H _x AsO ₄ -H ₂ O (x=0-2)	172
12.8	Das System Ca-H _x AsO ₄ -H ₂ O (x = 0 – 2)	173
12.9	Das System Na-H _x AsO ₄ -Cl-H ₂ O (x=0-2)	176
12.10	Das System Na-H _x AsO ₄ -SO ₄ -H ₂ O (x=0-2)	179
12.11	Das System K-H _x AsO ₄ -Cl-H ₂ O (x=0-2)	181
12.12	Das System Ca-Na-AsO ₄ -H ₂ O	183
12.13	Das System Ca-K-AsO ₄ -H ₂ O	183
12.14	Übersicht	184
13	Zusammenfassung und Ausblick.....	187
	Literatur.....	191
	Anhang	227

A	Ergebnisse der experimentellen Messungen	227
A.1	Messungen an Systemen mit Arsenat.....	227
A.2	Isopiestic Untersuchung von Systemen mit Mangan(II).....	235
A.3	Isopiestic Untersuchungen zu Systemen mit Hg(II)	238
A.4	Isopiestic Untersuchungen an Systemen mit Cu(II).....	247
A.5	Löslichkeitsversuche in Systemen mit Gips	250
A.6	Löslichkeitsversuche in den Systemen mit Quecksilber(II)chlorid	252
A.7	Löslichkeitsversuche in den Systemen mit Kupfer(I)chlorid.....	253
B	Faktoranalytische Trennung überlagerter Spektren	255
B.1	Einleitung.....	255
B.2	Mathematische Behandlung spektrometrischer Messungen	256
B.3	Bestimmung der Anzahl der spektroskopisch aktiven Spezies.....	257
B.4	Transformation der abstrakten Eigenvektoren in physikalisch sinnvolle Spektrenvektoren: Evolving Factor Analysis (EFA).....	261
	Abbildungsverzeichnis.....	269
	Tabellenverzeichnis.....	275